

***Sicherheitselemente zur Beseitigung von
Wasserstoff aus inertisierten Containments
von Siedewasserreaktoren***

Moritz Voswinckel

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3919

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-3919

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2001)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

In Leichtwasserreaktoren können bei einem schweren Störfall mit Kernschmelze aufgrund einer Zirkoniumreaktion mit Wasserdampf und weiterer Metallkorrosion große Wasserstoffmengen freigesetzt werden. Wie eine Sicherheitsstudie der Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) an Siedewasserreaktoren sowie Studien für neue Siedewasserreaktorkonzepte zeigen, führt dies zu einem Druckanstieg im Sicherheitsbehälter. Dieser macht eine Druckentlastung notwendig.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden Experimente zur Beseitigung des Wasserstoffs aus dem Sicherheitsbehälter unter Wahrung seiner vollen Integrität durchgeführt. Die Machbarkeit mittels vorab in einer Literaturstudie gefundenen Möglichkeiten, Oxidation mit Mangandioxid und Abtrennung mittels Metallmembranen, wurde nachgewiesen.

Hierbei erwies sich die Oxidationsreaktion als schnell, aber nicht gefährlich. Ihr Nachteil besteht allerdings in der großen Menge benötigten Oxidationsmittels. Die Wasserstoffabtrennung mit Metallmembranen erfolgt zwar langsamer, ist aber nicht auf eine bestimmte Abbaumenge begrenzt. Die Membranen bieten ein größeres Potential, insbesondere wenn ihre Permeabilität erhöht wird. Nachteilig ist allerdings die für den Stofftransport notwendige Wasserstoffdruckdifferenz.

Abstract

In Light-Water-Reactors a zirconium-steam reaction and additional metal corrosion during heavy accidents with core meltdown can result in massive hydrogen release. According to a safety study conducted by GRS on existing Boiling-Water-Reactors (BWR) and studies on future designs for BWR, this may cause a pressure built-up in the containment. As a consequence depressurisation of the containment atmosphere is required.

Experiments were conducted basing on these studies to remove hydrogen from the containment with regard to maintaining its integrity. In a literature study conducted before oxidation of hydrogen with manganese dioxide and separation by means of metal membranes were found as methods with highest potential. Their feasibility in varying accident environments was shown.

The oxidation reaction proved to be fast without additional hazards. However, the high amount of oxidant needed is disadvantageous. The hydrogen removal by means of metal membranes is slower than in case of the oxidation reaction, but there is no limitation of a fixed amount of hydrogen. Their potential for an application in reactor containments is higher especially if the permeability of the membranes can be augmented. Harmful, however, is the hydrogen pressure difference needed for matter transport.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Störfallszenarien	5
2.1. Simulierte Störfälle in Siedewasserreaktoren der Baureihe 1972 ohne Wasserstoffbeseitigung	5
2.1.1. Aufbau des Reaktors	5
2.1.2. Beschreibung der simulierten Störfallabläufe	7
2.1.3. Schlußfolgerungen für die Wasserstoffbeseitigung aus Reaktoren der Baureihe 1972	12
2.2. Störfälle bei neuen Anlagen am Beispiel des Konzepts für den SWR 1000	13
2.2.1. Beschreibung des Konzepts des zukünftigen Reaktors SWR 1000	15
2.2.2. Beschreibung des Störfallverlaufs mit den schwerwiegendsten anzunehmenden Folgen	16
2.2.3. Schlußfolgerungen für die Wasserstoffbeseitigung aus einem Reaktor des Typs SWR 1000	17
3. Stand der Technik	19
3.1. Oxidationsmittel	21
3.2. Membrantrennverfahren	23
3.3. Absorptionsmittel	27
4. Auswahl der Probenmaterialien und theoretische Grundlagen	29
4.1. Oxidationsmittel	29
4.1.1. Auswahl des Probenmaterials	29
4.1.2. Die Reaktion von Mangandioxid mit Wasserstoff; Effekte beim Stofftransport und der Reaktion	29
4.2. Membrantrennverfahren	37
4.2.1. Auswahl der Membranen	37
4.2.2. Modell der Abtrennung mittels Membran	39
5. Versuchsbeschreibung	43
5.1. Prüfstand	43
5.1.1. Sicherheit	43
5.1.2. Meßtechnik	44
5.2. Inbetriebnahme des Prüfstandes	46
5.3. Versuche mit Mangandioxid	46
5.3.1. Versuchsaufbau für Versuche im Druckbehälter	46

5.3.2. Herstellung des Probenmaterials	47
5.3.3. Versuchsplan	48
5.3.4. Versuchsdurchführung	51
5.3.5. Versuche zur Bestimmung der Reaktionskinetik	53
5.4. Versuche mit Membranmodulen	54
5.4.1. Versuchsanordnung der Membranversuche	54
5.4.2. Versuchsplan für Membranversuche	55
6. Versuchsergebnisse	57
6.1. Versuche mit Mangandioxid	57
6.1.1. Kinetikmessung im Rohrreaktor	57
6.1.2. Versuche im Druckbehälter	60
6.2. Versuche mit einer Membran	70
7. Modellrechnung der Reaktion von Mangandioxid	75
7.1. Das Modell	75
7.1.1. Stoffwerte	77
7.1.2. Reaktionskinetik	80
7.1.3. Kondensation und Verdampfung	83
7.2. Ergebnisse der Rechnung	85
8. Schlußfolgerungen für den Einsatz im Reaktor	95
8.1. Oxidation mit Mangandioxid	95
8.2. Abtrennung mit einer Metallmembran	96
8.3. Fazit	97
9. Zusammenfassung	99
Literaturverzeichnis	103
Nomenklatur	109
Anhang	
A. Meßwerte der Versuche mit Mangandioxid mit 1 % Katalysator	113
B. Vergleich der Meßwerte der Versuche mit Mangandioxid mit 1 %, 5 % und 10 % Katalysatorgehalt	123

1 Einleitung

Nach „westlichen Standards“ ausgerüstete Kernkraftwerke besitzen heute einen sehr hohen Sicherheitsstandard. Die Wahrscheinlichkeit für einen Störfall, der zur Kernschmelze führt, liegt bei den in Deutschland betriebenen Siedewasserkraftwerken im Bereich 10^{-6} p. a. Solche Eintrittswahrscheinlichkeiten werden durch probabilistische Betrachtungen von Ereignisabläufen und deren Verknüpfung mit den Versagenswahrscheinlichkeiten der verschiedenen technischen Einrichtungen ermittelt. Doch was bedeutet diese Zahl in Anbetracht der katastrophalen Auswirkungen eines Unfalls, bei dem große Mengen radioaktiver Substanzen freigesetzt werden? Spätestens seit den Unfällen in Three Mile Island und Tschernobyl, die auf technisches und menschliches Versagen zurückzuführen sind, ist deutlich geworden, daß auch „vernachlässigbare“ Sicherheitsrisiken bei falscher Einschätzung der Situation durch das Bedienungspersonal zu Unfällen führen können, die bei der Auslegung niemand für möglich gehalten hat. Die Unzufriedenheit mit der Atomwirtschaft, die sich nach diesen Ereignissen in der Öffentlichkeit verbreitet hat, war nicht mehr mit Hinweisen auf die besseren Sicherheitsstandards hierzulande einzudämmen. Waren die Erbauer der verunglückten Reaktoren nicht auch davon ausgegangen, daß ihre Anlagen sicher seien?

Die Atomindustrie hat auf diese Vorfälle mit dem Bestreben, die Sicherheitstechnik unabhängiger vom Menschen und von versagensanfälligen, komplexen technischen Einrichtungen zu machen, reagiert. Dies spiegelt sich in der Entwicklung zahlreicher „passiv“ wirkender Komponenten wider, die möglichst einfach aufgebaut sind und deren Funktion durch auftretende physikalische Kräfte erzwungen wird. Mit diesen Einrichtungen werden die Folgen eines Störfalls, wie z. B. ein Dampfleitungsbruch, auf die Anlage, insbesondere den Sicherheitsbehälter (Containment), begrenzt.

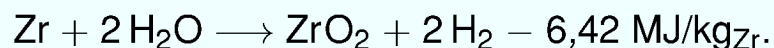
Diese Begrenzung von Störfallfolgen auf die Anlage wurde am 6. April 1998 als Änderung in das Atomgesetz [AtG-59] eingebracht und in § 7, Absatz 2a vom Gesetzgeber folgendermaßen formuliert:

„Bei Anlagen zur Spaltung von Kernbrennstoffen, die der Erzeugung von Elektrizität dienen, gilt Absatz 2 Nr. 3 mit der Maßgabe, daß zur weiteren Vorsorge gegen Risiken für die Allgemeinheit die Genehmigung nur erteilt werden darf, wenn auf Grund der Beschaffenheit und des Betriebs der Anlage auch Ereignisse, deren Eintritt durch die zu treffende Vorsorge gegen Schäden praktisch ausgeschlossen ist, einschneidende Maßnahmen zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlen außerhalb des abgeschlossenen Geländes der Anlage nicht erforderlich machen würden; die bei der Auslegung der Anlage zugrunde zu legen-

den Ereignisse sind in Leitlinien näher zu bestimmen, die das für die kerntechnische Sicherheit und den Strahlenschutz zuständige Bundesministerium nach Anhörung der zuständigen obersten Landesbehörden im Bundesanzeiger veröffentlicht. Satz 1 gilt nicht für die Errichtung und den Betrieb von Anlagen, für die bis zum 31. Dezember 1993 eine Genehmigung oder Teilgenehmigung erteilt worden ist, sowie für wesentliche Veränderungen dieser Anlagen oder ihres Betriebes.“

Ein Folgeproblem schwerer Störfälle, bei denen es zur Überhitzung des Kerns kommt, ist die Freisetzung großer Mengen Wasserstoffs. Dieses Problem war schon früh bekannt, wurde aber erst nach dem Unfall des Reaktors Three Miles Island erschöpfend analysiert und diskutiert. Die dort erfolgte Deflagration von Wasserstoff im Containment machte sich allerdings nur mit einer Druckspitze von 1,9 bar bemerkbar und hatte keine weiteren Folgen. Problematisch war vielmehr eine Unterbrechung der Kühlung infolge von Wasserstoff im Primärkreislauf. Eine während des Störfalls auftretende Befürchtung, eine Wasserstoffexplosion könne den Reaktordruckbehälter zerstören, war unbegründet [GOS-79]. In Tschernobyl hingegen entstand bei einer überkritischen nuklearen Reaktion, die den Störfall verursachte, und der anschließenden Korrosion des Moderatorgraphits so viel Wasserstoff, daß nach dessen Explosion der brennende Reaktor unter freiem Himmel stand. Hierzu muß angemerkt werden, daß das Containment von Three Mile Island gegen Flugzeugabsturz und Erdbeben ausgelegt war, während der Reaktor in Tschernobyl in einer Halle stand.

Die Wasserstofffreisetzung bei einem Kühlmittelverluststörfall in einem Leichtwasserreaktor ist in erster Linie eine Folge der Reaktion von Metallen, insbesondere des für die Kerneinbauten verwendeten Zirkoniums, mit Wasserdampf. Dabei überwindet die Oxidationsneigung des Metalls die Bindungskräfte des Wassers. Bei Zirkonium ist diese Reaktion ab einer Temperatur von etwa 800 °C zu beobachten. Sie verläuft nach der Formel



Das bedeutet, daß pro umgesetzten kg Zirkonium 44,2 g Wasserstoff entstehen. Hinzu kommt die beträchtliche Reaktionsenergie. Ein weiterer, aber weitaus geringerer Teil des Wasserstoffs entsteht durch Radiolyse. Bei den hohen Temperaturen, die bei einer überkritischen nuklearen Reaktion auftreten, kann Wasser auch thermisch zersetzt werden, wie es in Tschernobyl zum Teil geschehen ist.

Darüber, welche Vorsorge gegen das Wasserstoffproblem getroffen werden kann, wird seit über zehn Jahren diskutiert [RSK-98]. Bei Druckwasserreaktoren, bei denen das Gasvolumen des Containments aufgrund der zwei Wasserkreisläufe und der dafür notwendigen Wärmetauscher mit etwa 70.000 m³ sehr groß ist, wurde darüber diskutiert,

ob es sinnvoller sei, den Wasserstoff schon bei niedrigen Konzentrationen gezielt zu entzünden oder ihn mittels katalytisch wirkender Rekombinatoren ohne Entflammung wieder in Wasser zu verwandeln. Siedewasserreaktoren haben nur einen Wasserkreislauf, der auch aus der Sicherheitsumschließung heraus in das Maschinenhaus geführt werden muß. Daher lassen sich hier Containmentgrößen mit einem Gasvolumen von etwa 12.000 m³ realisieren. Bei diesem geringen Volumen würde der bei einer Kernschmelze entstehende Wasserstoff sehr schnell die als Explosionsgrenze angesehene Konzentration von 10 % überschreiten. Daher wurde bei diesen Reaktoren als Sofortmaßnahme eine Inertisierung des Sicherheitsbehälters mit Stickstoff durchgeführt. Damit ist zwar die unmittelbare Gefahr der Containmentzerstörung durch eine Wasserstoffexplosion gebannt, die freigesetzten Gasmengen führen aber dennoch zu einem beträchtlichen Druckanstieg. Aufgrund dessen kann es notwendig werden, das Containment zu entlüften, um die Dichtigkeit der Sicherheitsumschließung nicht zu gefährden. Daher ist es auch für den Siedewasserreaktor notwendig, Möglichkeiten der Wasserstoffbeseitigung zu erforschen.

In dieser Arbeit werden die Möglichkeiten, die der heutige Stand der Technik bietet, bewertet und ausgesuchte Verfahren experimentell untersucht. Die für die Bewertung und Untersuchung relevanten Rahmenbedingungen werden auf Grundlage von Simulationsrechnungen für Störfälle erarbeitet. Für in Deutschland betriebene Reaktoren der Baureihe von 1972 (z. B. Gundremmingen) wurden diese Rechnungen von der Gesellschaft für Reaktorforschung und Sicherheitstechnik (GRS) im Rahmen einer Sicherheitsstudie mit Hilfe der Rechencodes MELCOR und RALOC durchgeführt. Stellvertretend für eine Reihe zukünftiger Reaktordesigns wird das Projekt SWR 1000 der Firma Siemens ausgewählt. Es handelt sich dabei um den Entwurf eines neuen Siedewasserreaktors mit einer Nennleistung von 1000 MW elektrisch. Bei der Störfallbetrachtung handelt es sich hier um eine firmeninterne Berechnung. Nach Abschätzung der Störfallursache mit den schwerwiegendsten Folgen werden für diesen die Atmosphärenbedingungen zu zwei Zeitpunkten, vor Beginn und nach Beendigung der Kernschmelze, errechnet.

Auf Basis der Literaturrecherche zum Stand der Technik werden die Potentiale der Verfahren und Materialien abgeschätzt und Probenkörper ausgewählt. Für diese wird ein Versuchsstand entworfen, in dem zunächst die Machbarkeit, d. h. die Funktionsfähigkeit der Verfahren unter störfallrelevanten Bedingungen, nachgewiesen wird. Diese Untersuchungen werden ausgeweitet zur Erlangung auslegungsrelevanter Daten.

Die Auswertung beschränkt sich zunächst auf die qualitative Erfassung der Einflüsse der wichtigsten Parameter auf die Verfahren. In einem weiteren Schritt wird versucht, diese Einflüsse quantitativ darzustellen und in einem Modell abzubilden.

2 Störfallszenarien

2.1. Simulierte Störfälle in Siedewasserreaktoren der Baureihe 1972 ohne Wasserstoffbeseitigung

In einer frühen Sicherheitsstudie zum Kernkraftwerk Gundremmingen ging man davon aus, daß redundante Sicherheitsvorkehrungen nicht ausfallen. Daher waren auslegungsüberschreitende Störfälle, die zur Kernschmelze führen, nicht Teil der Analysen. Erst in den 1998 von der GRS herausgegebenen sicherheitsanalytischen Untersuchungen zu schweren Störfällen in Siedewasserreaktoren (SWR) [KER-98] werden, basierend auf einer probabilistischen Sicherheitsanalyse, sieben Störfallszenarien, die zur Kernschmelze und damit zur Freisetzung von Wasserstoff führen, ausgewählt und mittels Simulationsprogrammen untersucht.

2.1.1. Aufbau des Reaktors

Das Konzept eines Siedewasserreaktors ist einfach. Abbildung 2.1 zeigt einen um einige Details reduzierten Schnitt durch ein Reaktorgebäude. Die Ziffern zeigen die Zoneneinteilung für die Simulationsrechnung an. Die unmittelbar für den Betrieb und die Sicherheit des Reaktors notwendigen Einrichtungen sind im Sicherheitsbehälter zusammengefaßt. Dieser hat die Form eines Zylinders mit einer Höhe von etwa 35,3 m und einem Innendurchmesser von 29,0 m. Die Wände bestehen aus Stahlbeton mit Wanddicken zwischen 1,1 m und 1,5 m. Der gesamte Sicherheitsbehälter ist, um die Dichtigkeit zu gewährleisten, mit einer 8 mm dicken Stahlhaut, dem Liner (gestrichelt dargestellt), ausgeschlagen.

In der Mitte des Gebäudes befindet sich der Reaktordruckbehälter (RDB, 9). Der Kernbereich mit den Brennstäben liegt im unteren Bereich des Behälters. Die Brennstoffmasse beträgt etwa 150 000 kg Uranoxid. Die Rohre, in denen der Brennstoff eingeschlossen ist, sowie die Kästen, in die die Rohre eingebaut werden, sind aus Zirkonium gefertigt. Dessen Gesamtmasse beträgt 76 000 kg. Die Steuerstäbe werden von unten eingefahren. Daher wird der Raum unterhalb des RDB Steuerstabantriebsraum (SAR, 26, 27) genannt. Darunter liegt der Gebäudesumpf (28). Das Wasser, welches als Kühlmittel und Moderator dient, wird mit Umwälzpumpen durch den Reaktorkern gedrückt. Dabei bildet sich Dampf, der im oberen Bereich des RDB abgetrennt und getrocknet wird. Daher stammt die Bezeichnung Siedewasserreaktor. Der Dampf wird direkt auf die Turbinen geleitet. Nach der Kondensation in den Turbinen, die in den

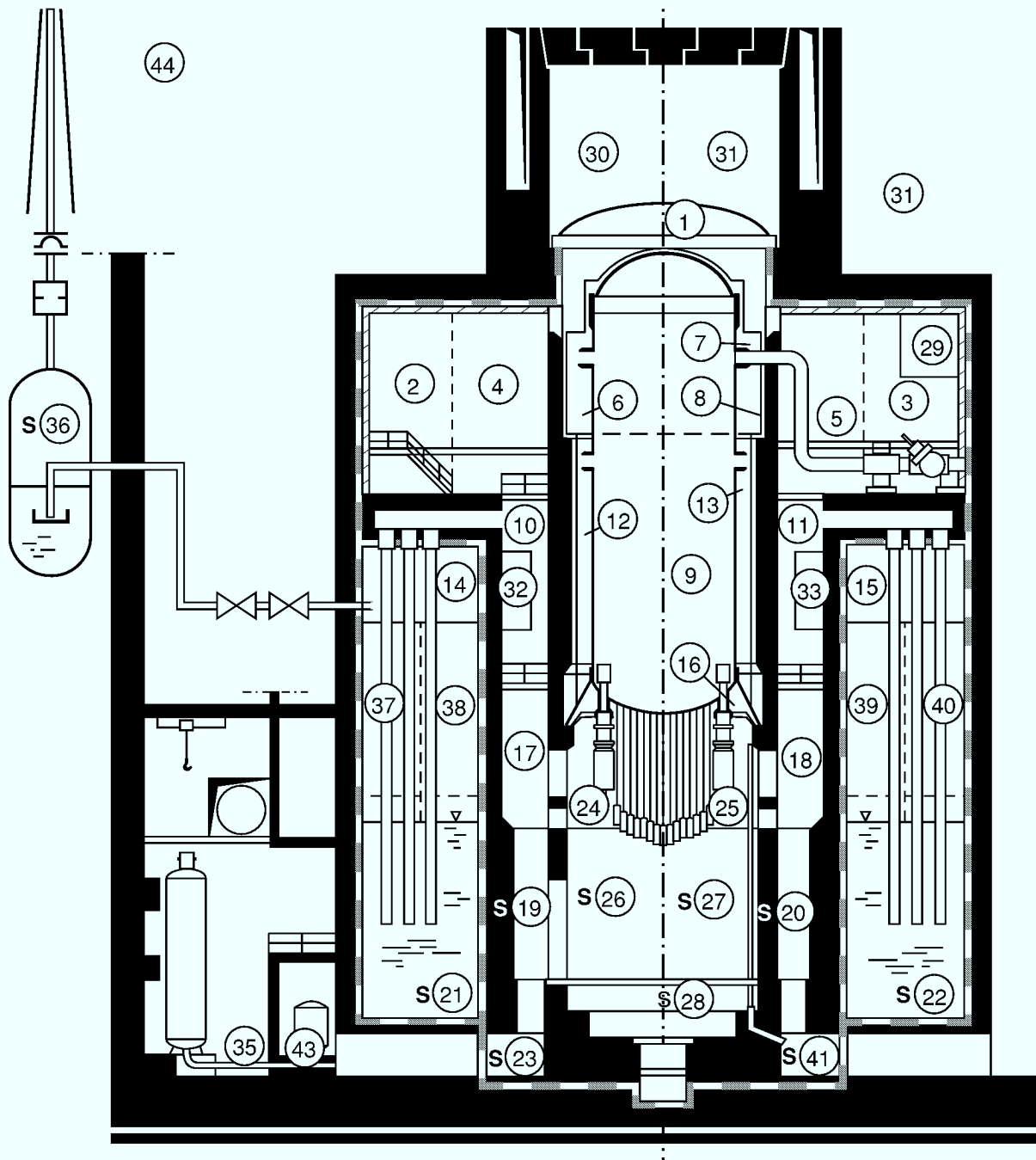


Abbildung 2.1.: Vereinfachter Schnitt durch einen Reaktor der Baureihe 1972 (Die Ziffern dienen als Raum-Modell-Übersicht der Nodalisierung für den RALOC-Code).

Störfallbeschreibungen als Hauptwärmesenke bezeichnet werden, wird das Wasser über die Speisewasservorlage und einige Vorwärmstufen zurück in den RDB gepumpt.

Über dem RDB befindet eine Abdeckung (1). Der Raum darüber (30, 31) ist mit Wasser gefüllt und mit dem Absetzbecken für verbrauchte Brennelemente verbunden. Der Flansch des RDB ist gegen den Ringspalt (6-8, 12, 13) abgedichtet, so daß Brennstabwechsel vollständig unter Wasser durchgeführt werden können. Ringförmig um den RDB ist die Kondensationskammer (KoKa, 14, 15, 21, 22, 37-40) angeordnet. Sie hat ein Gasvolumen von 6062 m³ und enthält eine Wassermenge von 3100 m³, in die die Kondensationsrohre eintauchen. Beim Überdruckabblasen des Reaktors wird der Dampf durch diese Rohre in die Wasservorlage gedrückt und dort kondensiert. Die Räume um den RDB, die innerhalb der Sicherheitsumschließung liegen, aber nicht zur KoKa gehören, werden als Druckkammer bezeichnet. Ihr Volumen beträgt 7343 m³. Bei einem Rohrbruch in der Druckkammer wird der freigesetzte Dampf über Kondensationsrohre in die KoKa geleitet. Steigt der Druck in der KoKa gegenüber der Druckkammer an, findet ein Druckausgleich über Rückschlagventile statt.

Das Sicherheitskonzept des Reaktors sieht vor, daß die Gebäudestrukturen nicht über einen Druck von 7 bar hinaus belastet werden sollen. Daher wird bei Überschreitung dieses Drucks das links in der Abbildung erkennbare Ventil zur der Kondensationskammer geöffnet, um eine Druckentlastung vorzunehmen. Das austretende Gas-Dampf-Gemisch wird im sogenannten Venting-Tank (36) durch eine Wasservorlage geleitet und über mehrere Filter in die Umwelt (44) entlassen.

2.1.2. Beschreibung der simulierten Störfallabläufe

Grundlage der Berechnungen ist der oben beschriebene Reaktor. Im Normalbetrieb beträgt der Sauerstoffgehalt in der Kondensationskammer nur 4 %, da sie mit Stickstoff teilinertisiert wird. Die Druckkammer ist mit Luft gefüllt. Dort könnte es aufgrund der Wasserstofffreisetzung zu einer Deflagration oder Detonation kommen. Dies erscheint aber nur bei zwei der sieben Szenarien im Ereignisablauf. Im fünften Fall wird die Verbrennung bei der Rechnung unterdrückt, im letzten Fall bleibt sie beschränkt auf den Ringspalt und führt nicht zu einem wesentlichen Druck- oder Temperaturanstieg. Grundlage der sieben Störfallszenarien sind die hypothetischen Ausfälle folgender Sicherheitssysteme

- Fall HSES „Ausfall der Hauptspeisewasserversorgung, Ausfall aller aktiven Einspeisesysteme“,

- Fall HSND „Ausfall der Hauptspeisewasserversorgung, Ausfall der Niederdruck-einspeisesysteme“,
- Fall HWDB „Ausfall der Hauptwärmesenke, Ausfall der Druckbegrenzung“,
- Fall HSHDDE „Ausfall der Hauptspeisewasserversorgung, Ausfall der Hochdruck-einspeisung, Ausfall der automatischen Druckentlastung“,
- Fall HWESDE „Ausfall der Hauptwärmesenke, Ausfall aller Einspeisesysteme, Ausfall der automatischen Druckentlastung“,
- Fall HSRE „Ausfall der Hauptspeisewasserversorgung, Ausfall der Reaktorschnellabschaltung“ und
- Fall HSREDE „Ausfall der Hauptspeisewasserversorgung, Ausfall der Reaktorschnellabschaltung, Ausfall der Reaktordruckentlastung“.

Fall						
HSES	HSND	HWDB	HSHDDE	HWESDE	HSRE	HSREDE
Beginn der Freisetzung von Spaltprodukten (h)						
4:00	9:55	0:19	1:05	1:10	1:00	0:07
Beginn der Kernumlagerung im Kernbereich (h)						
4:20	10:10	0:27	1:30	1:35	1:20	0:11
Wasserstoff-Bildung im RDB (kg)						
1150	800	520	900	860	200	780
RDB-Versagen (h)						
6:55	14:16	0:53	3:48	4:28	1:45	0:22
H ₂ -Bildung durch Schmelzeaustrag aus dem RDB (kg)						
0	0	0	380	520	0	250
Beginn der Druckentlastung der Kondensationskammer (h)						
16:00	18:00	6:36	12:18	8:50	4:30	4:00
H ₂ -Bildung durch Schmelze-Beton-Wechselwirkung (kg)						
1150	950	1750	510	1210	1240	1500
Rechnungsende (h)						
24:00	24:00	24:00	24:00	24:00	15:00	24:00

Tabelle 2.1.: Wesentliche Ergebnisse der Simulation der Störfallszenarien mit dem Programmpaket MELCOR

In Tabelle 2.1 sind die Eintrittszeitpunkte der wichtigsten Ereignisse sowie die verschiedenen freigesetzten Wasserstoffmengen aufgeführt. Aus den Zeiten des „Beginn der Druckentlastung“ ist ersichtlich, daß der Druckanstieg bei den verschiedenen Störfallabläufen zwar sehr unterschiedlich schnell erfolgt, aber in allen Fällen der Maximaldruck von 7 bar überschritten und eine Druckentlastung des Sicherheitsbehälters über die Kondensationskammer eingeleitet wird. Ebenfalls erkennt man, daß nur ein geringer Teil des Zirkoniums beim Schmelzen des Kerns im Reaktor-Druckbehälter (RDB) mit Wasserdampf reagiert. Ein Durchschmelzen des Bodenflansches wird aber in allen Fällen angenommen, wodurch die Schmelze in den Steuerstabantriebsraum (SAR) gelangt. Hier kommt es zu Beton-Schmelze-Wechselwirkungen, deren Wasserstofffreisetzung die im RDB auf Dauer übertrifft. Die gesamten freigesetzten Mengen der betrachteten Szenarien liegen für die Berechnungsdauer von 24 h (15 h bei HSRE) zwischen 1440 kg (HSRE) und 2590 kg (HWESDE). Bei einer vollständigen Umsetzung des Zirkoniums mit Wasser nach der Reaktion $\text{Zr} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2 \text{H}_2$ entstünden 3359 kg Wasserstoff.

Zwei der Fälle, HSES und HWDB, wurden in einer auf den Ergebnissen der MELCOR-Berechnungen basierenden, genaueren Rechnung mit dem RALOC-Code simuliert. Die aus diesen Rechnungen resultierenden Druck- und Wasserstoffkonzentrationsverläufe für verschiedene Räume im Sicherheitsbehälter sind in Abb. 2.2, Abb. 2.3,

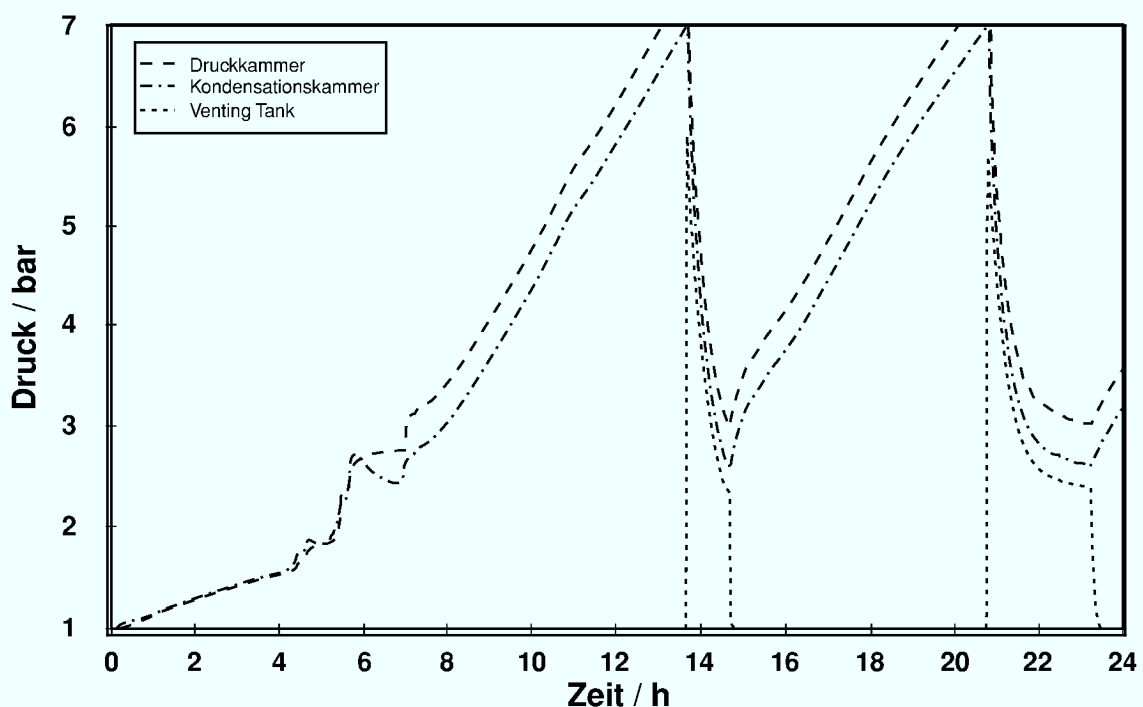


Abbildung 2.2.: Mit RALOC berechnete Druckverläufe des Störfallszenarios HSES

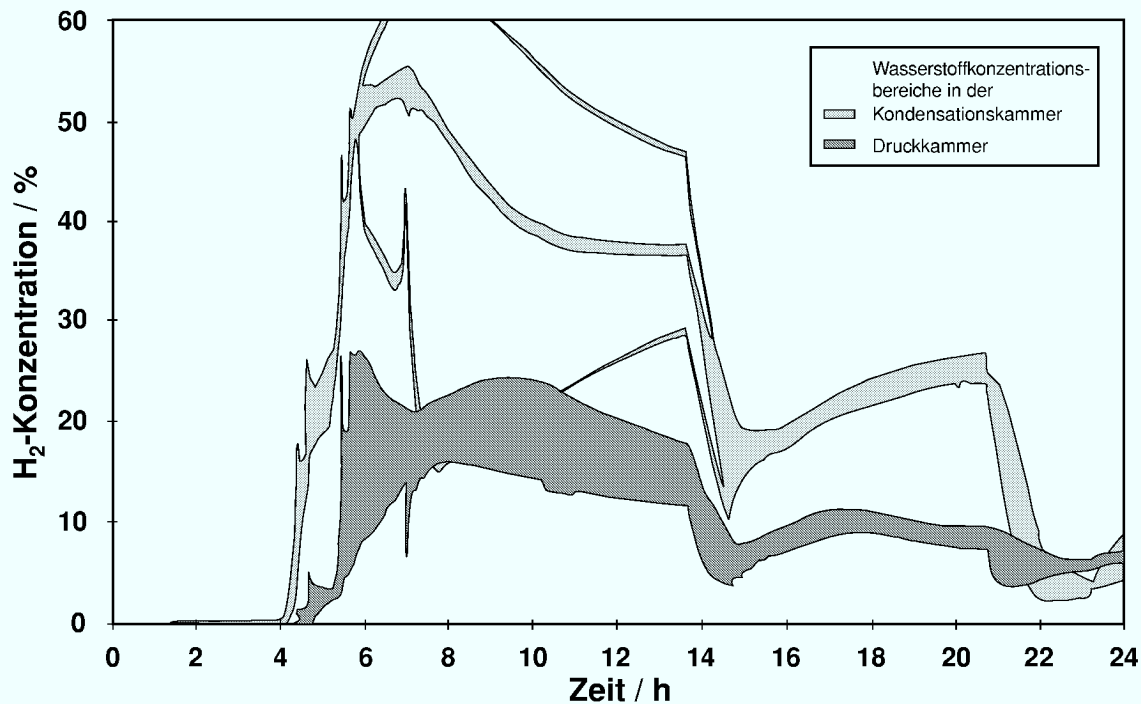


Abbildung 2.3.: Mit RALOC berechnete Wasserstoffkonzentrationen während des Störfallszenarios HSES

Abb. 2.4 und Abb. 2.5 dargestellt.

Abbildung 2.2 zeigt, daß der Druckanstieg nach dem Störfallbeginn im Fall HSES zunächst moderat ist. Nach einer Zeit von 4,5 h setzt die Kernumlagerung ein. Sie ist nach ca. 6 h beendet. In diesem Zeitraum steigt der Druck infolge der Wasserstoff- und Energiefreisetzung von ca. 1,8 bar auf 2,7 bar an. Es entstehen dabei Wasserstoffkonzentrationen von 25 % in der Druckkammer und etwa 50 % in der Kondensationskammer, siehe Abb. 2.3. Die Temperaturen in der Druckkammer sind bis zu diesem Zeitpunkt auf etwa 120 °C angestiegen. In der Kondensationskammer herrscht eine Temperatur von 100 °C. Während der folgenden Stunde wird bis zum Versagen des RDB kaum Energie in den Sicherheitbehälter eingetragen. Als Folge der Kondensation in der KoKa sinkt dort der Druck geringfügig. Aus der Druckkammer strömt das Gas nach, und die Wasserstoffkonzentration in der KoKa steigt auf über 60 %. Danach folgt ein weiterer Druckanstieg, der in etwa zu gleichen Teilen auf die Schmelze-Beton-Wechselwirkung und die Dampfentstehung durch die Schmelze im gefluteten SAR zurückzuführen ist.

Nach einer Zeit von 13,5 h wird in der KoKa ein Druck von 7 bar und eine Temperatur von 145 °C erreicht. Die daraufhin eingeleitete Entlüftung über den Venting-Tank führt zu einer Druckabsenkung in dieser Kammer bis auf 2,5 bar. Dabei wird sehr

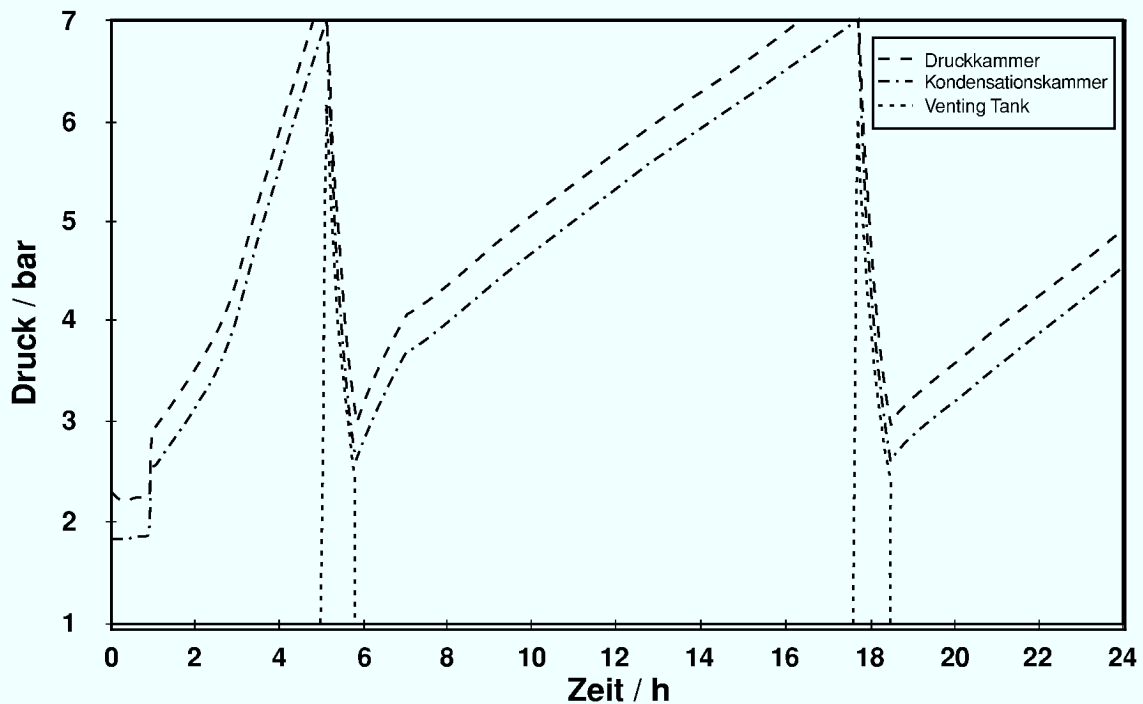


Abbildung 2.4.: Mit RALOC berechnete Druckverläufe des Störfallszenarios HWDB

viel Wasserstoff ausgeblasen. Die Konzentration sinkt auf etwa 20 % in der KoKa und 7,5 % in der Druckkammer. Die Temperatur in der Druckkammer über diesen Zeitbereich beträgt etwa 250 °C. Die zweite Druckentlastungsphase setzt 22 Stunden nach Störfallbeginn ein. Bis dahin bleibt die Wasserstoffkonzentration konstant. Das bedeutet, Dampf und Wasserstoffentstehung halten sich die Waage. Die Temperaturen sind bis dahin weiter bis auf etwa 160 °C in der Kondensationskammer und 350 °C in der Druckkammer angestiegen.

Im Fall HWDB wird das Versagen aller druckbegrenzenden Einrichtungen angenommen. Der Ausfall der Hauptwärmesenke führt nach einer Zeit von 450 s bei einem Druck von 120 bar zum Versagen des Deckelflansches des RDB. Es wird angenommen, daß sich das Dichtungsmaterial im entstandenen Spalt verkeilt und dieser mit einer Austrittsfläche von 0,2 m² erhalten bleibt. Dies führt in der Druckkammer zu einem sofortigen Druckanstieg auf etwa 2,3 bar, einer Temperatur von knapp 200 °C und einer Wasserstoffkonzentration über 50 % (siehe Abb. 2.4 und Abb. 2.5). Das Dampf-Gas-Gemisch wird über die Tauchrohre aus der Druckkammer in die Kondensationskammer gedrückt. Der Druck dort folgt über den gesamten Störfallverlauf dem in der Druckkammer, ist aber aufgrund der Wassersäule an den Tauchrohren etwa 0,37 bar niedriger. Die Temperatur im Gasbereich der KoKa steigt schlagartig auf 120 °C. Sie erhöht sich im weiteren Störfallverlauf auf 250–300 °C.

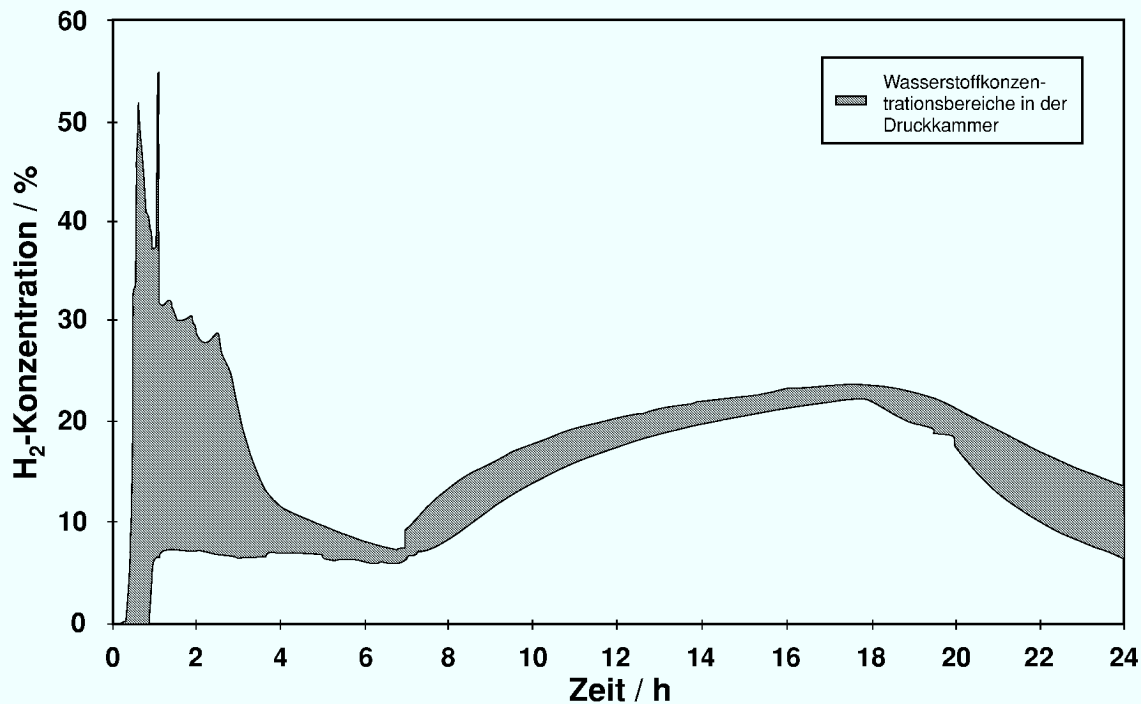


Abbildung 2.5.: Mit RALOC berechnete Wasserstoffkonzentrationen während des Störfallszenarios HWDB

Der Bodenflansch des RDB versagt nach etwa einer Stunde. Daraufhin steigt der Druck stark an, so daß schon nach 5 h die KoKa entlüftet werden muß. Während dieses Zeitraums sinkt die Wasserstoffkonzentration unter 10 %. Eine zweite Entlüftung ist 17,6 h nach Störfallbeginn notwendig. Bis zu diesem Zeitpunkt steigt die Wasserstoffkonzentration wieder auf Werte von über 23 % an. Die Temperaturen in der Druckkammer steigen bis etwa 10 h nach Störfallbeginn an und bleiben dann zwischen 400 °C und 600 °C annähernd konstant.

2.1.3. **Schlußfolgerungen für die Wasserstoffbeseitigung aus Reaktoren der Baureihe 1972**

Aus der Simulation von Störfällen mit Kernschmelze geht hervor, daß aufgrund der großen Energie- und Wasserstofffreisetzung ein Entlüften des Sicherheitsbehälters in jedem Fall notwendig wird. Ein Austrag von Radionukliden wird mittels Filtern minimiert. Dies kann jedoch nur eine Notmaßnahme sein, ein Versagen des Sicherheitsbehälters und damit eine unkontrollierte Freisetzung des radioaktiven Inventars zu vermeiden. Die Druck- und Konzentrationsverläufe machen deutlich, daß eine rasche Beseitigung des Wasserstoffs wesentlich zur Verminderung des Druckaufbaus beitragen kann.

In den Simulationsrechnungen wurde ein Versagen des Reaktordruckbehälters (RDB) durch Schmelzeinwirkung und darauffolgendes Auslaufen der Schmelze in den Steuerstabantriebsraum (SAR) für sehr wahrscheinlich erachtet. Infolge der Wechselwirkung der Schmelze mit Beton kommt es dort zu einer erneuten Wasserstoffbildung. Sie erfolgt zwar nicht so heftig wie im RDB, ist dafür aber nachhaltiger. So ist aus den Ergebnissen der Berechnungen mit dem Code MELCOR (Tab. 2.1) zu erkennen, daß die Wasserstoffentstehung im SAR schon innerhalb der Berechnungszeit von 24 h die im RDB in den meisten Fällen übertrifft. Sie wird aber, je nach Oxidationspotential der Schmelze, noch erheblich länger andauern. Daher sollte ein Wasserstoffbeseitigungssystem für ein solches Szenario nicht nur schnell, sondern auch nachhaltig wirken. Dabei ist auch zu beachten, daß der Wasserstoff aus dem RDB größtenteils in die Kondensationskammer geleitet wird, der im SAR entstandene Wasserstoff aber hauptsächlich in der Druckkammer verbleibt. Dies ist für die Positionierung von Abbauvorrichtungen wichtig.

2.2. Störfälle bei neuen Anlagen am Beispiel des Konzepts für den SWR 1000

Bei neueren Konzepten, wie z. B. dem Entwurf des SWR 1000 der Firma Siemens, geht man davon aus, ein Durchschmelzen des Reaktordruckbehälters durch Kühlung (Fluten des Steuerstabantriebsraums) verhindern zu können. Die Vermeidung der Beton-Schmelze-Wechselwirkung hat zur Folge, daß die Wasserstofffreisetzung auch für den langfristigen Störfallverlauf maximal auf die Gesamtumsetzung des Zirkoniuminventars beschränkt bleibt. Dabei ist die Korrosion von Stahlstrukturen schon berücksichtigt. Dies macht das Gefahrenpotential wesentlich kalkulierbarer. Der konservative Ansatz der Gesamtumsetzung des Zirkoniuminventars von ca. 52,2 t führt zu einer maximalen Freisetzung von 2307 kg H₂. Die Wasserstofffreisetzung, mit der bei diesem System gerechnet wird, liegt also in derselben Größenordnung wie bei dem älteren, in Kapitel 2.1 betrachteten Reaktortyp.

Aufgrund einiger neuer Sicherheitseinrichtungen, insbesondere dem Einbau von Gebäudekondensatoren, können Druck und Temperatur im Sicherheitsbehälter begrenzt werden.

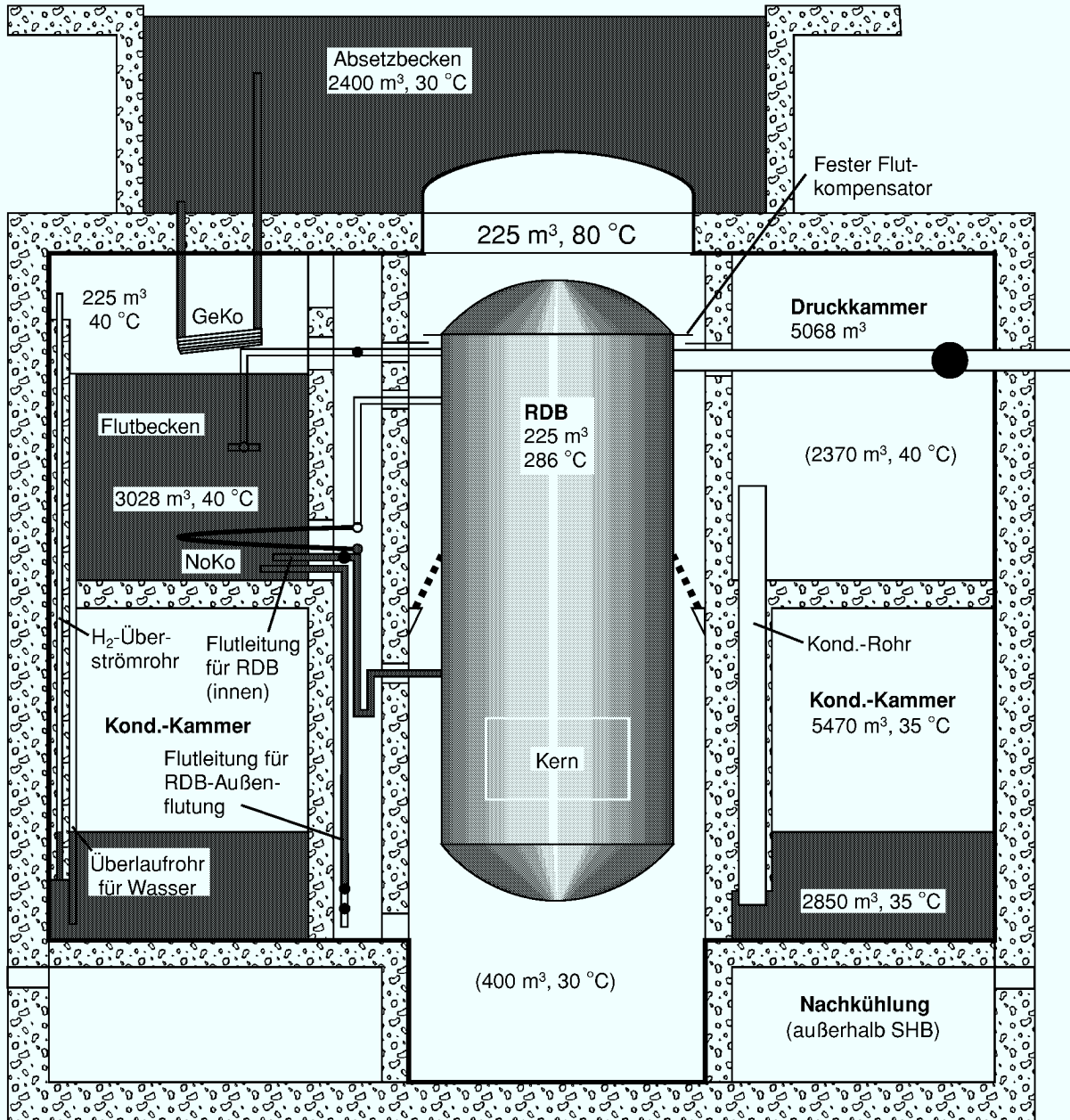


Abbildung 2.6.: Funktionsskizze des Reaktors SWR 1000 im Schnitt mit Angabe der Raumgrößen, Füllmengen und der im Normalbetrieb auftretenden Temperaturen

2.2.1. Beschreibung des Konzepts des zukünftigen Reaktors SWR 1000

Der SWR 1000 wurde unter dem Aspekt entworfen, daß auch die Redundanz aktiver Sicherheitssysteme nicht zu einer hinlänglichen Ausfallsicherheit führt. Ziel der Entwicklung war es daher, eine Kernschmelze durch den Einbau passiver Sicherheitselemente, deren Funktionieren allein auf physikalischen Gesetzmäßigkeiten basiert, zu verhindern. Darüber hinaus wurde der Sicherheitsbehälter unter Postulierung der Möglichkeit einer Kernschmelze ausgelegt, denn laut § 7, Absatz 2a des Atomgesetzes muß jeder anzunehmende Störfall in seinen Auswirkungen auf das Betriebsgelände beschränkt bleiben.

Abbildung 2.6 zeigt einen schematischen Querschnitt des Sicherheitsbehälters (SHB) mit dem darüberliegenden Absetzbecken. Die auffälligste Änderung zu dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Reaktor sind vier Flutbecken, die über der Kondensationskammer angeordnet wurden. Diese übernehmen verschiedene Funktionen. Ihre primäre Aufgabe ist es, Kühlmittel zur Kernkühlung bei Ausfall der aktiven Systeme bereitzustellen. Bei einem Kühlmittelverluststörfall dienen sie zunächst als Kühlwasservorlage für die Notkondensatoren (NoKo), die bei niedrigem Wasserstand im Reaktordruckbehälter (RDB) den Dampf aus dem oberen Behälterbereich kondensieren und unten wieder einspeisen. Bei weiterem Absinken des Wasserstandes wird, ausgelöst durch einen passiven Impulsgeber, der auf Kontakt mit Dampf reagiert, der RDB geflutet. Ein zweiter Impulsgeber löst die Flutung des unteren Teils der Druckkammer aus. Hierdurch wird eine Außenkühlung des RDB realisiert.

Eine weitere konstruktive Veränderung ist die Verlegung der Abblaseleitungen der Sicherheits- und Entlastungsventile aus der Kondensationskammer in die Flutbecken. Diese bewirkt, daß der nicht kondensierte Dampf zunächst in die Druckkammer gelangt. Entsteht in der Druckkammer ein Überdruck, befördert er das Gas in die Kondensationskammer.

Eine weitere Neuerung sind Gebäudekondensatoren, die unter der Decke der Druckkammer angebracht sind und die Wärme aus der Druckkammer in das Absetzbecken leiten. Geht man davon aus, daß bei einem Störfall Dampf als Sattdampf vorliegt, so ergibt sich die Leistung der Gebäudekondensatoren aus der Gaszusammensetzung und dem Druck. Die Verlegung der Abblaseleitungen in die Flutbecken führt also aufgrund der Erhöhung des Dampfgehalts in der Druckkammer zu einer besseren Wärmeverteilung zwischen Kondensationskammer und Absetzbecken.

Die folgende Aufstellung gibt einen Überblick über die im Kern befindliche Zirkoniummenge, den freigesetzten Wasserstoff und die entstehenden Energien sowie die Größen der verschiedenen Räume. Diese sind auch Grundlage der Berechnungen eines Störfalls.

Reaktorkern

Zirkoniummasse	52200 kg
entstehende Wasserstoffmasse	2307 kg
freigesetzte Reaktionsenergie	335,3 GJ
nach 2,22 h aus RDB freigesetzte Energie	1076,4 GJ

Sicherheitsbehälter

Druckkammer-Volumen	3887 m ³
Flutbecken-Gasvolumen	1316 m ³
Flutbecken-Wasservolumen	3028 m ³
Kondensationskammer-Gasvolumen	5472 m ³
Kondensationskammer-Wasservolumen	2853,8 m ³

2.2.2. Beschreibung des Störfallverlaufs mit den schwerwiegendsten anzunehmenden Folgen

Als Störfall mit dem ungünstigsten Verlauf in bezug auf den Druckaufbau wird ein vollständiger Bruch einer der drei Frischdampfleitungen angenommen. Damit es zur Kernschmelze kommt, wird weiterhin angenommen, daß alle aktiven Systeme nicht arbeiten und auch das passive Fluten des RDB fehlerhaft nicht erfolgt. Bei diesem Szenario kommt es nach einer Zeit von etwa 50 min zur Aufheizung des Kerns. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die Temperatur in der Druckkammer 133 °C und der Druck etwa 3 bar. Die Kondensationskammer wird auf 80 °C erwärmt, der Druck dort beträgt 2,6 bar. In den nächsten 1,4 h kommt es im Verlauf der Kernschmelze zu einer vollständigen Reaktion des Zirkoniuminventars mit Wasserdampf. Diese setzt neben den 2307 kg Wasserstoff eine zusätzliche Energiemenge von 335,3 GJ frei.

Für diesen Zeitpunkt wird für die Druckkammer eine Temperatur von 165,7 °C bei einem Druck von 7,14 bar errechnet. Über den Gebäudekondensatoren, die unter der Druckkammerdecke angebracht sind und aus dem Absetzbecken gespeist werden, herrscht eine etwas niedrigere Temperatur von etwa 120 °C. In dieser Zone wird eine stabile Wasserstoff-Sattdampf-Schicht mit einem Wasserstoffanteil von 66 % angenommen. Die Temperatur in der Kondensationskammer ist nicht über 80 °C gestiegen, der Druck beträgt dort 6,76 bar bei einem Wasserstoffanteil von 63 %.

Störfälle, die eine Überdruckentlastung des Reaktordruckbehälters beinhalten, verlaufen wegen der Neukonzeptionierung des Überdruckabblasesystems des RDB ähnlich.

Da die Leitungen der Sicherheits- und Entlastungsventile nicht mehr in die Kondensationskammer, sondern in die darüber liegenden Flutbecken führen, gelangt der Dampf in jedem Fall zunächst in die Druckkammer. Der in der Druckkammer entstehende Überdruck fördert das Gas in die Kondensationskammer. Daher ergeben sich immer vergleichbare Gaskonzentrationen mit einer Ansammlung des Wasserstoffs über den Gebäudekondensatoren. Von dort fließt er in die Kondensationskammer.

2.2.3. Schlußfolgerungen für die Wasserstoffbeseitigung aus einem Reaktor des Typs SWR 1000

Das neue Sicherheitskonzept ermöglicht es, selbst bei schwersten Störfällen Druck und Temperatur so zu begrenzen, daß auf eine Notentlüftung des Sicherheitsbehälters verzichtet werden kann. Dennoch würden die Strukturen stark belastet und eine Leckage wahrscheinlich, da selbst nach einer Abkühlung auf eine Temperatur von 40 °C ein beträchtlicher Überdruck von 2,8 bar bestehen bliebe.

Während des Störfalls sammelt sich der Wasserstoff über den Gebäudekondensatoren, wo er vermischt mit Wasserdampf vorliegt, und in der Kondensationskammer, in der sich auch der gesamte Stickstoff befindet. Dort ist der Dampfgehalt aufgrund der niedrigen Temperatur von 80 °C gering. Es erscheint sinnvoll, eine Einrichtung zur Wasserstoffbeseitigung mit den Gebäudekondensatoren zu kombinieren, da der gesamte Wasserstoff sich dort sammelt, bevor er in die Kondensationskammer gedrückt wird. Ein Kondensator vor der Abbaueinrichtung könnte auch die Wasserstoffkonzentration noch weiter vergrößern und somit deren Effektivität steigern.

3 Stand der Technik

In Kapitel 2 wurde beschrieben, welche Bedingungen bei einem Störfall, der zur Kernschmelze führt, im Sicherheitsbehälter vorliegen. Wie dort schon berichtet, sieht die momentane Strategie zur Druckbegrenzung vor, eine Entlüftung der Kondensationskammer vorzunehmen. Da das dort hineingedrückte Gas durch die Wasservorlage geleitet wurde, ist hier mit der geringsten radiologischen Belastung zu rechnen. Diese Strategie wurde auch bei dem neuen SWR 1000 Konzept im wesentlichen beibehalten. Abb. 3.1 zeigt die für die Druckentlastung vorgesehene Abgasstrecke. Das System ist vor Überschreiten des im Sicherheitsbehälter zulässigen Drucks von Hand zu verbinden. Im Normalbetrieb wird der Anschluß mit einem Blindflansch verschlossen.

Die abgezogene Atmosphäre soll getrocknet, mit Luft vermischt und der enthaltene

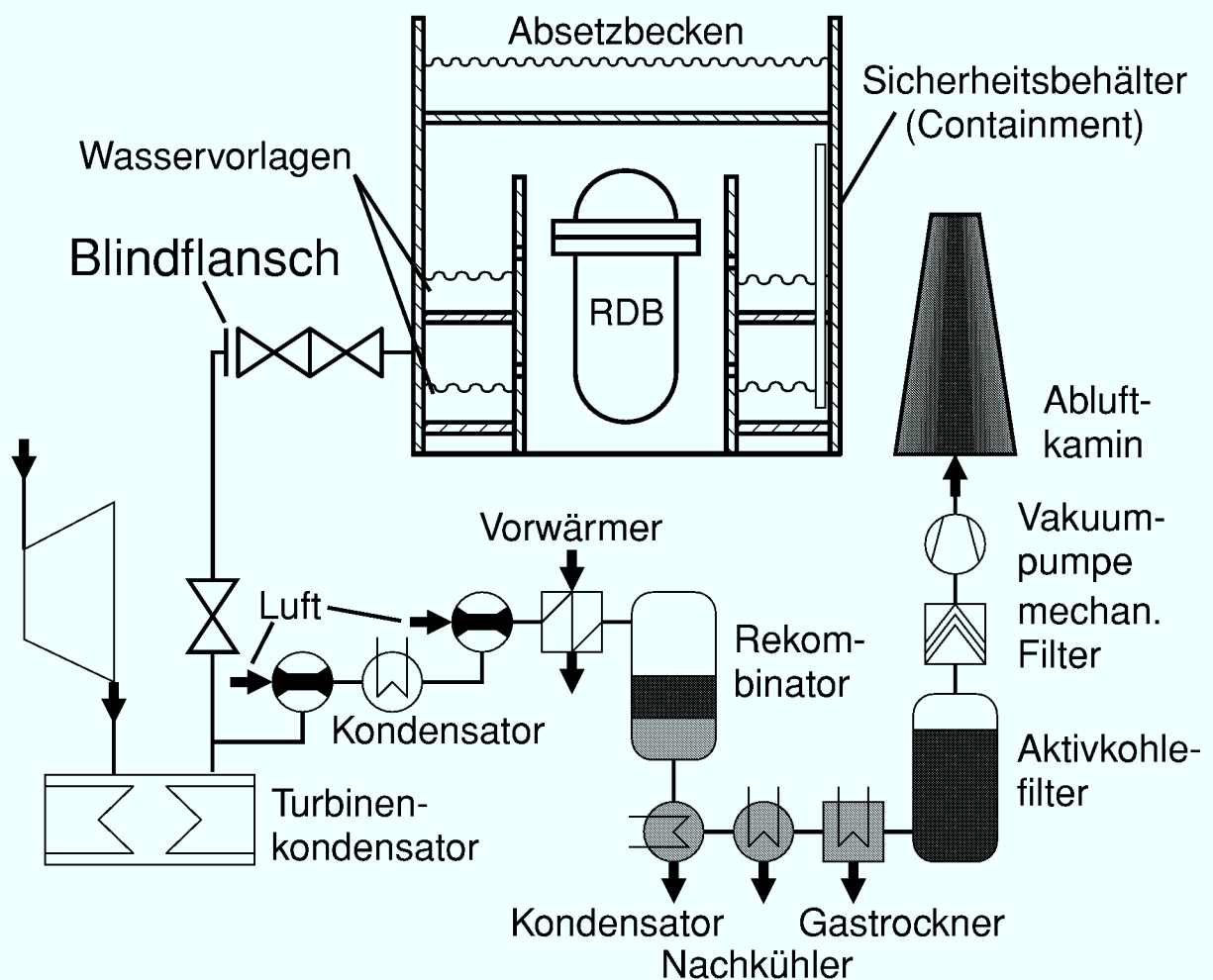


Abbildung 3.1.: Konzept der Abgasstrecke zur Druckentlastung beim SWR1000

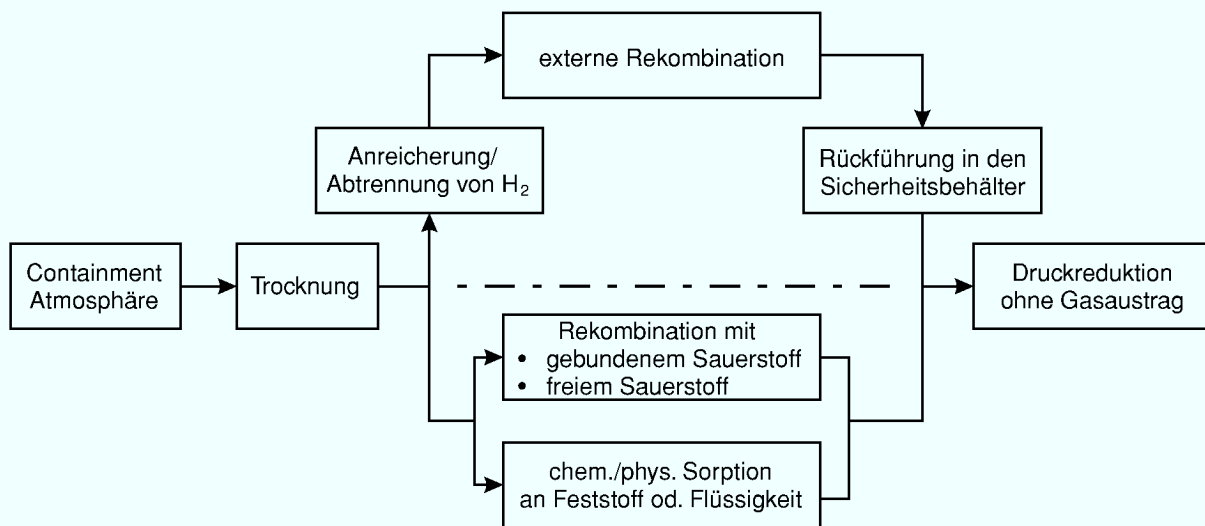


Abbildung 3.2.: Konzepte zur Wasserstoffbeseitigung aus dem Sicherheitsbehälter

Wasserstoff in einem Rekombinator mit dem Luftsauerstoff verbrannt werden. Das Gasmisch wird dann erneut gekühlt und getrocknet, über einen Aktivkohlefilter und einen mechanischen Filter geleitet und in einen Kamin gepumpt.

Der Vorschlag setzt voraus, daß Hilfsenergie verfügbar ist. Er birgt allerdings das Risiko der Freisetzung radioaktiver Substanzen. Diese Schwächen sind bedenklich, und es erscheint fraglich, ob eine Neuanlage mit diesem Konzept den Genehmigungsanforderungen des Atomgesetzes (siehe Einleitung [AtG-59]) entspricht. Für Neuanlagen muß eine Lösung gefunden werden, die den Verbleib des gesamten aktiven Inventars im Sicherheitsbehälter garantiert. Abbildung 3.2 zeigt drei verschiedene Ansätze, den Wasserstoff zu beseitigen, ohne den Sicherheitsbehälter zu öffnen. Diese Ansätze werden im Rahmen dieser Dissertation vorgestellt und zum Teil experimentell untersucht.

Das erste Konzept sieht eine chemische Reaktion des Wasserstoffs, die ihn in eine gebundene Form überführt, im Sicherheitsbehälter vor. Die Reaktion muß von selbst anlaufen und darf selber nicht zur Gefährdung der Integrität der Einschließung führen. Vorzugsweise ist dies eine Oxidationsreaktion mit einem Sauerstoffträger. Die Einspeisung gasförmigen Sauerstoffs ist denkbar, wäre aber mit erheblichem regelungstechnischem Aufwand verbunden. Ein weiteres Konzept sieht vor, den Wasserstoff, wenn möglich, anzureichern und dann aus der Atmosphäre abzutrennen. Hierzu werden die Einsatzmöglichkeiten von Membranverfahren untersucht. Das sichere Zurückhalten von Spaltstoffen muß dabei gewährleistet sein. Als dritte Möglichkeit verbleibt die chemische oder physikalische Sorption des Wasserstoffs an oder in einem Feststoff oder einer Flüssigkeit.

Die Atmosphärenbedingungen, unter denen die Verfahren arbeiten müssen, wurden in Kapitel 2 beschrieben. Im wesentlichen handelt es sich um eine Mischung aus den Gasen Stickstoff, Wasserstoff, geringen Mengen Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) sowie gesättigtem Wasserdampf. Hinzu kommen Aerosole wie Ruß und Staub. Die Vorrichtung, in der die Verfahren realisiert werden, muß eine gute mechanische Stabilität aufweisen, da bei einem Störfall große Energiemengen freigesetzt werden. Dabei sind explosionsartige Vorgänge nicht auszuschließen.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Entwicklungen auf den Gebieten der in Abbildung 3.2 aufgezeigten Verfahren sowie deren aktuelle industrielle Einsatzgebiete beschrieben. Die dabei zutagetretenden Eigenschaften sind die Grundlage für eine erste Bewertung ihrer Einsatzmöglichkeiten zur Entfernung von Wasserstoff aus einer in Kapitel 2 beschriebenen Störfallatmosphäre.

3.1. Oxidationsmittel

Da Wasserstoff üblicherweise als wertvoller Grundstoff gilt, gibt es bisher nicht viele Untersuchungen zu seiner Beseitigung. Ein Bereich, in dem Wasserstoff lange ein Problem darstellte, sind „elektrochemische Zellen“. In einer Patentschrift von 1975 [KOZ-75] heißt es, eine Ansammlung unreaktierten Wasserstoffs werde durch den Einbau eines diskret geformten Körpers, der durch eine Membran vom Elektrolyten getrennt werde und in dem eine katalytisch beschleunigte Reaktion stattfindet, verhindert. Als Oxidationsmittel werden verschiedene Oxide des Mangans (MnO₂, Mn₂O₃ und Mn₃O₄), Kupferoxid, Silberoxid, Quecksilberoxid, Manganphosphat, Bismuttrioxid, m-Dinitrobenzol und Chinone vorgeschlagen. Mangandioxid wird besonders hervorgehoben, da es preisgünstig in großen Mengen zu beziehen sei und seine Eigenschaften in bezug auf Batterien bekannt seien. Zudem sei es ungiftig. Als Katalysatoren werden Palladium, Platin und Rhodium vorgeschlagen. Palladium wird bevorzugt, da es die Eigenschaft hat, Wasserstoff zu speichern. Es soll auf einem Aktivkohlesubstrat beigemischt werden.

Die Reihe der Katalysatoren wurde in der folgenden Patentschrift [KOZ-76] um Silberoxid ergänzt. Bei einer Mischung mit Palladium stellte man fest, daß auch Kohlenmonoxid (CO) gut adsorbiert wird. In einem Haltbarkeitstest zeigte sich, daß das Material auch nach einer Lagerungszeit von fünf Jahren an Luft eine gute Reaktivität besitzt, seine Kapazität aber auf ca. 70 % sinkt. Nach der Reduktion mit Wasserstoff reoxidiert das Material an Luft bis zu 30–60 %.

In einem Folgepatent [KOZ-80] wurde Silberoxid (Ag₂O) als Katalysator auf elektrolytisch hergestelltem Mangandioxid zur Absorption von Wasserstoff angemeldet. Die

Katalysatormenge soll 1–10 % Silberoxid betragen und durch mechanisches Mischen unter Beigabe von Wasser aufgebracht werden. Die Reaktion läuft auch bei Anwesenheit geringer Mengen Feuchtigkeit ab. Als Einsatzmöglichkeiten sieht der Autor unter anderem auch Kernreaktoren.

Silberoxid allein hat kaum eine katalytische Wirkung auf Wasserstoff. Erst durch die Verbindung mit Mangan wird der Katalysator aktiv. Dann ist er in etwa so wirksam wie Palladium [KOZ-81]. Dafür ist ein inniger Kontakt notwendig. Der kann z. B. durch Erwärmen beim Mischen erreicht werden.

Am Teilinstitut 3 für Sicherheits- und Reaktorforschung des Forschungszentrums Jülich begannen 1986 Untersuchungen zur Beseitigung von Wasserstoff aus radioaktiven Abfallgebänden [LAM-88]. Es handelt sich dabei einerseits um Radiolysewasserstoff, andererseits um Wasserstoff aus der Oxidation metallischer Bestandteile. Die Abfälle waren in einer Zementmatrix fixiert. Der Untersuchungsbericht nennt Mangandioxid mit Silberoxid und Kaliumpermanganat (KMnO_4) als Oxidationsmittel. Beide zeigten eine gute Wirksamkeit. Kaliumpermanganat reagierte schon bei niedrigen Temperaturen mit Wasserstoff. Mangandioxid mit Silberoxid benötigte hingegen eine Reaktionstemperatur von über 60°C . Die Reaktionsgeschwindigkeit gröberer KMnO_4 -Kristalle war sehr gering. Es mußte möglichst fein auf ein Trägermaterial aufgebracht werden. Für zementierte Gebinde war dies kein Problem, da der Zement mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung angemischt werden konnte. Stöchiometrisch vermag 1 kg KMnO_4 eine Menge von 215 l (9,59 mol) Wasserstoff zu Wasser zu oxidieren.

Später wurde die Arbeit auf die Gasentwicklung superkompakter Abfallprodukte bei der unterirdischen Endlagerung ausgedehnt. Hier wurde Mangandioxid mit Silberoxid der Vorzug gegeben. Versuche zur freien Beimengung des Materials zeigten, daß seine Reaktivität und Kapazität durch Feuchtigkeit beeinträchtigt wurden. Vor allem der Einfluß von Salzen verringerte die Wirksamkeit drastisch. Daher wurde vorgeschlagen, es in einer Dose, die mit einer Berstscheibe verschlossen ist, unter dem Faßdeckel anzubringen [ČOM-92]. Die Untersuchung verschiedener Grundstoffe und Herstellungsmethoden zeigte, daß mittels Adsorption von Silbernitrat auf elektrolytisch hergestelltem Mangandioxid mit anschließender Ausfällung mittels Natriumhydroxid das reaktivste Material hergestellt werden konnte. Erwärmung über eine Temperatur von 100°C bei der Trocknung verschlechterte die Wirksamkeit, radioaktive Bestrahlung verbesserte sie. Die Kapazität ist mit 9,22 mol H_2/kg angegeben [ODO-94] und [ODO-95].

Eine weitere Arbeit dieses Teilinstituts befaßte sich mit der Bindung von Tritium aus Lager- und Transportbehältern des Typs CASTOR-BARRE [ČOM-91] und [ČOM-92]. In diesen werden ausgediente Absorberelemente zwischengelagert, die einen hohen Anteil an Tritium in der Form HT aufweisen. Bei dem aufgrund der hohen Nachwär-

leistung zu erwartenden Temperaturniveau wird das Tritium freigesetzt, das dann in die Behälterwandung diffundiert. Um eine Überschreitung der Grenzwerte zu vermeiden, wurde der Einsatz von Mangandioxid mit Silberoxid in Verbindung mit Calciumoxid (CaO) erprobt. In dem Gemisch der beiden Komponenten wird der tritiumhaltige Wasserstoff erst oxidiert und sogleich durch die Bildung von Calciumhydroxid (Ca(OH)(OT)) absorbiert. Das Mangandioxid wurde gemäß der Empfehlung in [KOZ-81] mit 10 gew.% Silberoxid vermischt. Diese Mischung aus Oxidations- und Trocknungsmitteln war in der Lage, die Wasserstoffkonzentration in einer Stickstoffatmosphäre bis unter 0,1 vol% zu senken. Die Gleichgewichtskonzentration in der Atmosphäre über frischem Reaktionsmaterial betrug 15 ppm Wasserstoff bei einem Druck der Atmosphäre von etwa 920 mbar, einer Temperatur von 110 °C und 5 ppm Feuchte. Nach einer Ausnutzung der Umsatzkapazität von 20 % stieg die Gleichgewichtskonzentration bei sonst gleichen Bedingungen auf etwa 220 ppm. Die maximale Kapazität wurde mit 236 Nm³/kg (etwa 10,5 mol/kg) angegeben. Eine Untersuchung der Strahlenfestigkeit des Materials zeigte, daß die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion nach einer γ -Bestrahlung schneller abläuft.

In einer kürzlich veröffentlichten Studie zur Verringerung des Wasserstoffrisikos infolge von Radiolyse in nuklearen Anlagen wurden verschiedene Oxidationsmittel und Katalysatoren auf ihr Anwendungspotential hin untersucht [BOU-00]. Als Oxidationsmittel mit der größten Kapazität für Wasserstoff wurden dort Mangandioxid mit den Katalysatoren Silberoxid (Ag₂O, 196 Ncm³ H₂/g), Silber-Mangan (Ag-Mn, 212 Ncm³ H₂/g), Palladiumoxid (PdO 275 Ncm³ H₂/g) sowie Platinoxid (PtO 238 Ncm³ H₂/g) als auch Silberoxid und Rutheniumdioxid, jeweils mit einer Palladium-Aktivkohle-Verbindung als Katalysator (>280 Ncm³ H₂/g) eingesetzt. Die Katalysatormenge betrug jeweils 10 gew.%, die Werte gelten für eine Reaktion bei Raumtemperatur. Mangandioxid mit Silberoxid wurde als vielversprechende Möglichkeit angesehen.

In einer Information der ehemaligen Firma DODUCO, jetzt Engelhard, wird Kupfer mit aktivierenden Zusätzen auf einem Trägermaterial angeboten. Mit dem Material kann Sauerstoff durch Oxidation des Kupfers aus einem Inertgas entfernt werden. Bei der Regeneration wird er mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid reduziert. Die Arbeitstemperaturen liegen im Bereich 150–250 °C. Der Wert von 300 °C darf nicht überschritten werden. Das Schüttgewicht beträgt 800 g/Liter, die Aufnahmekapazität wird mit 60 l Wasserstoff pro Liter Katalysator angegeben.

3.2. Membrantrennverfahren

Der Gastransport in Membranen wird schon seit über 130 Jahren untersucht. Ihr Einsatz verspricht Energieeffizienz und Einfachheit. Dies macht sie für Gastrennungen zu

sehr attraktiven Lösungen.

Zunächst kamen mikroporöse Membranen zum Einsatz. Ihr Porendurchmesser liegt im Bereich der Molekülgrößen und ist damit klein im Vergleich zu deren mittlerer freien Weglänge. Bei diesen Größenverhältnissen tritt Knudsen-Diffusion auf. Der damit erreichbare Trennfaktor ist proportional zur Wurzel des Quotienten der Molekulargewichte und damit gering. Ein Vorteil ist die Eignung für die Trennung von Isotopen eines Stoffes. Dies wurde im 2. Weltkrieg in den USA zur Anreicherung von Uran 235 für den Bau der Atombombe genutzt. Eine solche Anlage ist aber aufgrund des hohen Material- und Energieaufwandes nicht unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu betreiben.

Bedeutung erlangten poröse Membranen bei der Abtrennung größerer Teilchen, z. B. von Kolloiden durch Ultrafiltration. Mit der Entwicklung neuer, feinstporöser Keramiken sind neue Einsatzgebiete, auch im Bereich Gastrennung, hinzugekommen. Keramikmembranen sind sehr widerstandsfähig gegen aggressive Chemikalien und hohe Temperaturen [ECN].

Vielversprechend waren hier dichte Lösungs-Diffusions-Membranen. Wegen ihres hohen Transportwiderstandes wurde ihr Einsatz aber erst durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung asymmetrischer Polymermembranen von Loeb und Sourirajan [LOE-63] ermöglicht. Diese Membranen besitzen eine sehr dünne, dichte selektive Schicht, die von einer nichtselektiven porösen Schicht gestützt wird. Trotzdem gelang es erst Ende der siebziger Jahre der Firma Monsanto, eine wirtschaftlich interessante Membran auf den Markt zu bringen [FRI-87].

Monsanto entwickelte dafür das coating-Verfahren. Die sehr dünne, nicht fehlerfreie Trennschicht einer Polysulfon-Membran wird mittels einer Silikongummibeschichtung abgedichtet. Andere Firmen verfolgten das Konzept mit trockenen Celluloseacetat-Membranen. UBE führte 1985 eine Polyimid-Membranen ein [UBE-85]. Das Material ist widerstandsfähiger und besitzt einen besseren Trennfaktor als Polysulfon. Allerdings ist die Permeabilität geringer. Du Pont folgte im Jahr darauf mit einer Polyamid-Membran [DuP-86], die 1989 zusammen mit L'Air Liquide unter dem Systemnamen MEDAL eingeführt wurde [DuP-89].

Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der Trennfaktoren dieser Membranen. Der ideale Trennfaktor α_{ij} ist definiert als Verhältnis der Gasdurchlässigkeit des Materials für das reine Gas i zu der für das Gas j . Für den Werkstoff Polyamid der Membranen des Systems MEDAL stehen keine Werte zur Verfügung. Die Werte für Polyimid sind [UBE-94] entnommen, die restlichen stammen aus [FRI-87].

$\alpha_{ij} = P_i/P_j$	Polysulfon	Cellulose- acetat	Polyimid	Silikon- gummi
H ₂ /CO	40	40	100	—
H ₂ /CH ₄	60	60	300	0,7
H ₂ /N ₂	72	70	200	2
CO ₂ /CH ₄	25	30	25	0,3
O ₂ /N ₂	6	5,5	5	2

Tabelle 3.1.: Ideale Trennfaktoren α_{ij} als Quotienten der Permeabilitäten der Reingase

Das Hauptanwendungsgebiet solcher Membranen waren und sind Cracking- und Syntheseprozesse, in denen Wasserstoff in nicht verwertbarer Konzentration im Restgas auftritt. Mittels einer Membrantrennstufe kann der Wasserstoff jedoch soweit angereichert werden, daß eine Rückführung in den Prozeß zu einer Effektivitätssteigerung führt, die die Investition schnell bezahlt macht [KAP-96].

In neuerer Zeit kommen Kleinanlagen zur Herstellung von Stickstoff hinzu. Bei all diesen Anwendungen ist es wichtig, daß das Ausgangsgas schon unter Druck vorliegt. Dies trägt wesentlich zur Rentabilität des Prozesses bei.

Neben diesen industriellen Standardanwendungen zur Wasserstoffanreicherung gibt es Untersuchungen zur Abreicherung von Tritium und Deuterium. Die grundsätzliche Machbarkeit der Entfernung geringer Mengen Tritiums aus Stickstoff wird dargestellt [ITO-92] und in Anwendungen verifiziert. Diese reichen von der Reinigung des Gases einer Handschuhbox [LAB-95] bis zur Tritiumentfernung aus dem Reaktorraum eines Fusionsreaktors [HAY-95]. Die Untersuchungen wurden an UBE Polyimid-Membranen durchgeführt, da dieses Material sich wegen seiner thermischen und chemischen Beständigkeit sowie Strahlungsbeständigkeit [XU-95] besonders auszeichnet. Hinzu kommt ein guter Trennfaktor zwischen Stickstoff und Wasserstoff von ca. 100. Es wird aber auch darauf hingewiesen, daß Wasserdampf mit einem Trennfaktor H₂O/N₂ von ca. 10000 noch wesentlich besser permeiert [HIR-95].

Parallel zur Entwicklung von Polymermembranen hat die Erkenntnis, daß Wasserstoff von verschiedenen Metallen adsorbiert wird, zur Erforschung des Einsatzes dieser Metalle in Membranen geführt. Die Wasserstoffmoleküle werden dabei an der Metalloberfläche in Atome aufgespalten, geben ihr Elektron an das Metall ab und diffundieren dann als Proton durch das Metallgitter.

Problematisch ist hierbei insbesondere der schon 1866 von Graham für Palladium beschriebene Phasenübergang [COL-95]. Dieser führt zu Versprödung, extremen Materialspannungen und schließlich Rißbildung. Verschiedene andere vielversprechende

Metalle, wie z. B. Vanadium, besitzen darüber hinaus noch eine ausgeprägte Oxidationsneigung.

Erst 1960 fanden Hunter und Hickey [HUN-60], daß der Phasenübergang bei Palladium durch Zulegieren von Silber unterdrückt werden kann. In jüngeren Untersuchungen werden auch andere Verbindungen, wie Titan-Nickel, Vanadium-Nickel und Tantal-Niob, gegen Oxidationseinflüsse jeweils mit Palladium überzogen, untersucht [WEI-86], [AMA-91] und [BUX-96]. Sie versprechen ein günstigeres Verhältnis von Preis und Leistung und eventuell eine Ausweitung des Temperaturbereichs. Dieser liegt bei Palladium-Silber bei üblichen Legierungen zwischen 200 °C und 600 °C.

Eine weitere Möglichkeit, die Leistung zu steigern und die Kosten zu reduzieren, besteht in der Verringerung der Membrandicke. Da die Membran bei Dicken im μ -Bereich nicht mehr stabil ist, muß sie auf einen porösen Träger aufgebracht werden. Dies kann z. B. mittels Ablagerung aus einer wässrigen Lösung von $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ auf einer vorher zur Aktivierung mit Platin-Palladium besputterten Oberfläche [KON-88] geschehen. Diese Aktivierung der Oberfläche ist auch durch eine Behandlung mit Zinkchlorid und Palladiumchlorid [COL-93] möglich. Eine weitere Methode ist die Absorption aus der Gasphase [MOR-96] und [YAN-94], wobei Palladiumacetat verdampft und durch den porösen Träger gesogen wird. Dabei bilden sich dünne Membranen in den Poren. Kommerziell werden solche Membranen mit einem Keramikrohr als Träger und einer Schichtdicke von etwa 7 μm angeboten [JM].

Die Einsatzmöglichkeiten dieser Membranen gehen über die der Polymermembranen hinaus. So lassen sie sich nicht nur in herkömmlichen Trennstufen, sondern aufgrund ihrer thermischen Beständigkeit auch direkt in Reaktoren einsetzen [GOV-91] und [KIK-95]. Deren Wirkungsgrad kann durch die direkte Entfernung des Wasserstoffes gesteigert werden.

Metallmembranen eignen sich aber insbesondere zur Herstellung von Reinstwasserstoff, da ausschließlich Wasserstoffatome durch das Metallgitter diffundieren können. Ihr Haupteinsatzgebiet liegt hier in der Halbleiterindustrie. In jüngster Zeit sind sie aber auch für die Reinigung von Brenngas für Brennstoffzellen interessant geworden.

Zur Entfernung von Wasserstoff nach einem schweren Störfall mittels Tantal- und Niob-Membranen gibt es schon erste Untersuchungen [YOS-99]. Eine mit Palladium beschichtete Tantal-Membran zeigte die besten Eigenschaften in einem Temperaturbereich von 80 °C bis 145 °C und Drücken bis 8 bar. Es handelt sich um eine Rohrmembran mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Wandstärke von 0,1 mm. Die Dicke der Beschichtung betrug 0,5 μm . Um mit einer solchen Membran mehr als 1,6 t Wasserstoff bei einem Partialdruck von 3,88 bar binnen 24 h entfernen zu können,

würde bei einer ermittelten Permeabilität von $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m s Pa}^{1/2})$ eine Rohrlänge von etwa 3600 m benötigt.

3.3. Absorptionsmittel

Für den Einsatz von Wasserstoff in der Energiewirtschaft ist die Möglichkeit seiner Speicherung eine Grundvoraussetzung. Daher wurden bzw. werden zahlreiche Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt. Kernpunkt der Untersuchungen sind im wesentlichen Metallhydridsysteme, deren Kapazität, Wirkungsgrad und Zyklierfähigkeit betrachtet werden [BER-88] und [HYN-96]. Unter diesen Gesichtspunkten werden auch exotischere Methoden, wie z. B. die Hydrierung von Toluol zu Methylcyclohexan, untersucht [NEW-96]. Gemeinsam ist diesen Systemen zur reversiblen Speicherung, daß die Wasserstoffaufnahme unter hohen Drücken und Temperaturen abläuft. Bei den Metallhydriden nimmt die Aufnahmebereitschaft für Wasserstoff unter dem Einfluß von Fremdgasen stark ab.

Irreversible Wasserstoffbindung bei niedrigen Drücken und moderaten Temperaturen spielt in der Hochvakuumtechnik eine Rolle. Hier muß der Wasserstoff, der aus den Stahlummantelungen herausdiffundiert, in Gettermaterialien gebunden werden. Problematisch bei diesen Materialien ist, daß sie aktiviert werden müssen. Das bedeutet, daß die Schicht von Fremdatomen, die sich auf der Oberfläche festgesetzt haben, mittels Erhitzen beseitigt werden muß, damit der Wasserstoff hineindringen kann.

Diese Eigenschaften sprechen gegen den Einsatz in einer passiv wirkenden Einrichtung zur Wasserstoffbeseitigung nach einem schweren Störfall. Es muß bei der gegebenen Atmosphäre ein guter Wirkungsgrad erreicht werden. Bei Materialien die aktiviert werden müssen, ist der Zustand nach längerem Kontakt mit der Containmentatmosphäre aufgrund der Wiederbelegung der Oberfläche unbestimmt. Daher läßt sich ihre Wirksamkeit schlecht vorhersagen. Zudem sind in einer Störfallatmosphäre neben großen Mengen Wasserdampf auch Kohlenmonoxid und verschiedene Jod- und Cäsiumverbindungen anwesend. Diese Gase neigen dazu, katalytisch wirkende Oberflächen zu vergiften. Aufgrund dieser ungünstigen Voraussetzungen werden Absorptionsmittel im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

4 Auswahl der Probenmaterialien und theoretische Grundlagen

4.1. Oxidationsmittel

4.1.1. Auswahl des Probenmaterials

Aus der Recherche in Kap. 3.1 folgt, daß Mangandioxid eine hohe Kapazität besitzt, ungiftig, preisgünstig und leicht mit Silberoxid, das zusammen mit Mangan eine katalytische Wirkung auf Wasserstoff hat, zu beschichten ist. Bei anderen Oxidationsmitteln, wie z. B. Kupferoxid, treten Probleme bei höheren Temperaturen auf. Das Material verliert seine Wirksamkeit bei Temperaturen über 300 °C. Da die Verfahrensparameter, insbesondere bezüglich des Wasserstoffgehaltes, bei dieser Anwendung nicht einstellbar sind, muß das Oxidationsmittel unter allen Atmosphärenbedingungen und in einem weiten Temperaturbereich reaktionsfähig sein.

Das im Zusammenhang mit Wasserstoff in Abfallgebinden ebenfalls untersuchte Kaliumpermanganat besitzt keine größere Kapazität als Mangandioxid. Wegen seiner guten Wasserlöslichkeit ist es aber in der feuchten Störfallatmosphäre schwer bereitzustellen. Es müßte auf ein Trägermaterial aufgezogen werden. Folglich würde damit noch mehr Raum beansprucht.

Als Oxidationsmittel mit größerer Kapazität sind höhere Metalloxide denkbar. Diese sind jedoch meist instabil und führen zu sehr heftigen Reaktionen.

Der Vergleich zeigt, daß Mangandioxid die günstigste Wahl für ein Oxidationsmittel ist. Daher wurden die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit mit Mangandioxid durchgeführt.

4.1.2. Die Reaktion von Mangandioxid mit Wasserstoff Effekte beim Stofftransport und der Reaktion

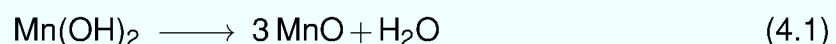
Das ausgewählte Oxidationsmittel, Mangandioxid mit Silberoxidkatalysator, besitzt die größte Leistungsfähigkeit, wenn es auf dem Wege der Elektrolyse hergestellt wird. Bei diesem Herstellungsprozeß fällt Mangandioxid im kleinen Kristallen aus, deren Abmessungen von molekularen Größenordnungen bis zu etwa 0,1 mm reichen. Es wird im weiteren Verlauf der Arbeit als pulverförmig angesehen. Die heterogene Reaktion an Mangandioxid läßt sich in zwei Schritte teilen:

1. Den diffusiven Stofftransport zwischen dem Gasraum und der Oberfläche der Mangandioxidkristalle und
2. die chemische Reaktion auf der Oberfläche, die die Vorgänge von der Adsorption des Wasserstoffs bis zur Desorption des Wassers umfaßt.

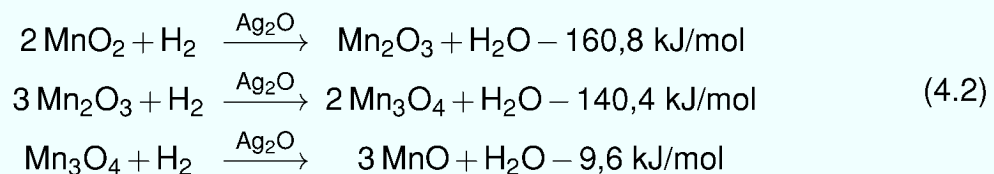
Der jeweils langsamere Vorgang bestimmt die Geschwindigkeit der Reaktion. Die atmosphärischen Bedingungen, unter denen die Reaktion abläuft, beeinflußt die Kinetik der beiden Teilschritte. In diesem Kapitel werden die theoretischen Hintergründe dieser Beeinflussung dargestellt und ihre Auswirkung abgeschätzt. Die dabei erzeugten Effekte überdecken sich teilweise und sind nur schwer voneinander abzugrenzen. Zur Betrachtung der tatsächlichen Auswirkungen wurden Versuche durchgeführt.

Die chemische Reaktion

Der als „chemisch“ bezeichnete Teil der Reaktion beginnt mit der Adsorption des gasförmigen Wasserstoffs auf der Oberfläche eines mit Silberoxid-Partikeln besetzten Mangandioxidkristalls. Dort wird er durch die katalytische Wirkung der Silberoxid-Mangan-Verbindung dissoziiert. Dabei gibt er sein Elektron ab und geht mit dem an das Mangan gebundenen Sauerstoff eine Verbindung ein. Es entsteht zunächst eine Hydroxid-Gruppe (OH). Durch Reaktion mit einem weiteren Wasserstoffatom oder einem anderen Hydroxid entsteht Wasser, das bei höherer Temperatur desorbiert. Die Desorptionswärme für die Reaktion



beträgt 66,48 kJ/Mol. Bei der Oxidation des Wasserstoffs werden je nach Oxidationsgrad des Mangans unterschiedliche Energien freigesetzt:



Der Ionenradius des Mangans vergrößert sich infolge der Reduktion. Dies führt zu einer Volumenvergrößerung der Kristalle.

Eine Vorwegbeurteilung der Einflüsse insbesondere von Temperatur und Dampfgehalt der Atmosphäre ist aufgrund der besonderen Struktur der von Oxiden des Mangans gebildeten Kristalle schwierig. Wasser spielt darin eine besondere Rolle. Es

wird an den für die Reaktivität wichtigen Kationen-Fehlstellen in den Kristall eingebaut [RUE-88a]. Das bei dem Elektrolyse-Prozeß entstehende γ -MnO₂ entspricht laut Ruetschi typischerweise der Strukturformel $\text{Mn}_{0,865}^{4+} \cdot \text{Mn}_{0,075}^{3+} \cdot \text{O}_{1,685}^{2-} \cdot \text{OH}_{0,315}^{-}$. Die Schreibweise $\text{MnO}_{1,96} \cdot 0,17 \text{H}_2\text{O}$ macht den Wassergehalt deutlicher, läßt seine starke Bindung an den Kristall aber nicht erkennen. Diese Kristallform existiert für MnO_x mit $(1,5 \leq x \leq 2,0)$. Das Potential E° und damit die freie Bildungsenergie nehmen linear mit x ab [BRI-65]. Das Kristallwasser läßt sich durch Erhitzen zwischen 100 °C und 400 °C austreiben [RUE-88a]. Der Wasserverlust verläuft dabei linear zur Temperatur. Da das Wasser an die Fehlstellen gebunden ist, kann es nur durch Verschiebung der Fehlstellen zum Rand des Kristalls freigesetzt werden. Dies verringert die Reaktivität als Oxidationsmittel. Diese innere Wirkung der Einflußgrößen ist der äußeren, nämlich der Bereitstellung von Aktivierungsenergie durch Erhöhung der Temperatur und Belegung der aktiven Oberfläche mit adsorbiertem Wasser, entgegengesetzt.

Da die Aktivierungsenergie wesentlich für das Ablaufen der Reaktion ist, wird eine Erhöhung der Temperatur dieses zunächst beschleunigen. In Ermangelung eines quantitativen Zusammenhangs zwischen Kationen-Fehlstellenzahl und Reaktivität kann keine Aussage getroffen werden, ab welcher Temperatur sich eine „Fehlerbereinigung“ des Kristalls auswirkt. Auch die Auswirkung von Wasserdampf in der Atmosphäre erscheint in diesem Zusammenhang ambivalent. Einerseits ist es möglich, daß die Anwesenheit von Dampf die Anzahl der Fehlstellen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit günstig beeinflußt. Andererseits adsorbiert Wasser bei niedrigen Temperaturen an der Oberfläche, insbesondere in den Poren des Materials. Das absorbierte Wasser erschwert den Zugang des Wasserstoffs zu aktiven Zentren der Oberfläche. Dies verringert die Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine Reaktion zwischen Mangandioxid und Wasserstoff läuft erst bei sehr hohen Temperaturen ab. Mittels eines Katalysators kann die benötigte Aktivierungsenergie soweit gesenkt werden, daß eine Reaktion sogar schon bei Raumtemperatur stattfindet [BOU-00]. Unter mehreren Katalysatoren hat sich Silberoxid als vom Preis-Leistungs-Verhältnis günstigste Lösung erwiesen. Das Silberoxid alleine ist kein guter Katalysator. In Verbindung mit Manganoxiden erreicht es jedoch eine Aktivität ähnlich der von Palladium [KOZ-81]. Über den Katalysatorgehalt kann die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt werden. Eine größere Katalysatormenge bietet mehr aktive Stellen an der Oberfläche und vergrößert so die Umsatzrate.

Eine heterogene Reaktion sollte vollständig ablaufen, da Gleichgewichte nur auf eine Phase bezogen sind. Geht das Produkt nach der Reaktion in eine andere Phase als die, in der die Reaktion stattfindet, über, so wird das Gleichgewicht erst bei vollem Umsatz erreicht. Bei der Reaktion von Mangandioxid mit Wasserstoff gibt es zwei Möglichkeiten, daß dies nicht eintritt. Zunächst ist nicht sichergestellt, daß das Was-

ser tatsächlich desorbiert. Die Verbindung $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ist ein stabiles Mineral [BRI-65], dessen Bildung unter gesättigten Bedingungen auch bei höheren Temperaturen sehr wahrscheinlich ist. In diesem Fall handelt es sich um eine teilweise homogene Reaktion. Bei einer homogenen Gleichgewichtsreaktion kann der Umsatzgrad nicht von dem Katalysatorgehalt beeinflusst werden. Es ist jedoch denkbar, daß über die Reaktionsgeschwindigkeit die Temperaturführung der Reaktion für den Umsatz positiv oder negativ beeinflusst wird.

Bei der Reaktion des Mangandioxids zu Manganoxid werden mehrere Oxidationsstufen durchlaufen. Die bei der Reaktion mit Wasserstoff freigesetzte Energie wird mit fortschreitender Reduktion geringer, und die Reaktion selber wird langsamer. Dies hat zur Folge, daß bei einem höheren Umsatzgrad die im Schnitt pro Mol oxidierten Wasserstoffs freigesetzte Energie niedriger ist. Es wird daher eine geringere Temperaturdifferenz zwischen Oxidationsmittel und Umgebung erreicht als bei einem niedrigen Umsatzgrad.

Bei einer heterogenen Reaktion ist eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck zu erwarten [ČOM-92]. Eine Anhebung des Wasserstoffpartialdrucks, entweder durch eine Gesamtdruckerhöhung bei gleichem Molanteil oder eine Erhöhung der Konzentration, bewirken also eine proportionale Beschleunigung der Reaktion.

Der Wärme- und Stofftransport

Den besten Stofftransport gewährleistet eine Durchströmung des Materials. Da es sich aber um eine sehr feinkörnige Schüttung handelt, kann dies aufgrund des Strömungswiderstandes nicht mit einem passiv arbeitenden Apparat verwirklicht werden. Das Pulver muß in ein gasdurchlässiges Gefäß verpackt werden. Dieses Gefäß kann umströmt werden. Der Wärme- und Stofftransport zwischen Strömung und Pulver geschieht diffusiv. Die verschiedenen Atmosphärenparameter wirken sich wie folgt auf den Transport aus:

Temperatur Eine Erhöhung der Temperatur bedeutet eine Erhöhung der Bewegungsenergie der Moleküle. Dies bewirkt, wie Abbildung 4.1 zeigt, eine starke Vergrößerung der Diffusionsgeschwindigkeit und eine geringe Zunahme der Wärmeleitfähigkeit. Der Diffusionskoeffizient ist proportional zu $T^{1,75}$, wobei die Temperatur in Kelvin eingesetzt wird. Der effektiv auftretende Molenstrom hängt aber nicht nur von der Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle, sondern auch von deren Dichte ab. Diese ist umgekehrt proportional zur Temperatur. Geht man davon aus, daß das Konzentrationsprofil sich nicht ändert, so ist der Molenfluß proportional zu $T^{0,75}$.

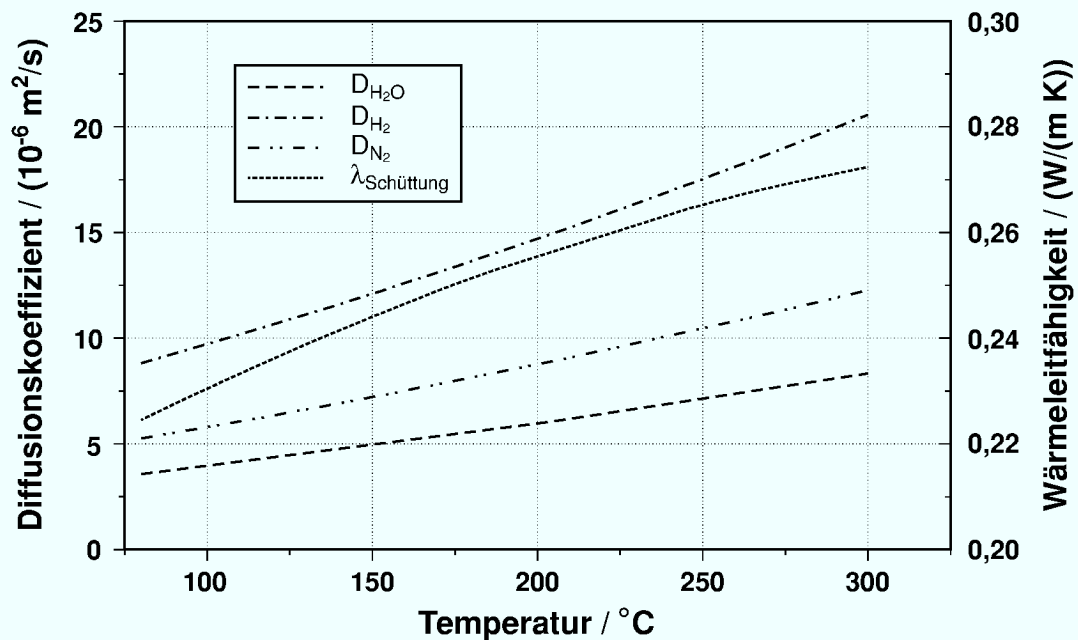


Abbildung 4.1.: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf, Wasserstoff und Stickstoff sowie der Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung, bezogen auf eine Gasmischung mit $y_{H_2O} = 0,105$, $y_{H_2} = 0,2$, $y_{N_2} = 0,695$ und $p = 4,5$ bar

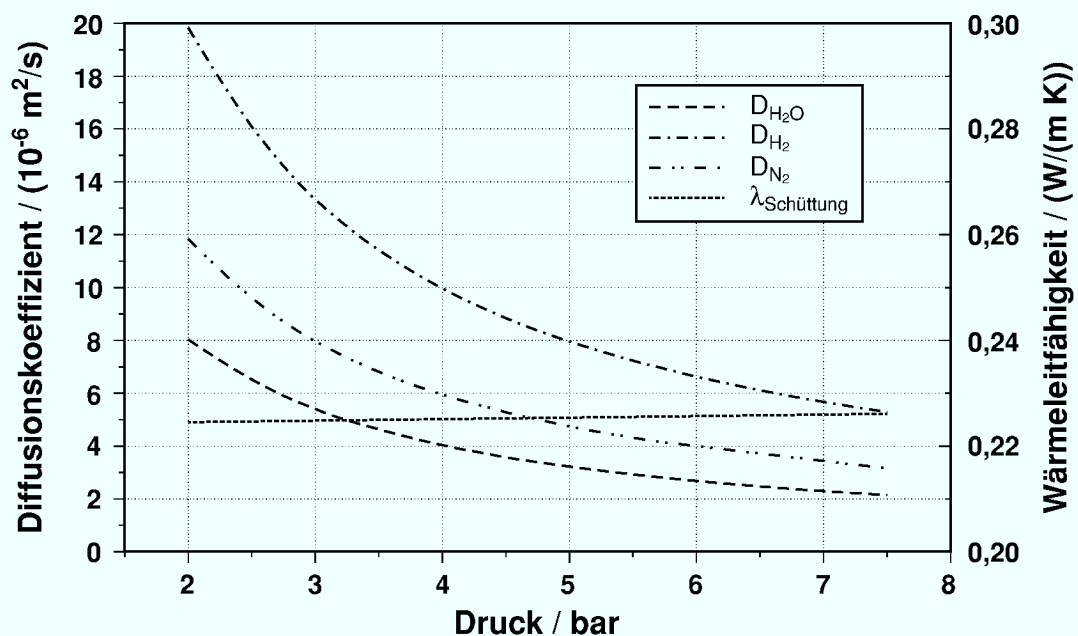


Abbildung 4.2.: Druckabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf, Wasserstoff und Stickstoff sowie der Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung bezogen auf eine Gasmischung mit $y_{H_2O} = 0,105$, $y_{H_2} = 0,2$, $y_{N_2} = 0,695$ und einer Temperatur von $80^{\circ}C$

Druck Bei steigendem Druck nimmt die Moleküldichte und damit die Stoßhäufigkeit zwischen den Molekülen zu. Dementsprechend nimmt die freie Weglänge ab. Die hierdurch bedingte Verringerung der Verteilungsgeschwindigkeit der Moleküle wird im umgekehrt proportionalen Verhältnis der Diffusionskoeffizienten zum Druck wiedergegeben. Abbildung 4.2 zeigt dies anschaulich. Wie schon bei der Temperaturabhängigkeit bemerkt, ist der Molenfluß auch proportional zur Dichte, die wiederum proportional zum Druck ist. Daher wirkt sich eine Erhöhung des Drucks bei gleichem Konzentrationsprofil nicht auf den Molenfluß aus.

Die Wärmeleitfähigkeit steigt geringfügig mit dem Druck. Dies ist jedoch bei niedrigen Drücken vernachlässigbar.

Gaszusammensetzung Zur Veranschaulichung der Auswirkung der Gaszusammensetzung auf den Wärme- und Stoffübergang dienen die Abbildungen 4.3 bis 4.5. Beim Fehlen der dritten Komponente sind die beiden anderen Diffusionskoeffizienten gleich dem der binären Mischung. Der Diffusionskoeffizient der veränderten Komponente bleibt konstant, da sich das Verhältnis der beiden anderen Komponenten zueinander nicht ändert.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserdampf liegt zwischen der von Wasserstoff und Stickstoff. Bei der Vergrößerung des Wasserdampfanteils in einem Gemisch wird die Diffusion des Wasserstoffs schneller. Sie geht dabei in den höheren Diffusionskoeffizienten zwischen Wasserdampf und Wasserstoff über. Umgekehrt verringert sich die Diffusionsgeschwindigkeit des Stickstoffs, bis sie den Wert eines Wasserdampf-Stickstoff-Gemisches erreicht (Abb. 4.3). Die Wärmeleitfähigkeit von Wasserdampf ist niedriger als die der beiden anderen Gase. Bei Vergrößerung des Dampfanteils verringert sich daher die Wärmeleitfähigkeit des Gemisches.

Vergrößert man, ausgehend von einem Wasserdampf-Stickstoff-Gemisch, den Wasserstoffanteil, so steigt die Diffusionsgeschwindigkeit der beiden anderen Komponenten. Ebenso steigt die Wärmeleitfähigkeit, die bei Wasserstoff um den Faktor 4,6 größer ist als bei einem gleichteiligen Dampf-Stickstoff-Gemisch (Abb. 4.4). Umgekehrt sinken die Diffusionskoeffizienten und die Wärmeleitfähigkeit bei Vergrößerung des Stickstoffanteils, wie es Abbildung 4.5 zeigt.

Kondensations- und Verdampfungseffekte Der Phasenübergang des Wassers tritt bei dem Wärme- und Stofftransport als Quelle bzw. Senke in Erscheinung. Da der Stofftransport nur in der Gasphase abläuft, verschwindet das kondensierte Wasser aus der Bilanz. Die freiwerdende Wärme tritt in der Wärmebilanz als Quelle auf. Der Vorgang hat beträchtliche Auswirkungen auf die Temperatur, wie Abbildung 4.6 zeigt.

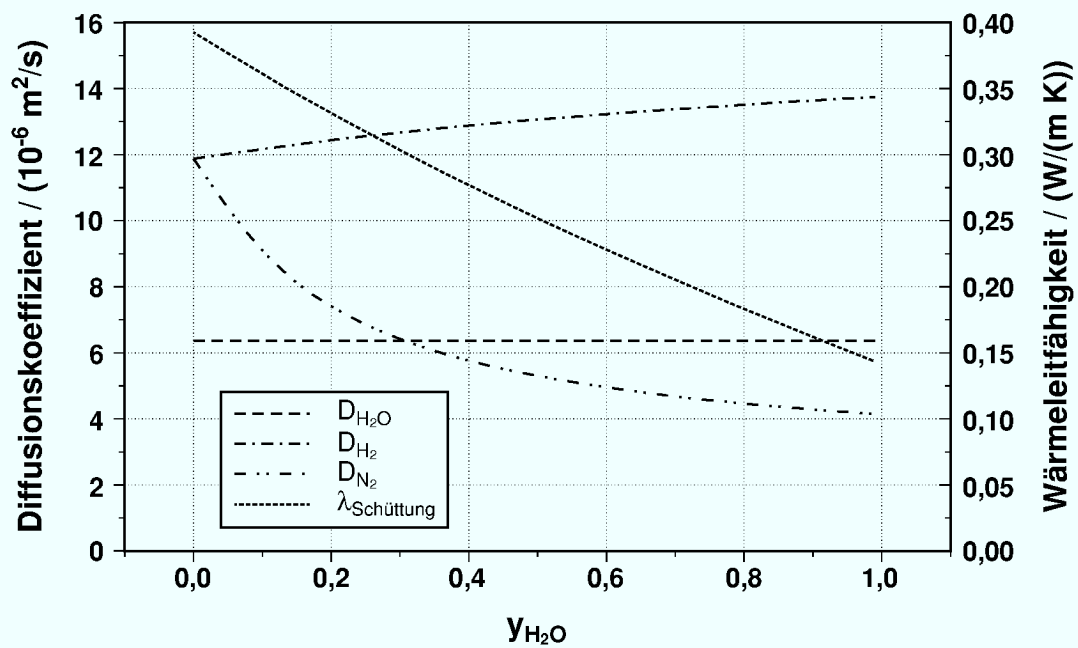


Abbildung 4.3.: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf, Wasserstoff und Stickstoff sowie der Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung von der Zusammensetzung der Gasmischung; Variation von $y_{\text{H}_2\text{O}}$ bei $y_{\text{H}_2} = y_{\text{N}_2}$, $p = 4,5 \text{ bar}$ und einer Temperatur von 150°C

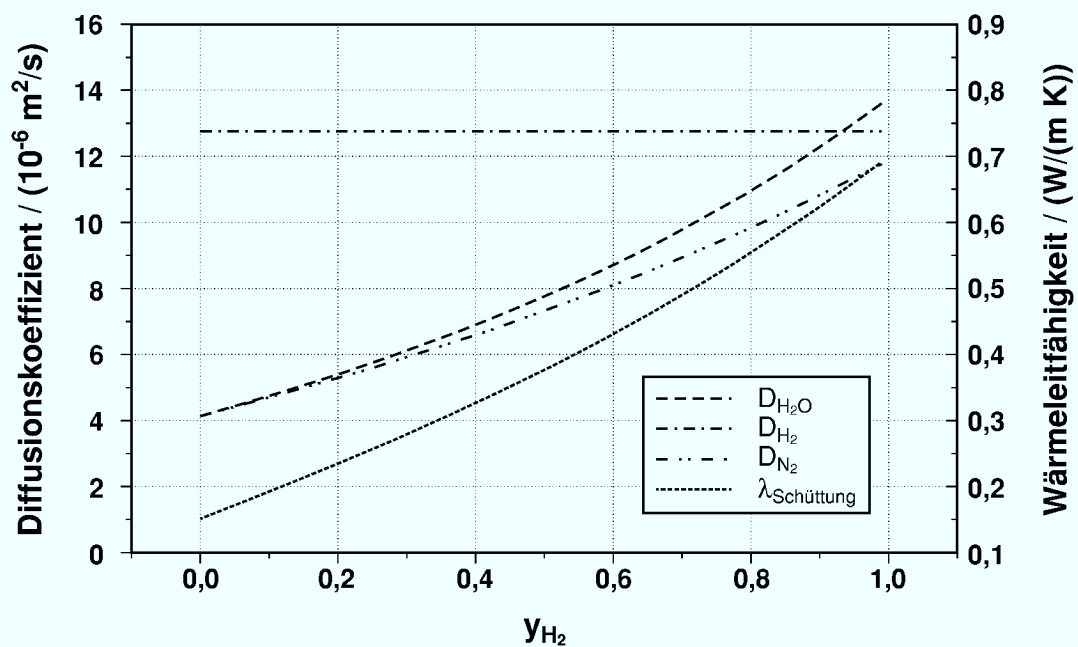


Abbildung 4.4.: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf, Wasserstoff und Stickstoff sowie der Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung von der Zusammensetzung der Gasmischung; Variation von y_{H_2} bei $y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{N}_2}$, $p = 4,5 \text{ bar}$ und einer Temperatur von 150°C

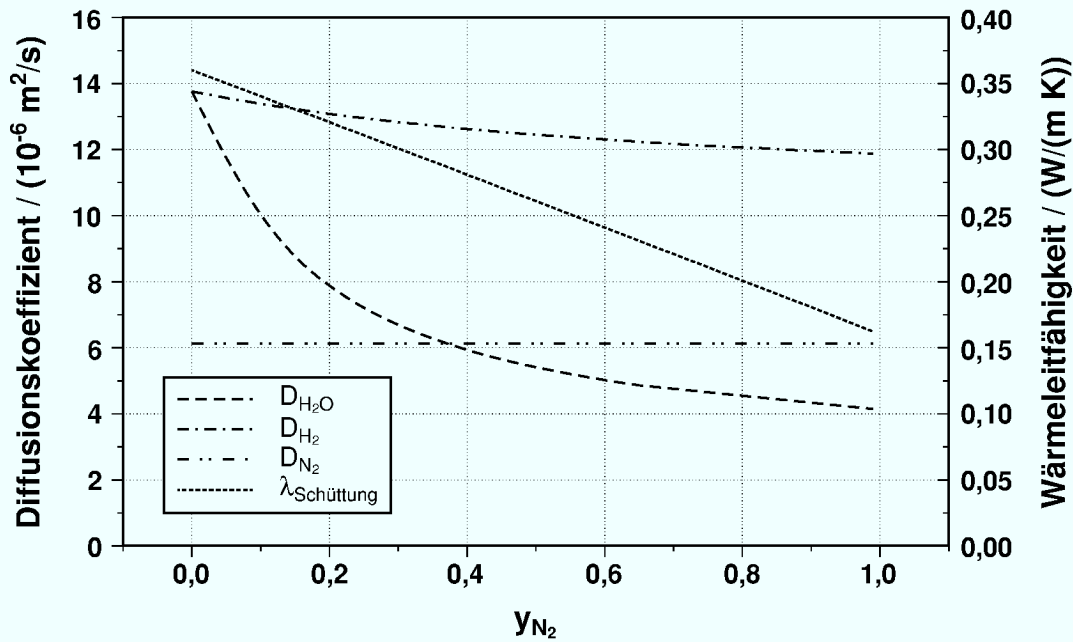


Abbildung 4.5.: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf, Wasserstoff und Stickstoff sowie der Wärmeleitfähigkeit in der Schüttung von der Zusammensetzung der Gasmischung; Variation von y_{N_2} bei $y_{H_2O} = y_{N_2}$, $p = 4,5 \text{ bar}$ und einer Temperatur von 150°C

Ein Problem bei der Abschätzung des Effektes ist die Überlagerung der physikalischen Adsorption auf der porösen Oberfläche des Materials, und der chemischen Adsorption als Kristallwasser, die langsamer abläuft und mehr Energie freisetzt. Dieser Vorgang könnte auch der Grund für die lange Zeitdauer bis zum Erreichen eines Gleichgewichts bei der Sorption sein, das mehr als 24 h in Anspruch nimmt. Bei der Desorption werden diese Energien entsprechend wieder aufgenommen.

Die Adsorption von Wasser auf dem Mangandioxid hat zur Folge, daß der Wasserstoff sich zunächst im Wasser lösen und dann hindurchdiffundieren muß. Zum Diffusionskoeffizienten konnte in der Literatur nur ein Wert von $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [ARP-87] bei einer Temperatur von 25°C gefunden werden. Aufgrund der großen Oberfläche der Kristalle von durchschnittlich $35 \text{ m}^2/\text{g}$ [SWI-00] ist der Wasserfilm aber selbst bei hoher Beladung so dünn, daß die Diffusion auch bei einem solch niedrigen Diffusionskoeffizienten keinen nennenswerten Widerstand darstellt. Der Ostwaldkoeffizient für die Löslichkeit ist nur in einem Temperaturbereich von 0°C bis 80°C bei einem Druck von $101,3 \text{ kPa}$ bekannt [YOU-81]. Die Löslichkeit zeigt ein Minimum bei 50°C und steigt darüber stetig an. Abbildung 4.7 zeigt den Verlauf der Löslichkeit über der Temperatur mit einem als linear angenommenen weiteren Verlauf über 80°C .

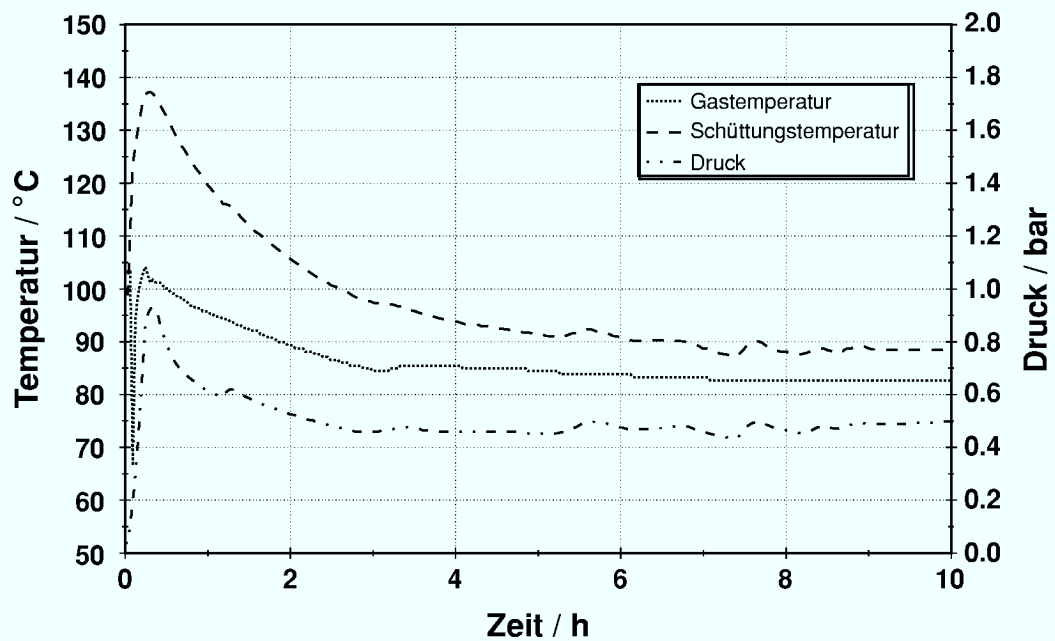


Abbildung 4.6.: Erwärmung einer Mangandioxidschüttung in einem zylindrischen, porösen Behälter aufgrund der Sorption von Dampf

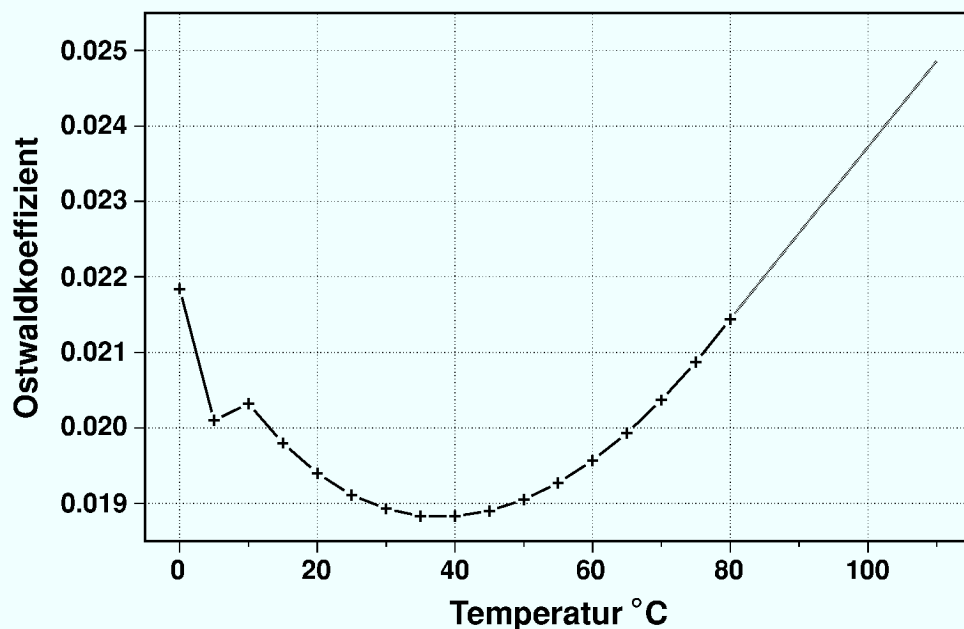


Abbildung 4.7.: Temperaturabhängigkeit des Ostwaldkoeffizienten mit Annahme eines linearen weiteren Verlaufs bei Temperaturen oberhalb 80°C

4.2. Membrantrennverfahren

4.2.1. Auswahl der Membranen

Für die Auswahl einer Membran sind in dieser Anwendung die Temperaturbereiche, denen die Membran ausgesetzt wird, und die Trennanforderungen entscheidend. Die

hier auftretenden Drücke liegen im unteren Bereich des sonst für Membrantrennverfahren üblichen. Druck- und Temperaturspitzen aufgrund von Wasserstoffverbrennungen sollten in jedem Fall vermieden werden, da sie die Integrität der Membran gefährden könnten.

Bei bestehenden Kraftwerken können die Temperaturen Werte von 80 °C bis 150 °C in der Kondensationskammer und bis zu 600 °C in der Druckkammer erreichen (siehe Kap. 2.1). Für das in Planung befindliche Konzept des SWR 1000 werden Temperaturen von 80 °C in der Kondensationskammer und bis zu 170 °C in der Druckkammer errechnet, wobei die Temperaturen oberhalb der Gebäudekondensatoren nur 120 °C erreichen sollen.

Das bedeutet, daß die Membran über einen sehr breiten Temperaturbereich stabil arbeiten muß. Von den Polymermembranen käme hier einzig eine Polyimid-Membran in Frage, die bis zu einer Temperatur von 150 °C arbeitet. Sie müßte aber sicher vor höheren Temperaturen geschützt werden. Ein weiteres Problem ist hier die hohe Durchlässigkeit für Wasserdampf. Es müßte geklärt werden, ob im Wasser gelöstes Jod oder Cäsium mitgeschleppt würde.

Mit porösen Keramikmembranen werden heute Permeabilitätsverhältnisse H_2/N_2 von bis zu 20 erreicht. Das bedeutet, daß Wasserstoff unter gleichen Bedingungen 20 mal schneller durch die Membran dringt als Stickstoff. Dabei ist der Werkstoff weitgehend temperaturbeständig. Aufgrund der geringen Porendurchmesser ist hier aber mit Porenkondensation zu rechnen. Schon bei geringen Dampfdrücken im Gas werden die Poren von kondensiertem Wasser verschlossen. So gibt der Hersteller ECN an, seine Membran müsse vor dem Einsatz bei einer Temperatur von 300 °C im Vakuum getrocknet werden, da die Luftfeuchtigkeit die Poren verschließe.

Metallmembranen stellen hier eine bessere Wahl dar, da sie ausschließlich für Wasserstoff permeabel und auch bei höheren Temperaturen beständig sind. Zu beachten ist aber, daß die Membranlegierung auf den Temperatur- und Wasserstoffdruckbereich eingestellt sein muß. Abbildung 4.8 zeigt die Ausdehnung einer für Membranen üblichen Palladium-Silber-Legierung aufgrund der Wasserstoffaufnahme über der Temperatur. Man erkennt, daß gerade bei den oben genannten Temperaturbereichen ein Maximum der Ausdehnung auftritt. Wird zu viel Wasserstoff aufgenommen, kommt es zur Bildung einer β -Hydridphase. Diese Modifikation des Hydrids ist sehr spröde, und aufgrund der Spannungen im Material kann dies zu Rißbildung führen. Dem kann durch Vergrößerung des Silbergehaltes entgegengewirkt werden. Dabei ist zu beachten, daß sich die Permeabilität mit steigendem Silbergehalt verschlechtert.

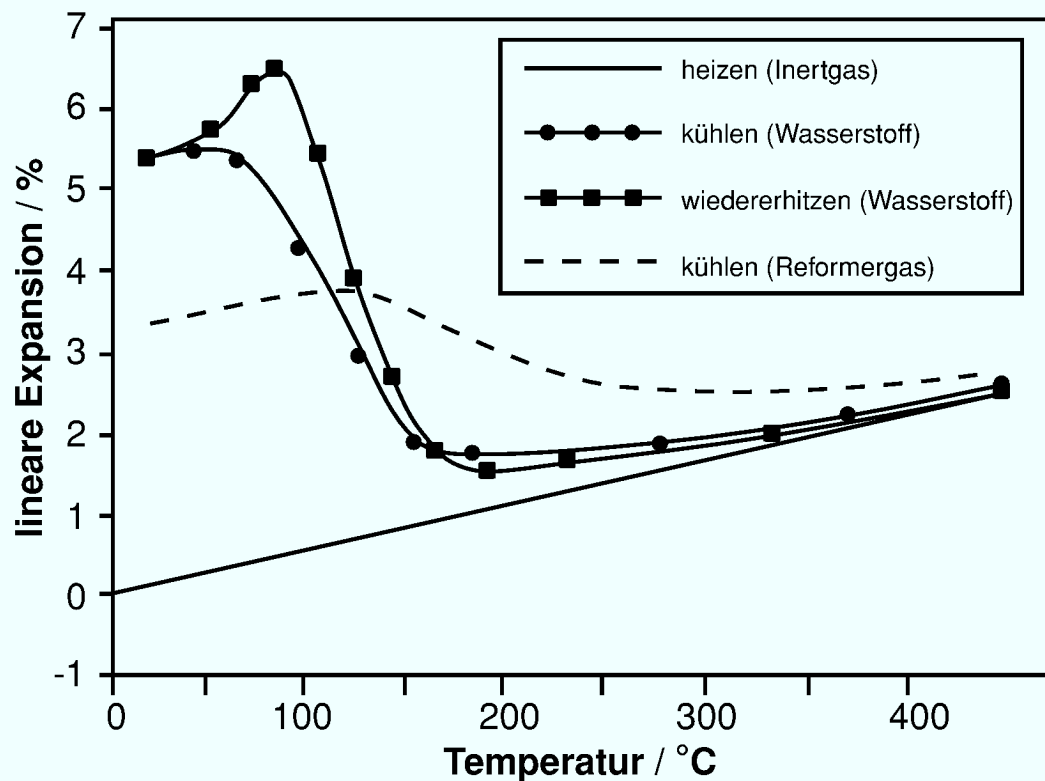


Abbildung 4.8.: Vergleich der linearen Ausdehnungen eines Pd-Ag Rohres, welches in Inertgas, reinem Wasserstoff und Reformergas aufgeheizt und abgekühlt wird [BOO-96]

4.2.2. Modell der Abtrennung mittels Membran

Abbildung 4.9 zeigt, wie sich im allgemeinen der Stofftransport bei der Membrantrennung in vier Abschnitte mit unterschiedlichen Widerständen aufteilen läßt. Diese sind

- der Antransport durch die zuflußseitige Konzentrationsgrenzschicht,
- die Diffusion durch die aktive Trennschicht,
- der Fluß durch die poröse Stützschiicht (falls vorhanden) und
- der Abtransport durch die permeatseitige Konzentrationsgrenzschicht.

Der dritte Abschnitt tritt nur bei asymmetrischen Membranen, die eine poröse Stützschiicht besitzen, auf. Der Transport durch die Konzentrationsgrenzschichten wird im wesentlichen beeinflusst durch

- die Anströmung der Membran infolge natürlicher Konvektion im Behälter oder eines Temperaturgradienten zwischen Membran und Gas sowie

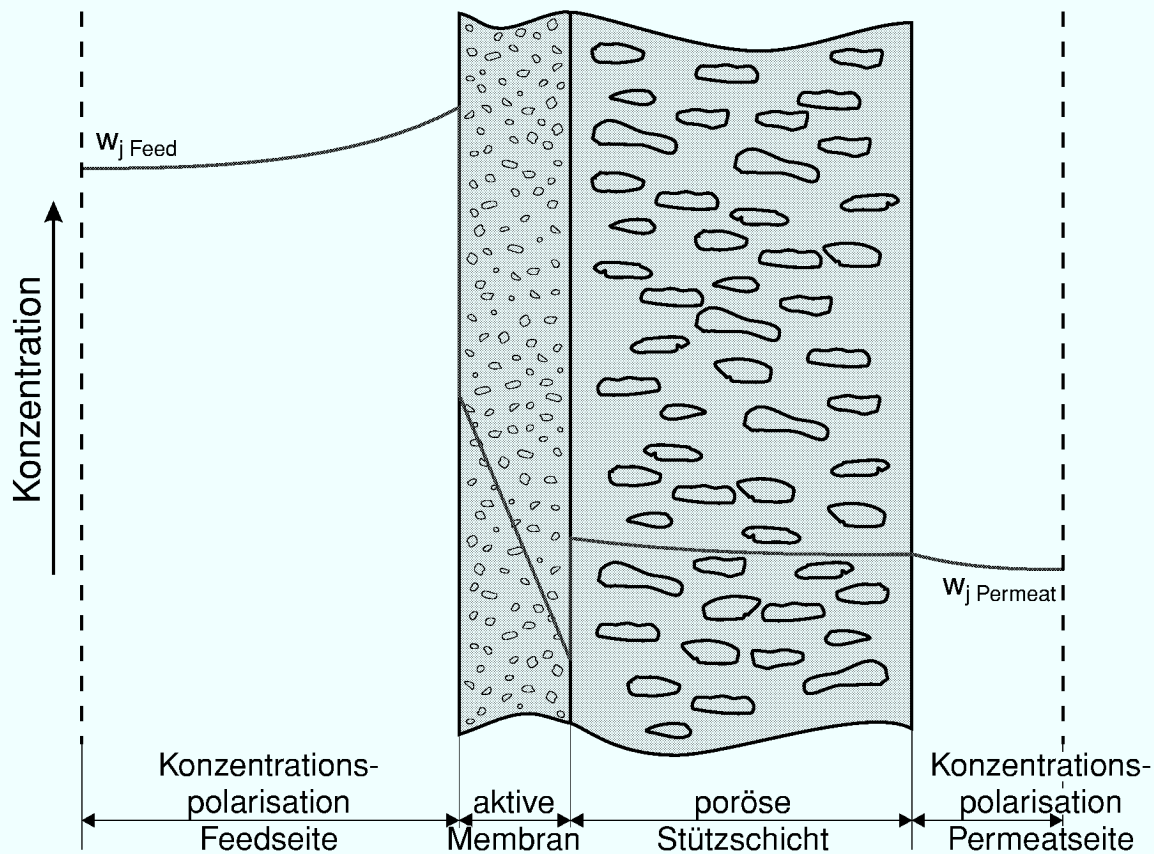


Abbildung 4.9.: Schnitt durch eine asymmetrische Membran mit poröser Stützschiicht [RAU-91]. (Der idealisierte Verlauf der Konzentration der zurückgehaltenen Komponente ist zur Verdeutlichung der Transportwiderstände angedeutet.)

- die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung.

Wird die Permeatseite gespült oder liegt dort reiner Wasserstoff vor, so wird der Abtransport nicht durch eine Konzentrationsgrenzschicht behindert. Die Diffusion durch die aktive Trennschicht ist abhängig von der Temperatur und in manchen Fällen auch von der Gaszusammensetzung. Die Kondensation von Wasser auf der Membran kann bei Polymermembranen zu einer Aufweichung der Membran führen, bei Porenmembranen die Poren zusetzen oder durch Bildung eines Wasserfilms auf der Membranoberfläche eine Diffusionssperre zur Folge haben. Da hier ausschließlich eine Metallmembran untersucht wird, kommt nur letztgenanntes in Betracht.

Von Interesse sind in diesem Fall also nur die beiden ersten Transportwiderstände, da die Membran keine Stützschiicht besitzt und eine Konzentrationspolarisation im Permeat nicht auftritt.

Konzentrationspolarisation

Der aus einer Konzentrationspolarisation, also Verringerung der Partialdruckdifferenz über die Membran infolge eines Konzentrationsgradienten vor der Membran, resultierende Transportwiderstand läßt sich aus der Definition des diffusiven Flusses herleiten.

$$\tilde{J}_{H_2} = c_{H_2} (\tilde{v}_{H_2} - \tilde{v}^*) \quad (4.3)$$

Hierin ist \tilde{v}_{H_2} die Geschwindigkeit des Wasserstoffs und \tilde{v}^* die mittlere Geschwindigkeit aller Moleküle. Der diffusive Fluß \tilde{J}_{H_2} läßt sich mit dem Fick'schen Gesetz beschreiben. Das Produkt aus Geschwindigkeit und Konzentration entspricht einem durch eine Fläche durchtretenden molaren Fluß. Da der Fluß senkrecht zur Membran steht, kann die Gleichung auf die radiale Koordinate \tilde{r} reduziert werden. Dabei ist zu beachten, daß der Molenfluß negativ, also zur Membran hin, angenommen wird.

$$-cD_{H_2R} \frac{dy_{H_2}}{dr} = -\frac{\dot{n}'_{H_2}}{2\pi r} + y_{H_2} \left(\frac{\dot{n}'_{H_2}}{2\pi r} + \frac{\dot{n}'_R}{2\pi r} \right) \quad (4.4)$$

Der Gesamtfluß wird aufgeteilt in den Wasserstofffluß und den Restfluß (Index R), der im stationären Zustand zu Null wird, da die Membran nur für Wasserstoff durchlässig ist. Bei Annahme konstanter Stoffwerte führt dies zu

$$\int_{y_{H_2M}}^{y_{H_2\infty}} \frac{dy_{H_2}}{y_{H_2} - 1} = -\frac{\dot{n}'_{H_2}}{2\pi cD_{H_2R}} \int_{r_M}^{r_\infty} \frac{dr}{r}. \quad (4.5)$$

Die Konzentrationsabsenkung des Wasserstoffs vom Rand der Grenzschicht (Index ∞) zur Membran (Index M) ergibt sich daraus zu

$$\frac{y_{H_2\infty} - 1}{y_{H_2M} - 1} = \exp \left[-\frac{\dot{n}'_{H_2}}{2\pi cD_{H_2R}} \ln \left(\frac{r_\infty}{r_M} \right) \right]. \quad (4.6)$$

Diffusion durch die Membran

Für den Fluß durch die Membran wird ein mit dem Fick'schen Gesetz beschreibbarer diffusiver Transport der Form

$$\dot{n}''_{H_2} = -D_{H_2Pd} \frac{dc_{H_2}}{dr} \quad (4.7)$$

angenommen. Der Fluß ergibt sich damit zu

$$\dot{n}_{\text{H}_2}'' = -\frac{D_{\text{H}_2} \text{Pd}}{\delta} (c_{\text{H}_2 \text{Ab}} - c_{\text{H}_2 \text{Zu}}). \quad (4.8)$$

Für die Randkonzentrationen kann die Beziehung $c_{\text{H}_2} = S\sqrt{p_{\text{H}_2}}$ [SIE-10] eingesetzt werden. Vereinfachend werden Diffusions- und Sorptionskoeffizient gemeinsam mit der Membrandicke zu einem Permeationskoeffizienten Q zusammengefaßt, so daß der Fluß durch die Membran mit

$$\dot{n}_{\text{H}_2}'' = Q (\sqrt{p_{\text{H}_2 \text{Zu}}} - \sqrt{p_{\text{H}_2 \text{Ab}}}) \quad (4.9)$$

beschrieben wird.

Um den Druckabbau mittels einer Metallmembran in einem Behälter mit wasserstoffhaltiger Atmosphäre zu beschreiben, wird Gleichung 4.9 in die Differentialgleichung

$$\frac{V}{R_m T} \frac{dp_{\text{H}_2 \text{B}}}{dt} = -QA_M (\sqrt{p_{\text{H}_2 \text{B}}} - \sqrt{p_{\text{H}_2 \text{Ab}}}) \quad (4.10)$$

überführt. Hierin ist A_M die Fläche der Membran, der Index B bezeichnet den Behälter. Die Gleichung läßt sich analytisch nur lösen, wenn man den permeatseitigen Wasserstoffdruck vernachlässigen kann. Dies ist z. B. bei Evakuierung der Permeatseite oder Durchströmen mit einem Spülgas der Fall. Der Wasserstoffdruck im Behälter nach einem Zeitraum Δt ergibt sich dann zu

$$p_{\text{H}_2 \text{B}} = \left(p_{\text{H}_2 \text{B}0} - \frac{QA_M R_m T}{2V} \Delta t \right)^2, \quad (4.11)$$

wobei $p_{\text{H}_2 \text{B}0}$ der Ausgangsdruck ist.

Ist der permeatseitige Druck jedoch nicht vernachlässigbar, findet sich keine analytische Lösung [WEI-86]. Eine brauchbare Näherung stellt dann die Rekursionsformel

$$p_{\text{H}_2 n} = p_{\text{H}_2 n-1} - \frac{QA_M R_m T}{V} (\sqrt{p_{\text{H}_2 n-1}} - \sqrt{p_{\text{H}_2 \text{Ab}}}) \Delta t \quad (4.12)$$

dar.

5 Versuchsbeschreibung

5.1. Prüfstand

Der Prüfstand soll die Untersuchung verschiedenartiger Vorrichtungen zur Beseitigung von Wasserstoff aus Atmosphären, die Stickstoff, Wasserdampf und Wasserstoff enthalten, gestatten. Dabei liegt die Gewichtung mehr auf der Untersuchung der Funktionalität und Leistungsfähigkeit des Gesamtkonzepts der Vorrichtung, einschließlich aller Transportwiderstände, als auf der isolierten Erforschung der Wirksamkeit einzelner Baugruppen bzw. Bestandteile unter idealisierten Bedingungen. Für die Untersuchung einer kompletten Vorrichtung ist es notwendig, die Atmosphäre nach einem Störfall in einem Behälter zu simulieren.

Kernstück des Prüfstandes ist ein temperierbarer Druckbehälter mit einer Druckfestigkeit von 10 bar und einem Volumen von 157 l. Unter dem Behälter ist ein Verdampfer mit 1,4 kW Leistung angeflanscht (siehe Abb. 5.1). Der Behälter wird mit sechs Heizbändern, die paarweise geregelt werden und an Boden, Mantel und Deckel des Behälters angebracht sind, beheizt. Die Gesamtleistung beträgt 2,3 kW. Zusätzlich werden alle Gasleitungen am Behälter mit gemeinsam geregelten 100 W-Heizbändern zur Vermeidung von Kondensation in den Rohren versehen. Die Isolierung besteht aus einer 4 cm dicken, blechummantelten Schicht aus Mineralwolle.

Zu- und Ableitungen sind auf NW-50 Flanschen zusammengefaßt. Die Thermoelemente werden durch einen speziellen Flansch mit einer Flach-Quetsch-Dichtung geführt. Am Behälterdeckel befindet sich ein NW-125 Flansch. Diese Öffnung ermöglicht leichte Arbeiten im oberen Behälterbereich, ohne den Behälterdeckel abheben zu müssen. Das Entlüftungsventil des Behälters befindet sich auf dem Flanschdeckel. Einzig das Überdruckventil und der Vakuumanschluß sind direkt mit dem Behälter verbunden. Hiermit wird ein Maximum an Flexibilität für den Einbau verschiedener Vorrichtungen erreicht.

Zur Erzeugung des Vakuums wird eine Drehschieberpumpe mit einem Nennsaugvermögen von 20 m³/h verwendet. Damit kann im Behälter ein Vakuum von 0,1 mbar sicher erreicht werden.

5.1.1. Sicherheit

Die gesamte Versuchsanlage ist gegen Erdschluß gesichert. Der minimal zulässige Widerstand zwischen Phase und Erde beträgt 204 kΩ. Ein Erdschluß kann beispiels-

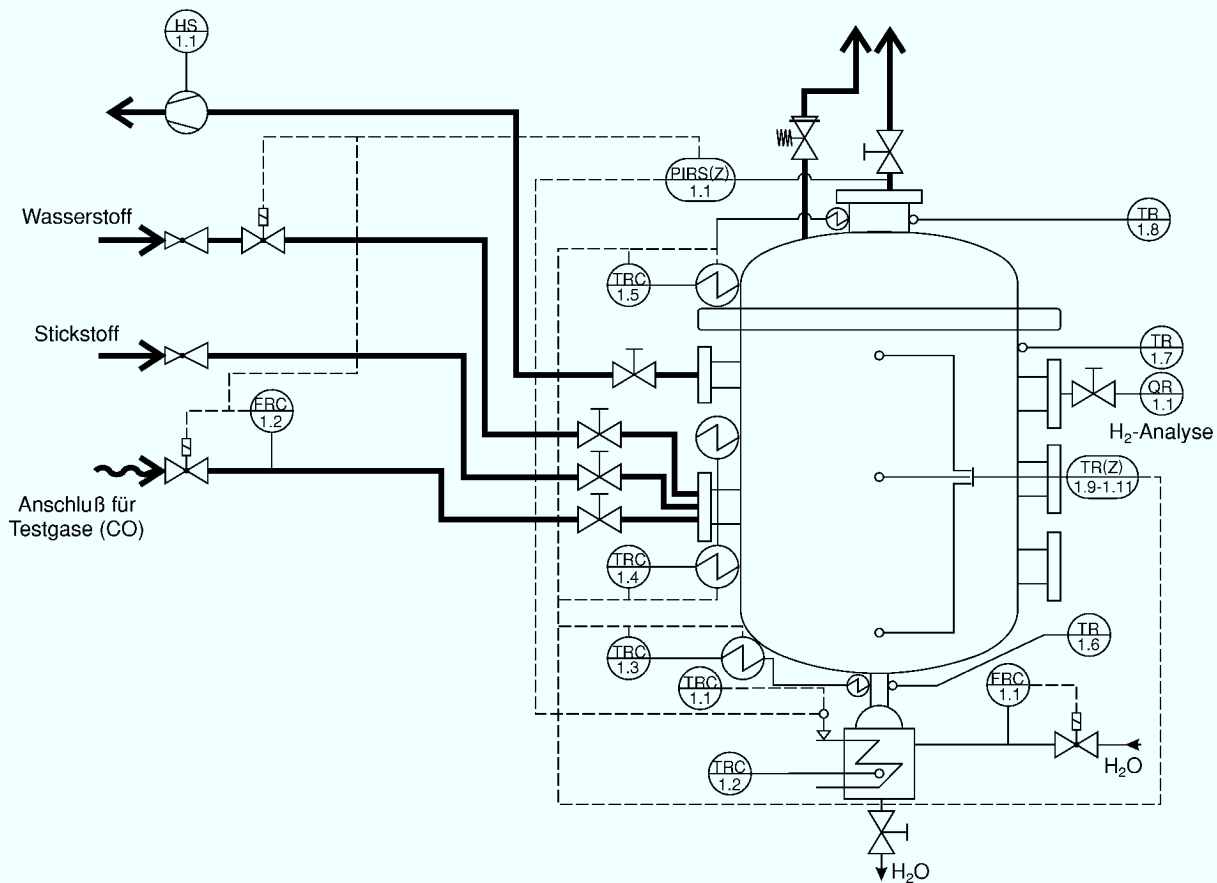


Abbildung 5.1.: Flußplan des Versuchsstandes

weise aufgrund von Feuchtigkeit in den Heizpatronen des Verdampfers auftreten. Der Gasabzug wird mit einem Differenzdrucksensor überwacht. Bei Ausfall der Lüftung wird ein Alarm ausgelöst und die Wasserstoffzufuhr durch ein Magnetventil unterbrochen. Der Druck in den Gasleitungen wird durch Druckminderer auf 10 bar begrenzt. Die Temperaturen aller Heizbänder und einer Heizpatrone werden überwacht. Sollte ein Grenzwert überschritten werden, wird der Sollwert der zugehörigen Regelung zu Null gesetzt.

5.1.2. Meßtechnik

Die Meßwertaufnahme und Steuerung bzw. Regelung der Anlage laufen über ein DeltaV System der Firma Fisher-Rosemount. Dieses System besteht aus der Mikrocontroller-Einheit mit digitalen und analogen Ein- und Ausgangsmodulen einerseits und einem Rechner andererseits. Über den Rechner können alle Funktionen des Mikrocontrollers überwacht, aufgezeichnet und programmiert werden. Die logischen Ein-, Ausgabe- und Regelungsmodul werden auf einer grafischen Oberfläche

nach einem Baukastenprinzip definiert. Das Programm erstellt daraus den Controller-Code und installiert ihn auf dem Mikrocontroller. Dieser kann damit, unabhängig vom Rechner, die Anlage regeln. Die Überwachung der Meßstellen und die Einstellung der Steuer- und Regelparameter geschehen in einem Bedienprogramm, für das eine interaktive grafische Darstellung der Anlage erstellt wurde. Alle Meßwerte werden in regelmäßigen Abständen aufgezeichnet. Die analogen Ein- und Ausgabemodule des Mikrocontrollers arbeiten mit einem 4..20 mA Signal. Die Meßgrößen werden mit entsprechenden Umrechnungsfunktionen umgewandelt.

Die Temperaturen in und am Behälter werden mit 1,5 mm dicken NiCrNi-Elementen, die einen Temperaturbereich bis 500 °C abdecken, aufgenommen. Die Meßwerte werden über Meßverstärker auf ein 4..20 mA Signal umgesetzt. Der Druck wird mit einem Drucksensor mit einem Meßbereich von 0 bis 16 bar aufgenommen. Das Speisewasser des Verdampfers wird über einen Durchflußmesser mit einem maximalen Fluß von 1000 g/h eindosiert. Die Einfüllmenge wird durch Integration des Flusses ermittelt. Ein Durchflußmesser für Gase mit einem Maximaldurchfluß von 0,5 m³/h wurde installiert, damit für Vergiftungstests Kohlenmonoxid (CO) in den Behälter dosiert eingespeist oder bei Membranmodulen die Permeatseite mit Stickstoff gespült werden kann. Der Wasserstoffgehalt im Behälter wird mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Dazu wird ein Probegasstrom durch ein Rohr mit 2 mm Innendurchmesser mittig aus dem Behälter entnommen und über den Detektor geleitet. Es handelt sich hierbei um eine Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle der Firma GOW-MAC. Der Meßgasstrom wird an einer Bohrung vorbeigeleitet, in der eine Wolframheizwendel angebracht ist. Diese gibt stetig Wärme an das sie umgebende Metall der Zelle ab. Da die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff um ein Vielfaches höher ist als die von Stickstoff oder Wasserdampf, geht mit einer Änderung der Wasserstoffkonzentration eine merkliche Änderung der Wärmeabgabe und damit der Wendeltemperatur einher. Der elektrische Widerstand der Heizwendel ist temperaturabhängig. Die über die Wasserstoffkonzentration induzierte Widerstandsänderung wird von einer Meßelektronik der Firma Fisher-Rosemount ausgelesen und in einen Konzentrationsmeßwert umgewandelt. In der Meßzelle befinden sich zwei Detektoren, von denen der eine zur Messung des Referenzwiderstandes von Stickstoff umgeben ist.

Damit keine Kondensation im Meßgas auftritt, wird die Meßgasleitung komplett beheizt. Die Meßkammer, in der sich die Meßzelle, eine Flamm Sperre und ein Filter befinden, kann aus technischen Gründen nicht über eine Temperatur von 80 °C geheizt werden. Da der Dampfdruck von Wasser bei einer Temperatur von 80 °C 0,473 bar beträgt, darf der Wasserdampfgehalt des Meßgases 47 % nicht überschreiten, damit auch hier keine Kondensation auftritt. Aufgrund der Adsorption von Dampf in Filter und Flamm Sperre entstehen zeitverzögerte Querempfindlichkeitseffekte. Der Meßgasstrom wird

nach Bedarf zwischen 30 ml/min und 70 ml/min variiert. Damit ergeben sich Meßverzögerungen zwischen 3 min und 7 min.

5.2. Inbetriebnahme des Prüfstandes

Nach dem Aufbau der Anlage wurden als erstes die Funktionalität und richtige Zuordnung aller Meßstellen und Regelkreise geprüft. Im Anschluß daran wurde das Verhalten der Anlage überprüft. Dazu gehörte es, mögliche Fehlerquellen, z. B. beim Überschwingen von Regelkreisen, zu erkennen. Außerdem wurden die optimalen Einstellungen der Heizbänder für eine gleichmäßige Temperaturverteilung ermittelt. Dies war erforderlich, damit kalte Stellen am Behälter vermieden werden, die beim Betrieb mit Dampf zur Kondensation und damit zur Veränderung der Gaszusammensetzung führen.

5.3. Versuche mit Mangandioxid

5.3.1. Versuchsaufbau für Versuche im Druckbehälter

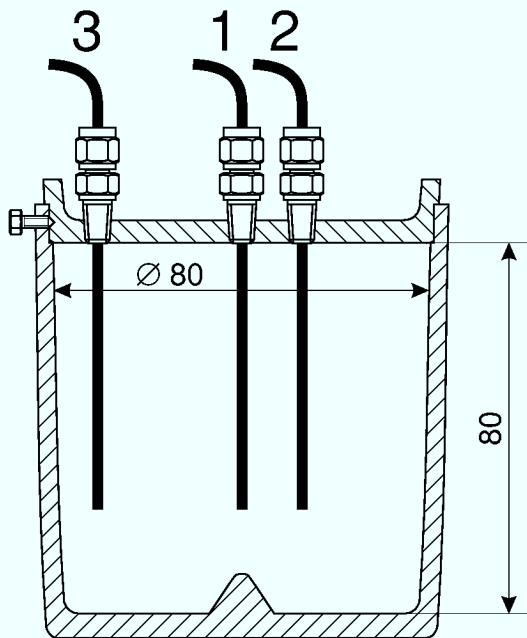


Abbildung 5.2.: Probenbehälter

Der Versuchsaufbau wurde so gestaltet, daß verbrauchte Proben leicht ausgewechselt werden konnten und das Mangandioxid für den Wasserstoff gut zugänglich war. Die Geometrie des Probenbehälters sollte Vergleiche für eine spätere, reelle Anwendung zulassen.

Die Korngrößenverteilung von Mangandioxidpulver reicht bis in den Mikrometerbereich. Daher war es schwierig, das Pulver sicher und dennoch für Gas zugänglich in einem Probenbehälter einzuschließen. In einem Vortest wurde die Möglichkeit, das Pulver in Tablettenform zu pressen, untersucht. Die Tabletten besaßen aber eine zu geringe Festigkeit und waren nur sehr schwer aus der Form zu lösen. Daher wäre der Einsatz von

Gleit- und Bindemitteln notwendig gewesen. Da die Porengrößen in einer hochverdichteten polydispersen Schüttung ohnehin sehr klein sind, würde ein Binder diese

vermutlich völlig zusetzten. Granulieren mit anschließendem Ausheizen des Binders schien ebenfalls nicht ratsam. Versuche zur Trocknung des Pulvers bei unterschiedlichen Temperaturen am Institut für Sicherheit und Reaktortechnik [ČOM-92] haben gezeigt, daß schon eine Trocknung bei einer Temperatur von 200 °C zu einer Verringerung der Kapazität als Oxidator führt. Daher kam nur der Einsatz einer losen Schüttung in einem porösen Behälter in Frage.

Als Probebehälter wurde ein aus Edelstahl gesinterter zylindrischer Behälter (Abb. 5.2) gewählt. Die Porengröße betrug 3 bis 4 µm. Der Deckel wurde aus dem gleichen Material gefertigt. Die darin angebrachten drei Thermoelementdurchführungen erlaubten die Messung der Reaktionstemperaturen in der Achse (1) sowie 15 mm (2) und 30 mm (3) vom Zentrum entfernt. Der Probenbehälter hing in einem zentral im Druckbehälter befestigten Ring. Die Thermoelemente wurden in die Durchführungen eingeführt und verschraubt. Damit waren sie immer gleich positioniert. Der Einbau des Probenbehälters erfolgte durch den Flansch im Deckel. Somit war ein zügiger Proben austausch gewährleistet. Da hierbei nur der oberste Flansch auskühlte, konnte der Behälter wieder schnell auf Versuchstemperatur gebracht werden.

5.3.2. Herstellung des Probenmaterials

Reines Mangandioxid reagiert kaum mit Wasserstoff. Die Reaktion muß durch einen Katalysator in Gang gesetzt werden. Silberoxid hat sich hierfür als wirksamer und kostengünstiger Katalysator erwiesen (siehe Kap. 3). Silberoxid wird aus Silbernitratlösung durch Zugabe von Natronlauge ausgefällt [FAL-95]. Es wurde elektrolytisch erzeugtes Mangandioxid eingesetzt, da es eine große aktive Oberfläche hat. Für die Versuche wurde Oxidationsmittel mit drei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen, nämlich 1 %, 5 % und 10 %, hergestellt. Die Herstellungsverfahren waren am Institut entwickelt worden [ČOM-92].

- Beschichtung mit 1 % Silberoxid

Elektrolytisch erzeugtes MnO_2 bindet Ionen. Dies wurde ausgenutzt, um die Silberionen fein auf der Oberfläche zu verteilen. Für eine Charge von 1 kg wurden 17,33 g Silbernitrat in 2 l deionisiertem Wasser und 4,1 g Natriumhydroxid in 1 l Wasser gelöst. Unter ständigem Rühren wurden 990 g Mangandioxid zugegeben und weitere 10 - 15 min gerührt. Dabei adsorbierten die Silberionen an der MnO_2 -Oberfläche. Durch Zugabe der Natronlauge wurden die Silberionen dann an der Mangandioxidoberfläche oxidiert. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und das entstandene Natriumnitrat in drei oder vier Waschgängen mit je 500 ml Wasser ausgewaschen. Mit einem Teststreifen zur Analyse (10-500 mg/l, Merck 1.10020.0001) wurde nachgewiesen, daß die Nitratkonzentration

unter 500 mg/l lag. Das Natriumnitrat spielt chemisch bei der Reaktion mit Wasserstoff keine Rolle. Es ist aber hydrophil und setzt die Oberflächenspannung des Wassers herab, so daß sich leichter ein Wasserfilm auf die Kornoberfläche legen kann. Der Oxidationsmittelschlamm wurde in flachen Schalen bei einer Temperatur von 105 °C im Trockenschrank getrocknet.

- Beschichtung mit 5 % und 10 % Silberoxid

Bei diesen hohen Konzentrationen war die Beschichtung durch Adsorption unpraktikabel, da zum einen das Mangandioxid nur bis ca. 2 % mit Silberionen beladbar ist und zum anderen das anschließende Auswaschen des Natriumnitrats einen hohen Aufwand darstellt. Daher wurde das Silberoxid getrennt hergestellt und dann durch Mischen mechanisch auf das Mangandioxid aufgetragen.

Für eine Beschichtung mit 5 % Silberoxid wurden 366,55 g AgNO_3 in 2 l und 86,3 g NaOH in 1 l deionisiertem Wasser aufgelöst. Die Lösungen wurden unter starkem Rühren vermischt, wobei das Silberoxid in großen Flocken ausfiel. Nach weiterem Rühren über einen Zeitraum von 20 min waren diese Flocken zerkleinert. Der Überstand wurde dekantiert und das Silberoxid ca. 10 mal mit 1 l deionisiertem Wasser gewaschen, so daß die Nitratkonzentration unter 500 mg/l lag. Der verbleibende Silberoxidschlamm wurde mit Wasser auf 3 l aufgefüllt. Unter Rühren wurden 4,75 kg MnO_2 hinzugegeben. Starkes Rühren über einen Zeitraum von 1,5 h bewirkte die mechanische Verteilung auf dem Mangandioxid. Der Wasserüberstand wurde abgegossen und die Masse in Schalen bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet.

Zur Herstellung einer Charge mit 10 % Silberoxid wurden die Massen entsprechend verändert: 733,1 g Silbernitrat, 172,6 g Natriumhydroxid und 4,5 kg Mangandioxid. Die Wassermengen wurden beibehalten. Es mußte ca. 3 mal öfter gewaschen werden, damit die Nitratkonzentration unter 500 mg/l lag.

5.3.3. Versuchsplan

Bei der Durchführung der Versuche mit Mangandioxid wurden mehrere Ziele verfolgt. Zunächst sollte die grundsätzliche Machbarkeit überprüft werden. Für den Einsatz in einem Kernkraftwerk ist die Wirksamkeit bei einem Störfall entscheidend. Daher sind Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatzgrad unter verschiedenen Atmosphärenbedingungen von Interesse. Um den Versuchsergebnissen eine hohe Aussagekraft bezüglich einer späteren Konstruktion einer Apparatur zu geben, war es erforderlich, das Oxidationsmittel in einer anwendungsnahen Art und Weise zur Reaktion zu bringen. Dabei wurde überprüft, ob und mit welcher Geschwindigkeit diffusives Eindringen des Wasserstoffs in das Material möglich ist. Bei den Versuchen wurden vier Parameter

der Atmosphäre, nämlich Druck, Temperatur, Wasserstoffgehalt und Wasserdampfgehalt, variiert. Der mögliche Einfluß dieser Parameter auf den Reaktionsablauf wurde in Kapitel 4.1.2 besprochen.

Die Kinetik der Reaktion sollte experimentell in Abhängigkeit von den vier beschriebenen Parametern bestimmt werden. Dazu wurden für jeden dieser Parameter zwei Werte ausgewählt, die repräsentativ für die Atmosphären bei einem entsprechenden Störfall sind (Kap. 2). Die Kombination von vier Parametern mit zwei Werten ergibt 16 Grundversuche. Fragen, die sich bei der Durchführung dieser Versuche ergaben, wurden in weiteren Versuchen durch Veränderung der entsprechenden Parameter beantwortet (Tabelle 5.1). Als fünfter Parameter sollte der Einfluß der Katalysatormenge auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Gesamtumsatz unter den verschiedenen atmosphärischen Bedingungen geklärt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Teil der Versuche, die mit 1 % Ag_2O durchgeführt worden waren, an Mangandioxid mit 5 % und 10 % Ag_2O wiederholt (Tabelle 5.2). Die Versuchsparameter sind in den beiden folgenden Tabellen aufgeführt.

Versuch Nr.	Druck (bar)	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Wasserstoffkonzentration (%)	Dampfgehalt (%)	Mangandioxid (g)
1 a	4,50	80,0	17,00	0,00	355,00
2 a	4,50	80,0	30,00	0,00	355,00
3 a	4,50	80,0	17,00	10,53	355,00
4 a	4,50	80,0	30,00	10,53	355,00
5 a	4,50	135,0	17,00	0,00	355,00
6 a	4,50	135,0	17,00	10,53	355,00
7 a	5,20	135,0	17,00	0,00	355,00
8 a	7,50	80,0	17,00	0,00	500,00
9 a	7,50	80,0	30,00	0,00	500,00
10 a	7,50	80,0	17,00	6,32	500,00
11 a	7,50	80,0	30,00	6,32	500,00
12 a	7,50	135,0	17,00	0,00	500,00
13 a	7,50	135,0	17,00	5,00	500,00
14 a	7,50	135,0	17,00	15,00	500,00
15 a	7,50	135,0	17,00	41,73	500,00
16 a	7,50	135,0	30,00	0,00	500,00
17 a	7,50	135,0	30,00	41,73	500,00

Tabelle 5.1.: Versuche an MnO_2 mit 1 % Ag_2O

Bei der Auswahl repräsentativer Parameterwerte für den Versuchsstart mußte auch auf die meßtechnischen Begrenzungen des Prüfstandes geachtet werden. Die Drücke wurden auf 4,5 bar und 7,5 bar festgelegt. Dies entspricht einem günstig und einem

ungünstig verlaufenden Kühlmittelverluststörfall mit Kernschmelze. Als untere Grenze wurde eine Temperatur von 80 °C, entsprechend einer Störfalltemperatur in der Kondensationskammer, gewählt. Die obere Temperaturgrenze wurde durch den Wasserstoffanalysator festgelegt, der maximal mit 47 % Wasserdampf beaufschlagt werden darf. Die maximale Dampfkonzentration tritt aufgrund des Wasserstoffabbaus am Ende des Versuchs auf. Aus der geplanten Restwasserstoffmenge, dem Gesamtdruck und der Dampfkonzentration von 47 % wurde eine obere Temperatur von 135 °C berechnet. Für die Variation des Dampfgehaltes wurden die Versuche jeweils mit trockener Atmosphäre und mit Sattdampf Atmosphäre gestartet. Die Wasserstoffkonzentrationen wurden auf 17 % und 30 % festgelegt. Die eingesetzte Mangandioxidmenge wurde so gewählt, daß sich für die Versuche mit einem Druck von 4,5 bar und einer Temperatur von 80 °C die gleiche Stöchiometrie ergibt wie bei den Versuchen mit dem höheren Druck von 7,5 bar und der oberen Temperatur von 135 °C. Bei einem Wasserstoffgehalt von 17 % beim Start sollte der Abbau nach Abschätzungen bei maximalem Umsatz 80 % betragen. Daraus ergab sich für die Versuche mit geringem Druck eine Menge von 355 g eingesetzten Mangandioxids und für die Versuche mit hohem Druck eine Einsatzmenge von 500 g Mangandioxid.

Versuch Nr.	Druck (bar)	Temperatur (°C)	Wasserstoffkonzentration (%)	Dampfgehalt (%)	Mangandioxid (g)
1 b, 1 c	4,50	80,0	17,00	0,00	355,00
3 b, 3 c	4,50	80,0	17,00	10,53	355,00
8 b, 8 c	7,50	80,0	17,00	0,00	500,00
10 b, 10 c	7,50	80,0	17,00	6,32	500,00
12 b, 12 c	7,50	135,0	17,00	0,00	500,00
15 b, 15 c	7,50	135,0	17,00	41,73	500,00
16 b, 16 c	7,50	135,0	30,00	0,00	500,00

Tabelle 5.2.: Versuche an MnO₂ mit 5 % Ag₂O und mit 10 % Ag₂O

Da Sattdampf bei einer Temperatur von 135 °C einen Druck von 3,13 bar besitzt, konnte der Versuch bei 4,5 bar Druck und dieser Temperatur (Nr. 6 a) nicht mit einer Satt-dampf Atmosphäre durchgeführt werden. Daher wurde bei diesem Versuch der gleiche Dampfdruck wie bei den Versuchen bei einer Temperatur von 80 °C, nämlich 0,474 bar, eingestellt.

In Tabelle 5.1 sind keine Versuche mit den Werten 4,5 bar, 135 °C und 30 % Wasserstoff aufgeführt. Diese schienen nach Durchführung der ersten Versuche entbehrlich. Stattdessen wurde ein Versuch bei einem Druck von 5,2 bar durchgeführt. Dieser Druck ergibt sich, wenn man eine Atmosphäre mit einem Druck von 4,5 bar und ei-

ner Temperatur von 80 °C auf eine Temperatur von 135 °C aufheizt. Damit wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktion unabhängig von der Gasdichte betrachtet.

Der Frage nach einem funktionalen Zusammenhang zwischen Reaktionsumsatz bzw. Reaktionsgeschwindigkeit und dem Dampfgehalt der Atmosphäre wurde in den vier Versuchen bei 7,5 bar Druck, einer Temperatur von 135 °C, dem Wasserstoffgehalt von 17 % und den Dampfgehalten 0 %, 5 %, 15 % sowie Sattedampf nachgegangen.

5.3.4. Versuchsdurchführung

Für die Aussagekraft der Versuche ist die Reproduzierbarkeit der Durchführung und der Ergebnisse ausschlaggebend. Wie im folgenden beschrieben, wurden alle Komponenten der Versuchsanlage vor jedem Versuch in einen neutralen Zustand versetzt. Aus diesem Zustand heraus wurden die Startbedingungen eingestellt.

Mangandioxidpulver besitzt aufgrund seiner großen, hydrophilen Oberfläche gute Adsorptionseigenschaften gegenüber Wasserdampf. Dies zeigte sich in einer Voruntersuchung zum Abwiegen der Probenmengen. Die Wägung einer bei Raumtemperatur aufbewahrten Probemenge vor und nach der Trocknung ergab einen Gewichtsunterschied von 5 %. Der Wasserdampfanteil der Raumtemperatur betrug etwa 1 % (absolut). Um den Wägefehler zu minimieren, wurde das Pulver vor dem Wiegen über einen Zeitraum von ca. 24 h bei einer Temperatur von 105 °C im Trockenschrank getrocknet.

Der Analysator wurde mit Stickstoff gespült, bis er keine Störung durch Wasserdampf (Querempfindlichkeit) mehr anzeigte. Der Behälter wurde vor dem Einsetzen der Probe durch Evakuieren getrocknet. Nach dem Einbau der Probe in den Behälter wurde er erneut bis auf einen Druck von etwa 0,1 mbar evakuiert. Die verbliebene, geringe Gasmenge hatte keinen Einfluß auf die Ergebnisse. Bei Versuchen mit Dampf wurde zunächst der entsprechende Dampfdruck eingestellt. Da sich Mangandioxidpulver bei der Adsorption von Wasserdampf stark erwärmt, dauerte es etwa 24 h, bis sich ein Gleichgewicht einstellte. Nach dessen Erreichen wurde Stickstoff bis zum gewünschten Druck aufgefüllt. Bei höheren Wasserdampfgehalten mußte dies schubweise mit längeren Vermischungspausen geschehen, da sonst der Wasserdampf an der Behälterwandung kondensiert wäre. Im Fall einer Teilkondensation des Dampfes wäre die Wiederherstellung des korrekten Zustandes sehr schwierig gewesen. Bei einer reinen Stickstofffüllung betrug die Dauer bis zum Erreichen des Beharrungszustandes etwa 0,5 h. Nach der Zugabe von Stickstoff zu Sattedampf dauerte es zwischen 3 und 4 h bis zum Erreichen der vollständigen Vermischung. Bis dahin waren periodische Druck- und Temperaturschwankungen zu beobachten. Diese sind auf Kondensation

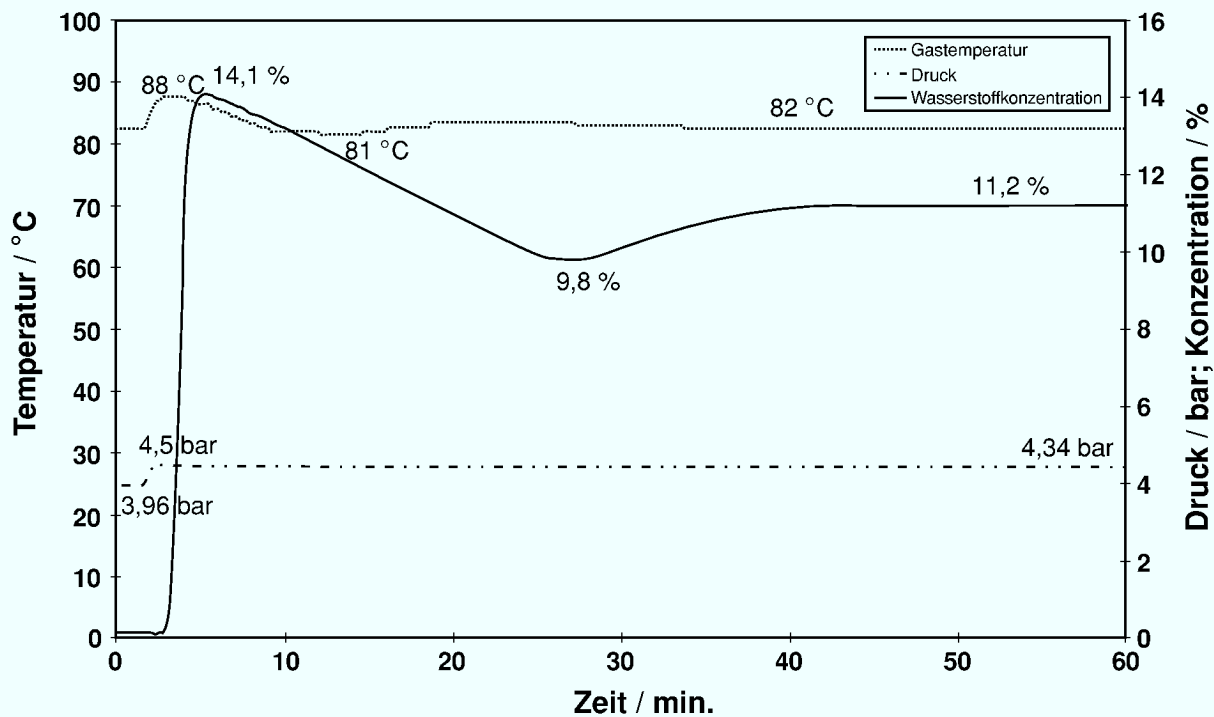


Abbildung 5.3.: Vermischung von Wasserstoff mit Stickstoff (Konzentrationsmeßstelle in der Mitte des Behälters)

und Wiederverdampfen an unterschiedlich warmen Stellen der Behälterwandung zurückzuführen.

Zum Versuchsstart wurde der Behälter bis zum Startdruck mit Wasserstoff aufgefüllt. Da die Reaktion schnell anlief, war es für die korrekte Erfassung des Wasserstoffumsatzes wichtig, den Wasserstoff schnell zuzugeben. Beim Auffüllen erwärmte sich das Gas im Behälter um eine Temperatur von 5–10 °C. Der damit einhergehende Druckanstieg mußte beim Befüllen berücksichtigt werden. Die Höhe der Druckzugabe war abhängig von der Temperatur der Behälteratmosphäre und der des einströmenden Gases sowie den Druckverhältnissen beim Befüllen.

Der Analysator konnte wegen seiner Meßverzögerung von etwa 3 min nicht effektiv zur Einstellung der richtigen Wasserstoffmenge genutzt werden. Abbildung 5.3 zeigt einem Leerversuch in dem die vollständige Vermischung von Wasserstoff mit Stickstoff eine Zeit von etwa 45 min benötigt. Die angestrebte Wasserstoffkonzentration betrug 12 %.

5.3.5. Versuche zur Bestimmung der Reaktionskinetik

Da bei den Versuchen im Behälter die Reaktionskinetik nicht von der Geschwindigkeit des diffusiven Antransports der Reaktanden zu trennen ist, wurden hierzu noch weitere Versuche in einem durchströmten Reaktor durchgeführt. Abbildung 5.4 zeigt den Versuchsaufbau. Der Wasserstoff- und Stickstofffluß werden über Durchflußregler eingestellt. Das gemischte Gas wird vorgewärmt. Es kann mittels eines 3-Wege-Hahns entweder durch den Reaktor oder über einen Bypass direkt zur Meßstelle der Analytik geleitet werden. So kann der Gastrom vor Versuchsbeginn genau eingestellt werden. Der Absperrhahn hinter dem Reaktor dient dazu, im Bypassbetrieb eine Diffusion des Wasserstoffs in den Reaktor zu verhindern. Der Reaktor hat einen Innendurchmesser von 24 mm und eine Höhe von 100 mm. Die Temperatur im Reaktor wird mittels einer Heizung eingestellt.

Zur Gasanalyse wird ein Quadrupol-Massenspektrometer QMS 200 „Prisma“ der Firma Balzers eingesetzt. Damit ist eine schnelle Messung der Gaszusammensetzung möglich. Die Aufzeichnung der Analysewerte geschieht mit Hilfe der Software „Bal-

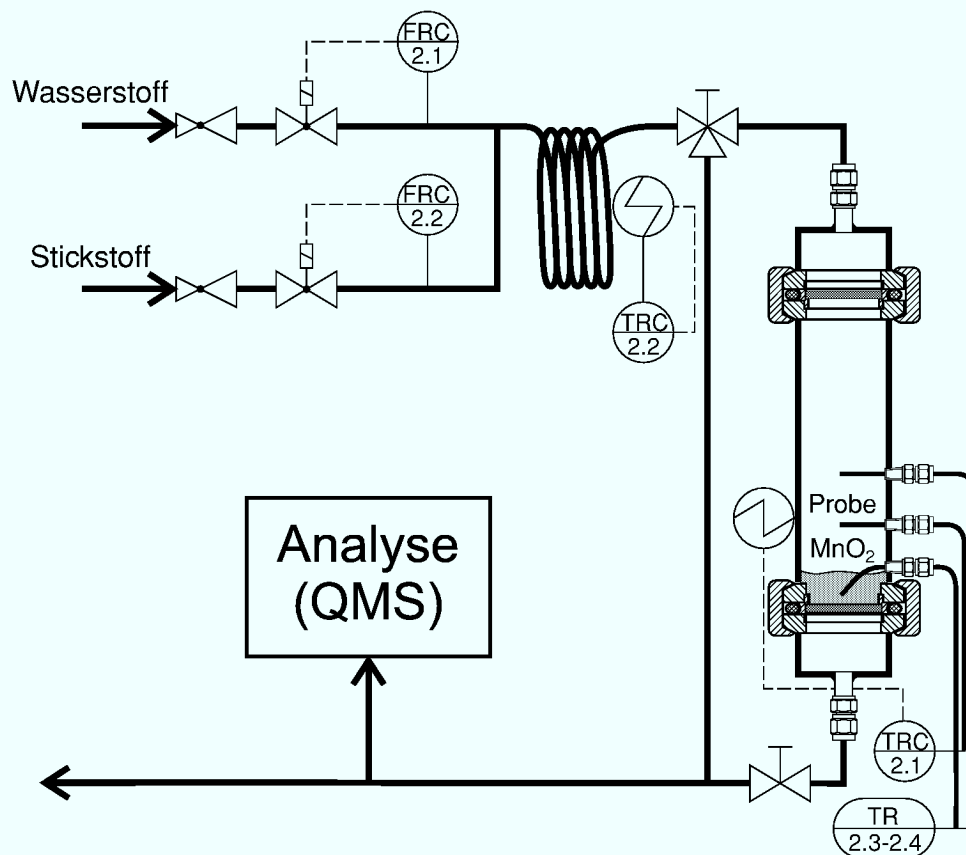


Abbildung 5.4.: Flußplan des Versuchsstandes

zers Quadstar 422“. Gasströme und Temperaturen werden über das Prozeßregel- und -steuerungssystem DeltaV geregelt und aufgezeichnet.

Bei der Versuchsdurchführung wird ein starker Stickstoffstrom benötigt, der die bei der Reaktion freiwerdende Wärme abtransportiert, das entstehende Wasser aufnimmt und eine Wasserstoffmengenbestimmung durch Konzentrationsmessung erlaubt. Der Stickstoffstrom wurde auf 500 l/h festgelegt. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurden sieben Versuche im Temperaturbereich zwischen 60 °C und 250 °C mit einer Temperaturerhöhung um jeweils 30 °C durchgeführt. Die Wasserstoffmenge betrug dabei 65 l/h. Weiterhin wurden bei einer Temperatur von 150 °C Versuche mit 45 l/h und 130 l/h Wasserstoff durchgeführt, die Aufschluß über den Einfluß der Wasserstoffkonzentration geben.

5.4. Versuche mit Membranmodulen

5.4.1. Versuchsanordnung der Membranversuche

Für die Untersuchungen wird eine Palladium-Silber-Membran der Firma REB-Research, USA eingesetzt. Abbildung 5.5 zeigt die Membran, bei der die Membranrohre in einem geschlitzten Stahlrohr beidseitig eingelötet sind. Auf diese Weise kann die Permeatseite der Membran mit Stickstoff gespült werden. So wird die Partialdruckdifferenz über die Membran vergrößert. In dem Membranmodul sind sieben Palladium-Silberrohre mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Länge von 200 mm angebracht. Die Wandstärke beträgt 0,1 mm. Dieses Membranmodul wird senkrecht in der Mitte des Druckbehälters eingebaut. Die Klemmring-Verschraubungen erlauben

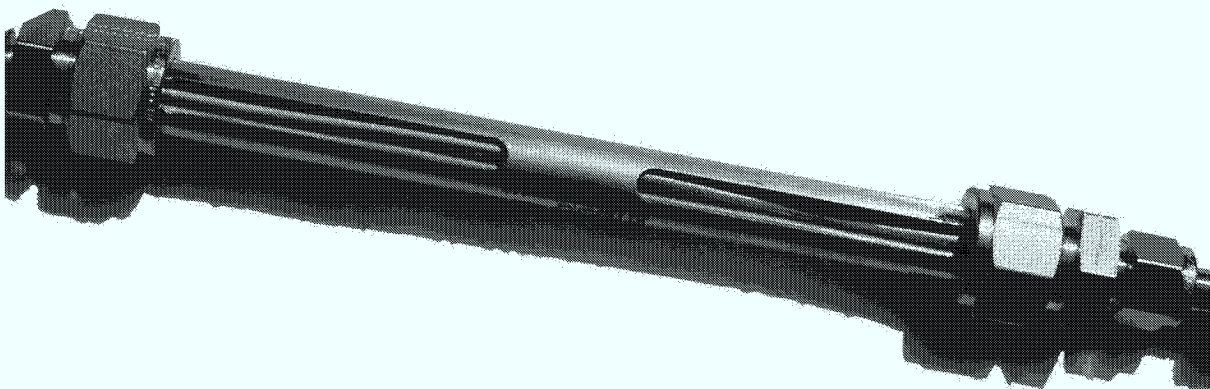


Abbildung 5.5.: Membranmodul mit sieben Membranrohren aus einer Palladium-Silber-Legierung

eine einfache und sichere Verbindung mit Rohrleitungen, die durch die seitlichen Flansche des Behälters geführt werden. Das untere Ende des Moduls wird mit einer geregelten Stickstoffzuleitung verbunden. Das obere wird wahlweise mit dem Abzug oder einem Durchflußmesser (Blasenzähler) verbunden. Beide Anschlüsse können am Behälter mittels eines Kugelhahns verschlossen werden.

5.4.2. Versuchsplan für Membranversuche

Für den Einsatz von Membranmodulen zur Abtrennung von Wasserstoff ist es notwendig zu ermitteln, wie hoch die Permeabilität unter verschiedenen Atmosphärenbedingungen ist und ob dabei ein hinreichender Trennfaktor erreicht wird. Alleinige Triebkraft für den Stoffübergang ist bei diesem Verfahren die Differenz der Wasserstoffpartialdrücke vor und hinter der Membran. Ziel der Untersuchungen ist daher, den Einfluß der Atmosphären- und Verfahrensparameter auf die verschiedenen Transportwiderstände, die in Kapitel 4.2.2 beschrieben werden, zu ermitteln. Der Versuchsplan sieht daher eine Variation von Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur vor. Die Variation des Druckes geschieht zum einen durch Abbau einer in den Behälter eingefüllten Wasserstoffmenge über einen längeren Zeitraum, zum anderen, indem bei gleichbleibendem Restgasdruck der Wasserstoffdruck, beginnend bei 1,5 bar, jeweils um 0,5 bar erhöht wird. Für die Temperatur bleibt kein großer Spielraum, da der Hersteller 150 °C als untere Betriebstemperaturgrenze für die Membran angibt und die Dichtungen des Versuchsbehälters die Temperatur nach oben hin begrenzen. Tabelle 5.3 gibt an, bei welchen Restgasdrücken und -zusammensetzungen der Wasserstoffdruck variiert wurde.

Temperatur (°C)	Druck (bar)	
	Stickstoff	Wasserstoff
130	2,5	1,5 – 7,0
140	2,5	1,5 – 7,0
150	1,0	1,5 – 7,0
150	1,5	1,5 – 7,0
150	2,0	1,5 – 7,0
150	2,5	1,5 – 7,0
150	3,0	1,5 – 6,5
150	3,5	1,5 – 6,0
170	2,0	3,0 – 7,0

Tabelle 5.3.: Versuche zur Wasserstoffpermeation durch eine Palladium-Silber-Membran

6 Versuchsergebnisse

6.1. Versuche mit Mangandioxid

6.1.1. Kinetikmessung im Rohrreaktor

An den Ergebnissen der Kinetikuntersuchung der Reaktion von silberoxidkatalysiertem Mangandioxid in einem durchströmten Rohrreaktor lassen sich die Einflüsse von Temperatur und Wasserstoffgehalt ohne Beeinflussung durch den Stofftransport aufzeigen. Dies ermöglicht auch eine Abschätzung der Art und Größenordnung der Kinetik. In Abbildung 6.1 sind die aus den Wasserstoffkonzentrationsverläufen errechneten Abbauraten über der Zeit dargestellt. Der jeweilige angegebene Umsatz wurde durch Integration der Kurven berechnet. Die ebenfalls angegebenen Nenntemperaturen sind die Temperaturen, auf die der Reaktor und das einströmende Gas vorgewärmt wurden. Die exotherme Reaktion führte zu einer Aufheizung der Probe. Diese Wärme wurde durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion abgeführt. Bei einer Temperatur von 60 °C kommt es zunächst nur zu einer kurzzeitigen Oberflächenreaktion, die schnell schwächer wird. Die Erwärmung der Probe infolge dieser Reaktion führt aber nach einer Zeit von etwa 2 min zu einer Zündung. Unterhalb dieser Temperatur ist mit der vorhandenen Meßtechnik keine Reaktion nachweisbar. Bei höheren Temperaturen findet eine spontane, zügig ablaufende Reaktion statt.

Abbildung 6.2 zeigt die Abbauraten zu Beginn der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur. In einem Temperaturbereich von 60 °C bis 150 °C steigt die Abbauraten stetig an. Dieser Verlauf könnte einer Arrhenius-Kinetik zugeordnet werden. Bei Temperaturen oberhalb 150 °C nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur ab. Die Verringerung der Reaktivität bestätigt den in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Zusammenhang zwischen Temperatur, Kristallwasser und aktiven Kationenfehlstellen. Eine Verschlechterung der Aktivität des Katalysators durch die hohe Temperatur ist ebenfalls vorstellbar.

Von der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit unbeeinflusst steigt die oxidierbare Wasserstoffmenge mit der Temperatur an. Aus Abbildung 6.3 erkennt man, daß der Umsatz nicht linear, sondern stufenförmig mit der Gastemperatur zunimmt. Eine solche Abhängigkeit läßt sich mit dem Auftreten unterschiedlicher Aktivierungsenergien zur Reduktion auf eine niedrigere Oxidationsstufe und damit Umformung zu einer anderen kristallinen Struktur erklären. Sie tritt auch bei der thermischen Zersetzung von Mangandioxid auf [RUE-88b].

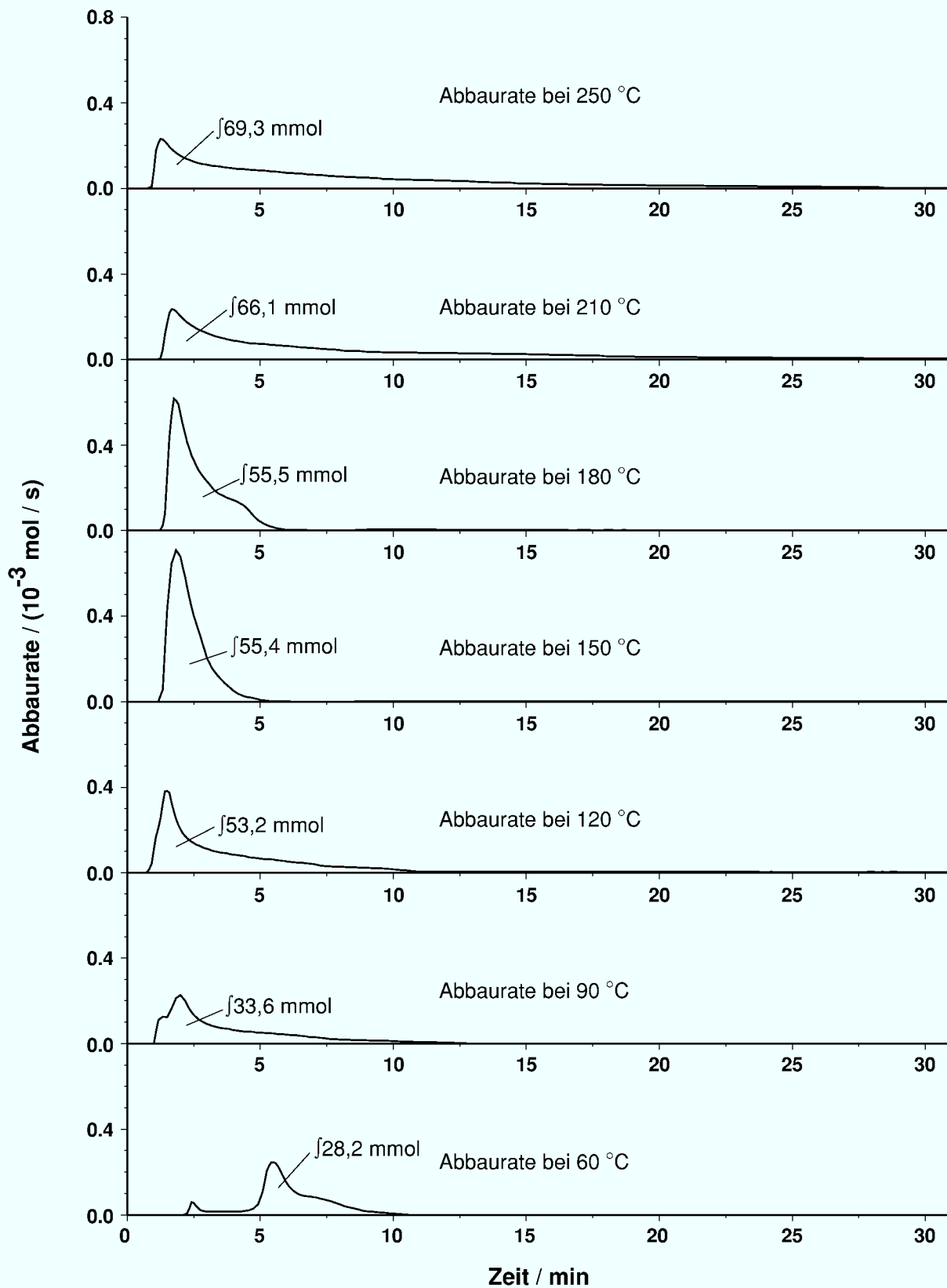


Abbildung 6.1.: Abbauraten von Wasserstoff an Mangandioxid (Probengewicht 7,5 g, Katalysatorgehalt 1 %, Wasserstoffmenge 60 l/h, Stickstoffmenge 500 l/h)

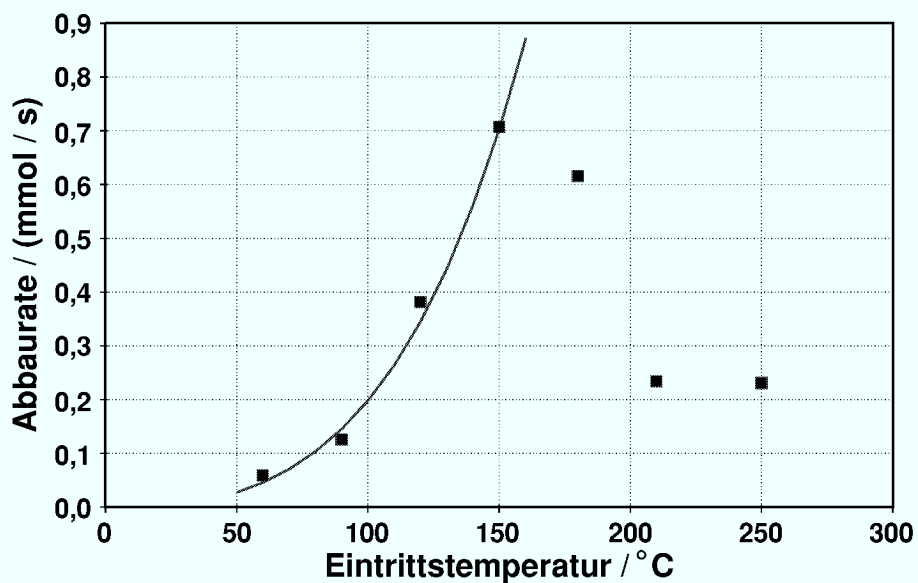


Abbildung 6.2.: Abbaureate in Abhängigkeit von der Eintrittstemperatur

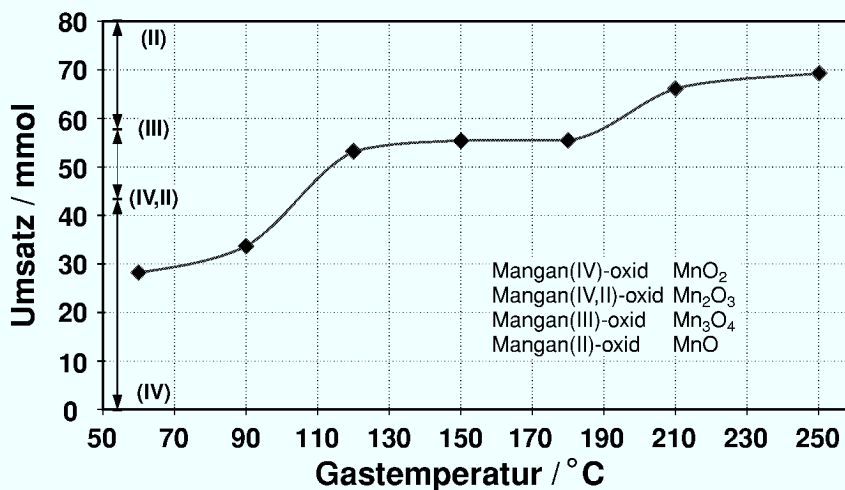


Abbildung 6.3.: Wasserstoffumsatz in Abhängigkeit von der Gastemperatur (Proben-gewicht 7,5 g, Katalysatorgehalt 1 %, Wasserstoffmenge 60 l/h, Stick-stoffmenge 500 l/h)

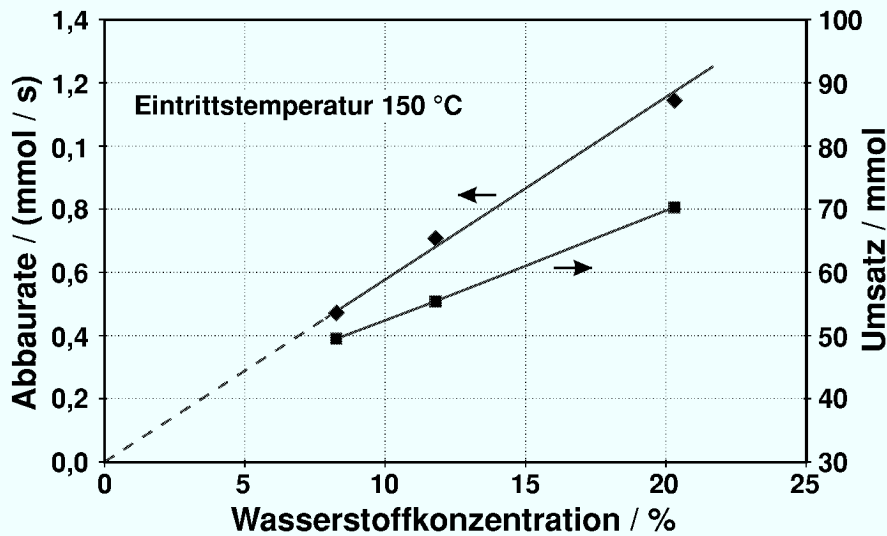


Abbildung 6.4.: Abbaureate und Wasserstoffumsatz in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration

Bei einer Temperatur von 150 °C wurden drei Messungen mit unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration vorgenommen. Die aus diesen Messungen errechneten Abbaureaten und Umsätze sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Beide lassen sich durch eine lineare Funktion annähern. Es kann daher angenommen werden, daß die Wasserstoffkonzentration in erster Ordnung in die Reaktionskinetik eingeht. Auf Basis des linearen Zusammenhangs zwischen Wasserstoffkonzentration und Umsatzgrad ließe sich auch ein Reaktionsgleichgewicht der Form

$$K = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}} x_{\text{MnO}}}{x_{\text{H}_{\text{ad}}}^2 x_{\text{MnO}_2}} \quad \text{mit} \quad x_{\text{H}_{\text{ad}}} \sim \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad (6.1)$$

formulieren. Dies erscheint jedoch nicht sinnvoll, da dieses Gleichgewicht nur bei einer Temperatur und für den im Rohrreaktor vorliegenden, trockenen Zustand gültig wäre. Ein Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und der chemisch adsorbierten Wassermenge ist nicht bekannt. Daher läßt sich für eine Reaktion in einem geschlossenen Behälter, in dem das entstehende Wasser nicht abgeführt wird, keine Aussage treffen.

6.1.2. Versuche im Druckbehälter

Bei den Versuchen im Druckbehälter ist der diffusive Stofftransport des Wasserstoffs in den porösen Probenbehälter hinein der Reaktion an den Mangandioxidkristallen vorgelagert. Auf einer Oberfläche bestimmt der langsamere der beiden Schritte die Reaktionsgeschwindigkeit. Da hier aber die Eindringtiefe des Wasserstoffs in die Schüttung als weitere Dimension hinzukommt, wirkt sich eine Verringerung der Reaktionsge-

schwindigkeit unter die Transportgeschwindigkeit in einer tieferen Reaktionszone aus. Die Abbaugeschwindigkeit des Wasserstoffs hängt also ausschließlich vom Stofftransport ab. Die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflusst über die Tiefe der Reaktionszone die Transportstrecke für den Wasserstoff und die Erwärmungsgeschwindigkeiten der Schüttung. Nachfolgend werden die bei der Veränderung der Atmosphärenparameter Temperatur, Druck, Wasserstoffkonzentration, Wasserdampfgehalt sowie des Katalysatorgehaltes des Oxidationsmittels Mangandioxid auftretenden Effekte beschrieben. Eine Abbildung aller Versuchsergebnisse, die hier zur Diskussion nicht notwendig ist, findet sich in Anhang A und B.

Temperatur und Druck bei trockener Atmosphäre

Beim Vergleich der Temperaturkurven der Versuche bei Behältertemperaturen von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie Drücken von $4,5\text{ bar}$ und $7,5\text{ bar}$ bei einer Wasserstoffkonzentration von jeweils 17% in Abbildung 6.5 fallen zwei Merkmale deutlich auf. Das eine ist die niedrigere erreichte Temperaturdifferenz bei Versuchen bei höherer Behältertemperatur. Dies ist auf eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur

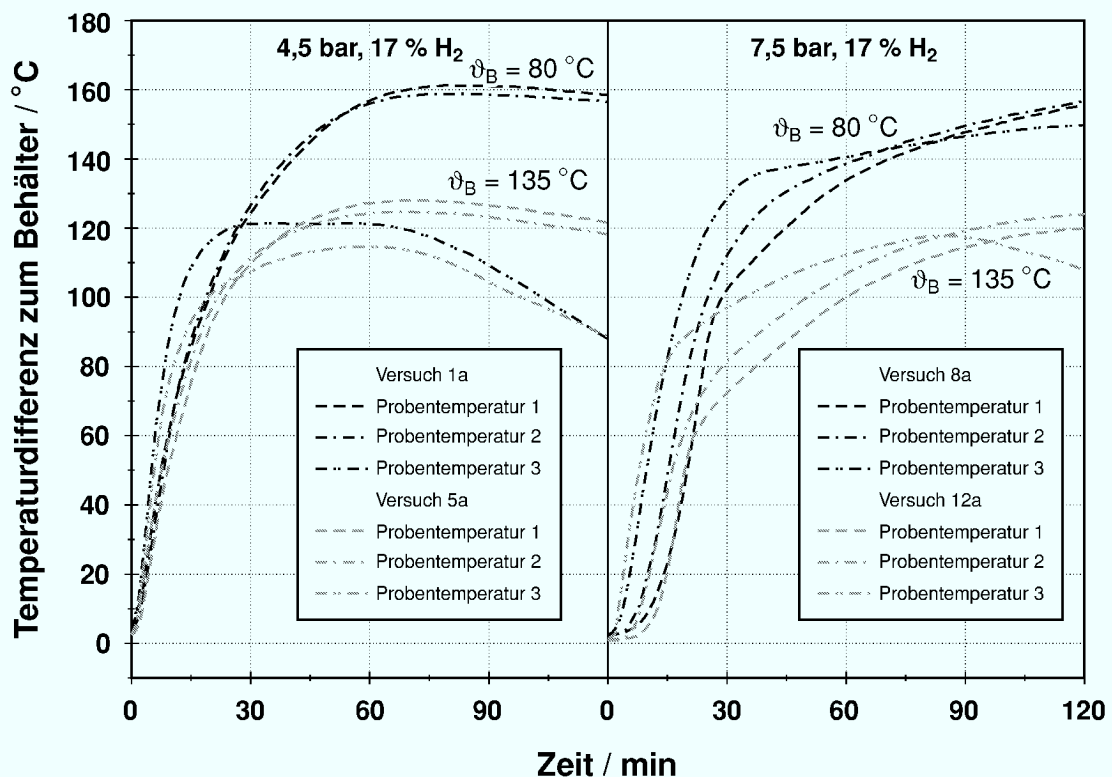


Abbildung 6.5.: Vergleich der Temperaturverläufe zwischen Versuchen mit einer Behältertemperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, Numerierung der Meßstellen von innen nach außen

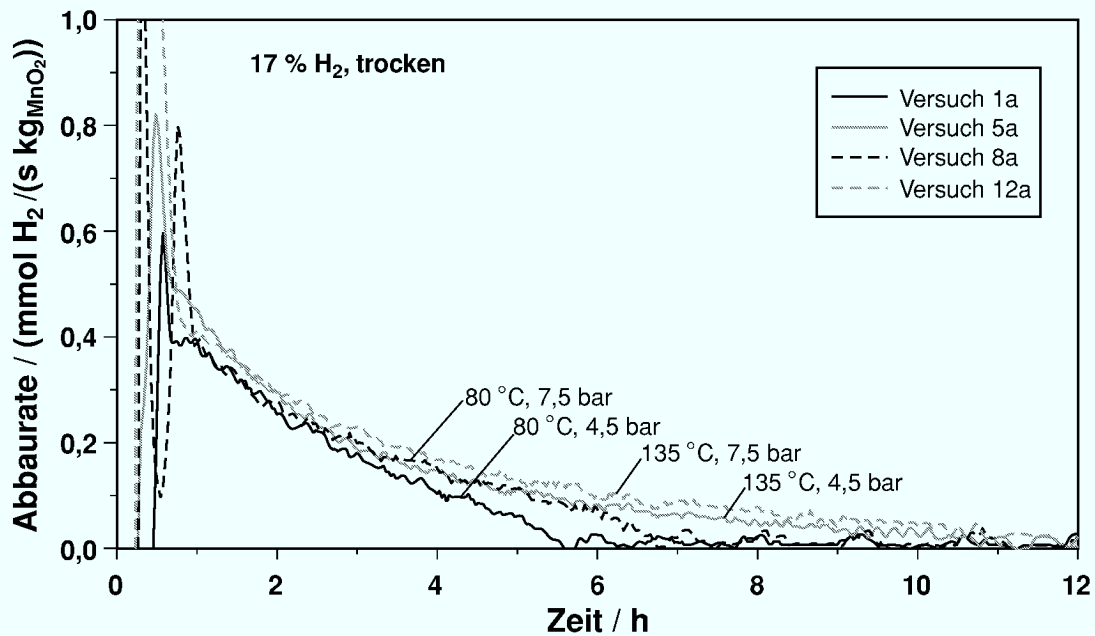


Abbildung 6.6.: Vergleich der Umsatzraten zwischen Versuchen mit einer Behältertemperatur von 80 °C und 135 °C bei Drücken von 4,5 bar und 7,5 bar

zurückzuführen. Das zweite Merkmal ist eine Beschleunigung der Reaktion gegenüber dem Stofftransport bei Erhöhung des Drucks, aber nur in sehr geringem Maße bei Erhöhung der Temperatur. Diese Veränderung des Verhältnisses der Geschwindigkeit der Reaktion zu der des Transportes bewirkt, wie schon zu Beginn angemerkt, eine geringere Tiefe der Reaktionszone. Daher erwärmt sich bei niedrigem Druck die Schüttung als ganzes (tiefe Reaktionszone), während die Erwärmung bei hohem Druck deutlich sichtbar von außen nach innen fortschreitet.

Erstaunlich ist, daß bei niedrigem Druck eine Erhöhung der Temperatur diesen Effekt nicht hervorruft. Bei den Versuchen im Rohrreaktor stieg die Reaktionsgeschwindigkeit schneller mit der Temperatur als mit dem Wasserstoffpartialdruck. Bei hohem Druck ist eine weitere Beschleunigung der Reaktion infolge der Temperaturerhöhung in einer stärkeren Wirkung des beschriebenen Effektes auf die Temperaturkurven ersichtlich.

Ein Vergleich der Abbaugeschwindigkeiten in Abbildung 6.6 zeigt, daß, bedingt durch die Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur bei höheren Temperaturen, der Wasserstoff schneller abgebaut wird. Mit der Temperatur und dem Druck steigt auch der Umsatzgrad, wie in Abbildung 6.11 auf Seite 67 gezeigt wird. Daher sinkt die Abbaugeschwindigkeit bei höherem Druck und höherer Temperatur langsamer.

Temperatur und Druck bei feuchter Atmosphäre

Die gleiche Zusammenstellung wie im vorangegangenen Vergleich, diesmal jedoch bei einer Dampf-atmosphäre, zeigt Abbildung 6.7. Aus meßtechnischen Gründen konnte Versuch 6a nicht mit einer Satt-dampf-atmosphäre durchgeführt werden. Es wurde stattdessen der gleiche Dampfdruck wie bei Versuch 3a gewählt. Unter einer Dampf-atmosphäre adsorbiert viel Wasser auf dem Mangandioxid. Dies hat zur Folge, daß der Wasserstoff durch einen Wasserfilm hindurch auf die Kornoberfläche diffundieren muß. Dabei stellt die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser den größten Widerstand dar. Diese weist bei einer Temperatur von etwa 50 °C ein Minimum auf. Anschließend steigt sie mit der Temperatur. Bei allen vier hier dargestellten Versuchen sind daher die Reaktionsgeschwindigkeit und auch die Erwärmungsgeschwindigkeit geringer als bei den Versuchen mit trockener Atmosphäre. Der Versuch 3a zeigt, daß eine Behältertemperatur von 80 °C für eine Mangandioxidmischung mit 1 % Katalysator bei einer Satt-dampf-atmosphäre die untere Temperaturgrenze darstellt, bei der die Reaktion noch in Gang kommt. Die Schüttung erwärmt sich nur um 65 °C. Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich sehr schnell, so daß die Temperatur schon nach

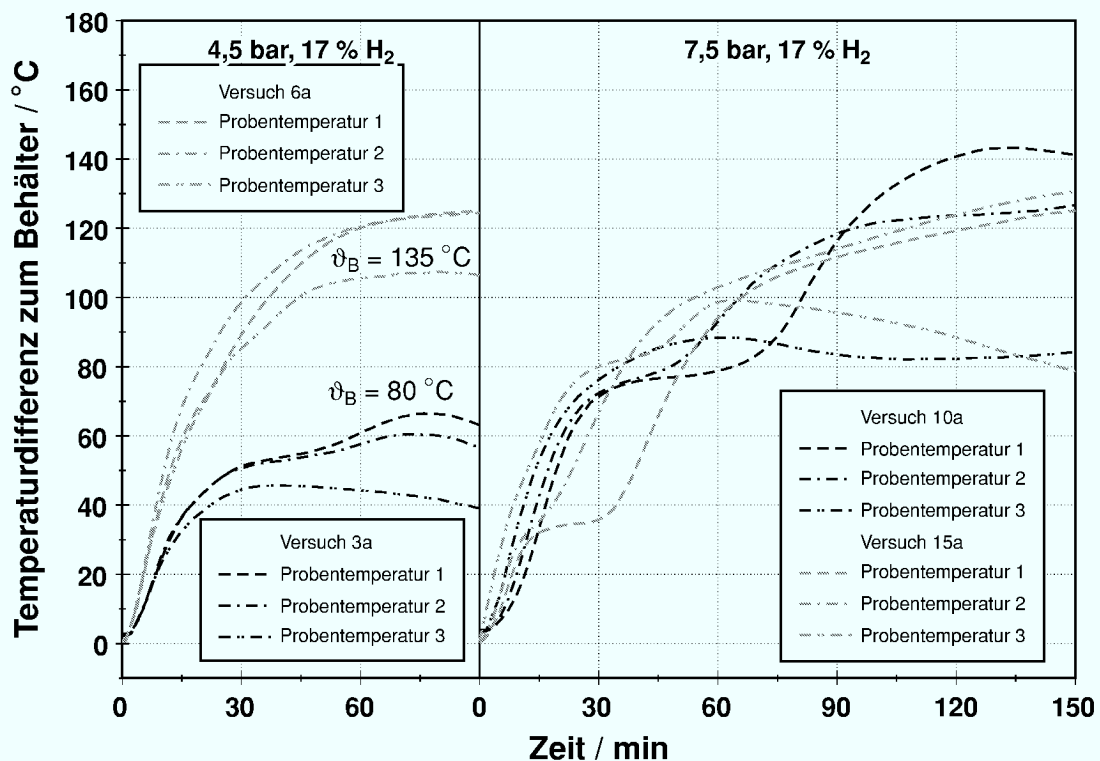


Abbildung 6.7.: Vergleich der Temperaturverläufe zwischen Versuchen mit einer Behältertemperatur von 80 °C und 135 °C bei Drücken von 4,5 bar und 7,5 bar bei dampfhaltiger Atmosphäre

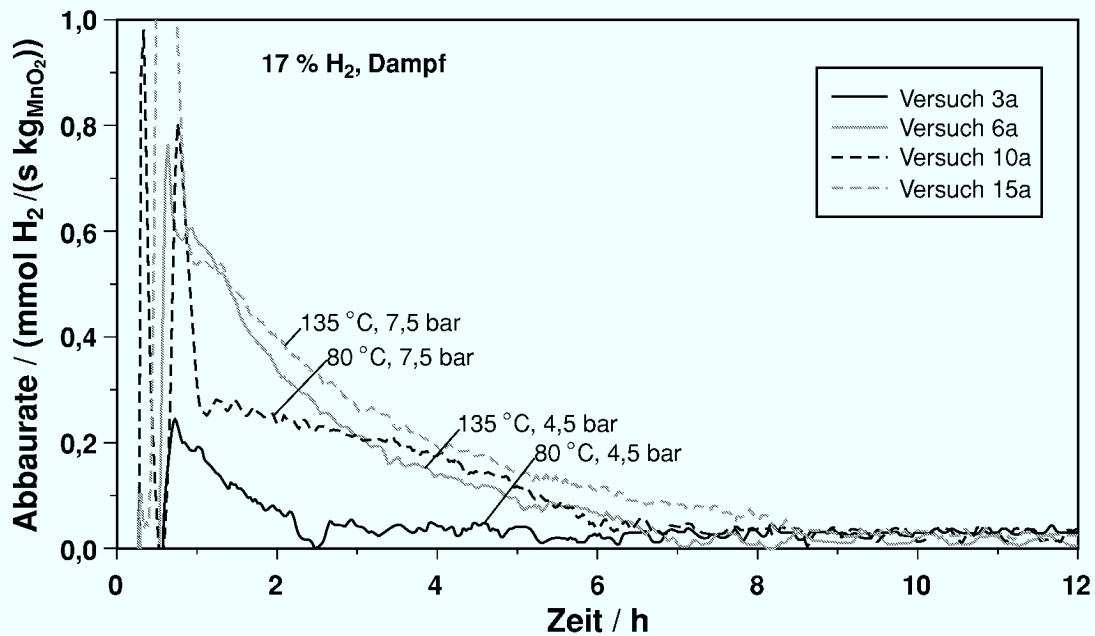


Abbildung 6.8.: Vergleich der Abbauraten zwischen Versuchen mit einer Behältertemperatur von 80 °C und 135 °C bei Drücken von 4,5 bar und 7,5 bar bei dampfhaltiger Atmosphäre

80 min wieder sinkt. Es findet aber weiterhin eine sehr langsame Reaktion statt (siehe Abb. A.3 in Anhang A). Bei 135 °C Behältertemperatur wirkt sich die Verlangsamung der Reaktion nur noch auf die Erwärmungsgeschwindigkeit, jedoch nicht mehr auf die erreichte Temperaturdifferenz aus. Diese erreicht den gleichen Maximalwert wie unter trockener Atmosphäre.

Bei höherem Druck ergibt sich bei der im Zentrum der Schüttung gemessenen Temperaturkurve (Probentemperatur 1) ein Sattel, der auf die Verdampfung des adsorbierten Wassers zurückzuführen ist. Dieser ist bei niedriger Temperatur ausgeprägter. Die gegenüber der trockenen Atmosphäre verringerte Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich in einem schnelleren Vordringen der Reaktion ins Schüttungsinere. Die maximal erreichte Temperaturdifferenz zum Behälter ist für beide Behältertemperaturen fast gleich. Dies ist wiederum auf den Anstieg der Wärmeleitfähigkeit bei höherer Temperatur zurückzuführen, denn die Abbauraten bei einer Behältertemperatur von 135 °C liegen wesentlich über denen bei 80 °C, wie Abbildung 6.8 zeigt. Aufgrund der höheren Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserdampf gegenüber der von Stickstoff liegen sie sogar über denen bei trockener Atmosphäre.

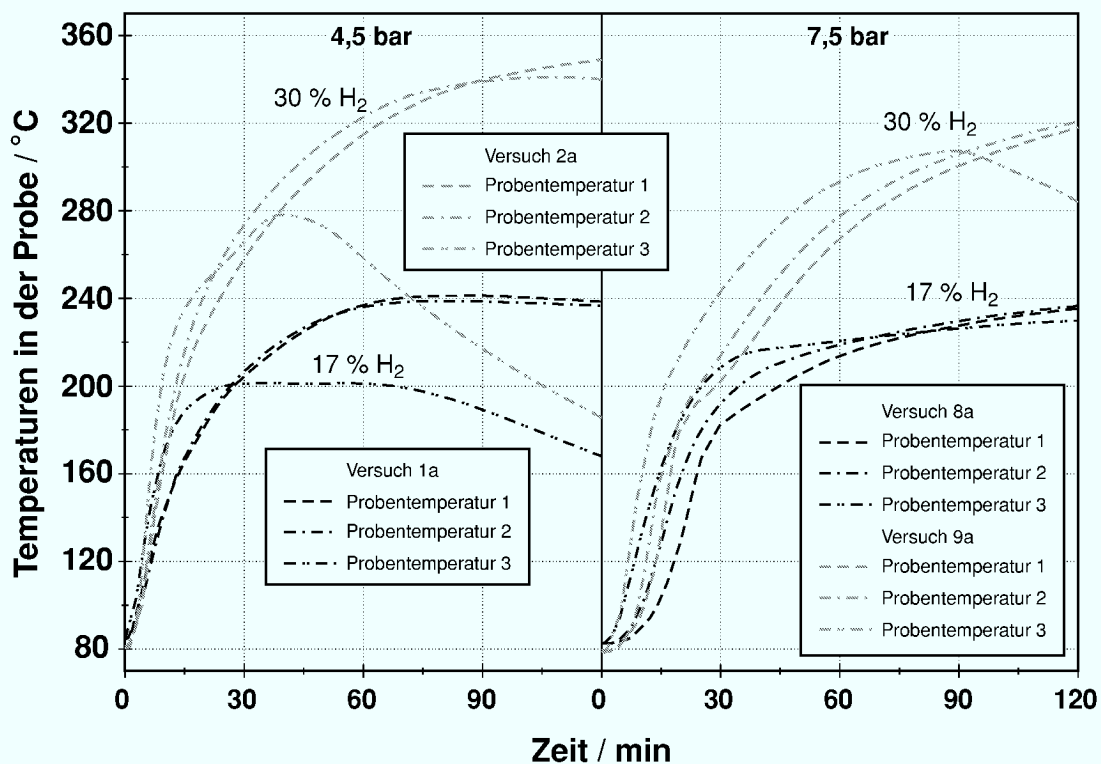


Abbildung 6.9.: Vergleich der Temperaturverläufe zwischen Versuchen mit Wasserstoffkonzentrationen von 17 % und 30 % bei einer Behältertemperatur von 80 °C und Drücken von 4,5 bar und 7,5 bar

Wasserstoffkonzentration und Druck bei trockener Atmosphäre

Die Versuche bei trockener Atmosphäre und einer höheren Wasserstoffkonzentration von 30 % (Abb. 6.9) zeigen gegenüber den Versuchen bei 17 % Wasserstoff eine schnellere Erwärmung. Die Erhöhung der Stofftransportgeschwindigkeit ist größer als die der Reaktionsgeschwindigkeit. Daraus ergibt sich eine tiefere Reaktionszone. Aufgrund der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht sie das Zentrum der Schüttung schneller. Auch bei einer hohen Wasserstoffkonzentration wird bei hohem Druck die Reaktionszone flacher, und es dauert länger bis die Reaktion ins Innere der Schüttung vordringt. Die Abbauraten bei 30 % Wasserstoffkonzentration sind zum Versuchsstart fast doppelt so hoch wie bei einer Konzentration von 17 %. Dies führt zu einer Verkürzung der Reaktionsdauer um etwa 2 h.

Auswirkungen auf den Umsatz

Schon bei der Beschreibung der Versuche im Rohrreaktor wurde die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur und der Wasserstoffkonzentration dargestellt. Bei den

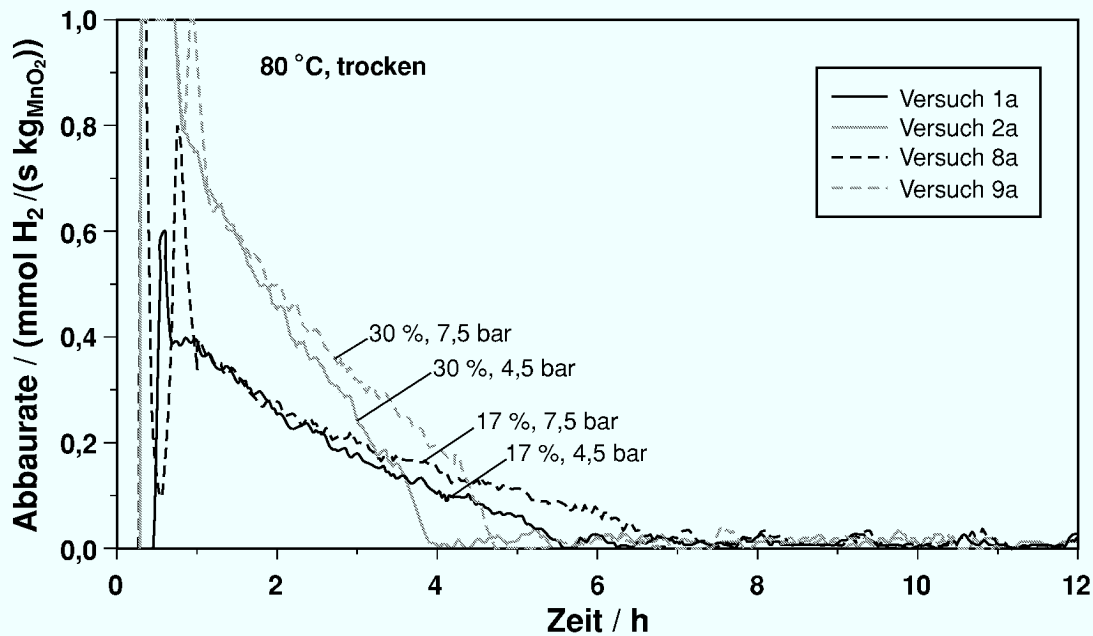


Abbildung 6.10.: Vergleich der Abbauraten zwischen Versuchen mit Wasserstoffkonzentrationen von 17 % und 30 % bei einer Behältertemperatur von 80 °C und Drücken von 4,5 bar und 7,5 bar

Versuchen im Druckbehälter sind die Einflüsse nicht voneinander abgrenzbar, da beispielsweise eine höhere Wasserstoffkonzentration eine höhere Reaktionstemperatur nach sich zieht. Daher können nur qualitative Aussagen getroffen werden.

Eindeutig ist, daß die Anwesenheit von Dampf die Kapazität des Mangandioxids in jedem Fall verringert. Der Kapazitätsverlust schwankt zwischen 10 % und 20 %. Umsatzsteigerungen sind ebenfalls bei Temperaturerhöhung sowie bei Erhöhung der Wasserstoffkonzentration oder des Drucks zu sehen. Dabei fällt auf, daß die Umsatzsteigerung infolge einer Druckerhöhung deutlich geringer ausfällt als die infolge der Konzentrationserhöhung, obwohl der Wasserstoffpartialdruck in beiden Fällen fast gleich ist. Dies ist vermutlich auf die geringere Reaktionstemperatur bei einer Druckerhöhung gegenüber einer Konzentrationserhöhung zurückzuführen.

Das verbrauchte Oxidationsmittel aus Versuch 16a wurde in der Zentralabteilung für chemische Analysen auf seinen Sauerstoffgehalt hin untersucht. Dazu wurde eine Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender IR-Spektroskopie durchgeführt. Den Untersuchungsergebnissen nach fand eine vollständige Reduktion des Mangandioxids zu Manganoxid (MnO) statt. Folglich stellt der erreichte Umsatz von 9,6 Mol Wasserstoff pro Kilogramm Mangandioxid die maximal verfügbare Kapazität dar.

Auswirkungen des Katalysatorgehaltes

Bei Versuch 3a wurde die Grenze, bei der die Reaktion noch abläuft, in bezug auf die Temperatur in einer feuchten Atmosphäre erreicht. Die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Versuch ist nicht nur ein reines Stofftransportproblem, wie Abbildung 6.12 zeigt. Mit einem Katalysatorgehalt von 10 % verläuft die Reaktion bei einer Behältertemperatur von 80 °C ebenso zügig wie bei einem Katalysatorgehalt von 1 % und einer Behältertemperatur von 135 °C. Dies zeigt, daß nicht der Transport durch die Wasserschicht, sondern die Erreichbarkeit der aktiven Zentren des Katalysators ausschlaggebend für den Reaktionsverlauf ist. Bei höherer Temperatur ist aufgrund der größeren Bewegungsenergie Zahl der Ad- und Desorptionsvorgänge an den aktiven Zentren größer. Daher reicht eine geringere Katalysatormenge aus, um hinreichende Wasserstoffmengen für die Reaktion zu aktivieren.

Eine weitere Eigenschaft des Katalysators ist eine Heraufsetzung der Wärmeleitfähigkeit. Dies ist in Abbildung 6.13 an der Vergrößerung der Sättel in den Temperaturkurven und an der niedrigeren Maximaltemperatur zu erkennen. Es ist nicht eindeutig zu erklären, warum der Gesamtumsatz hier mit der Katalysatormenge zunimmt. Möglich

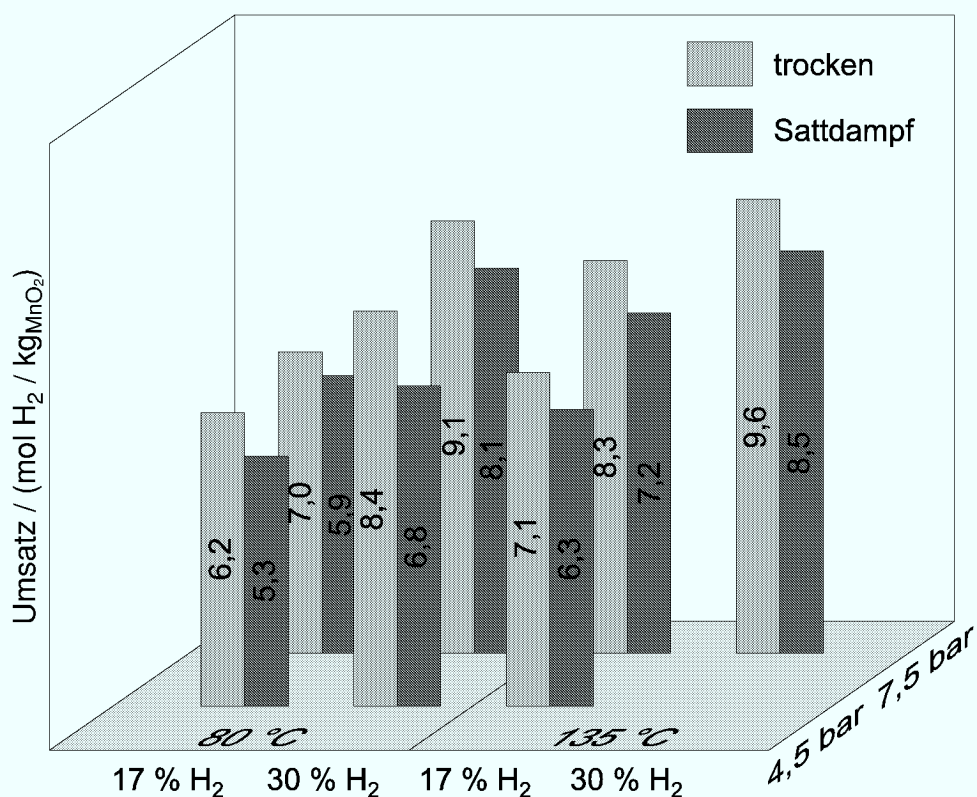


Abbildung 6.11.: Wasserstoffumsatz der verschiedenen Versuche (zur besseren Vergleichbarkeit umgerechnet auf den Einsatz von 1 kg MnO₂)

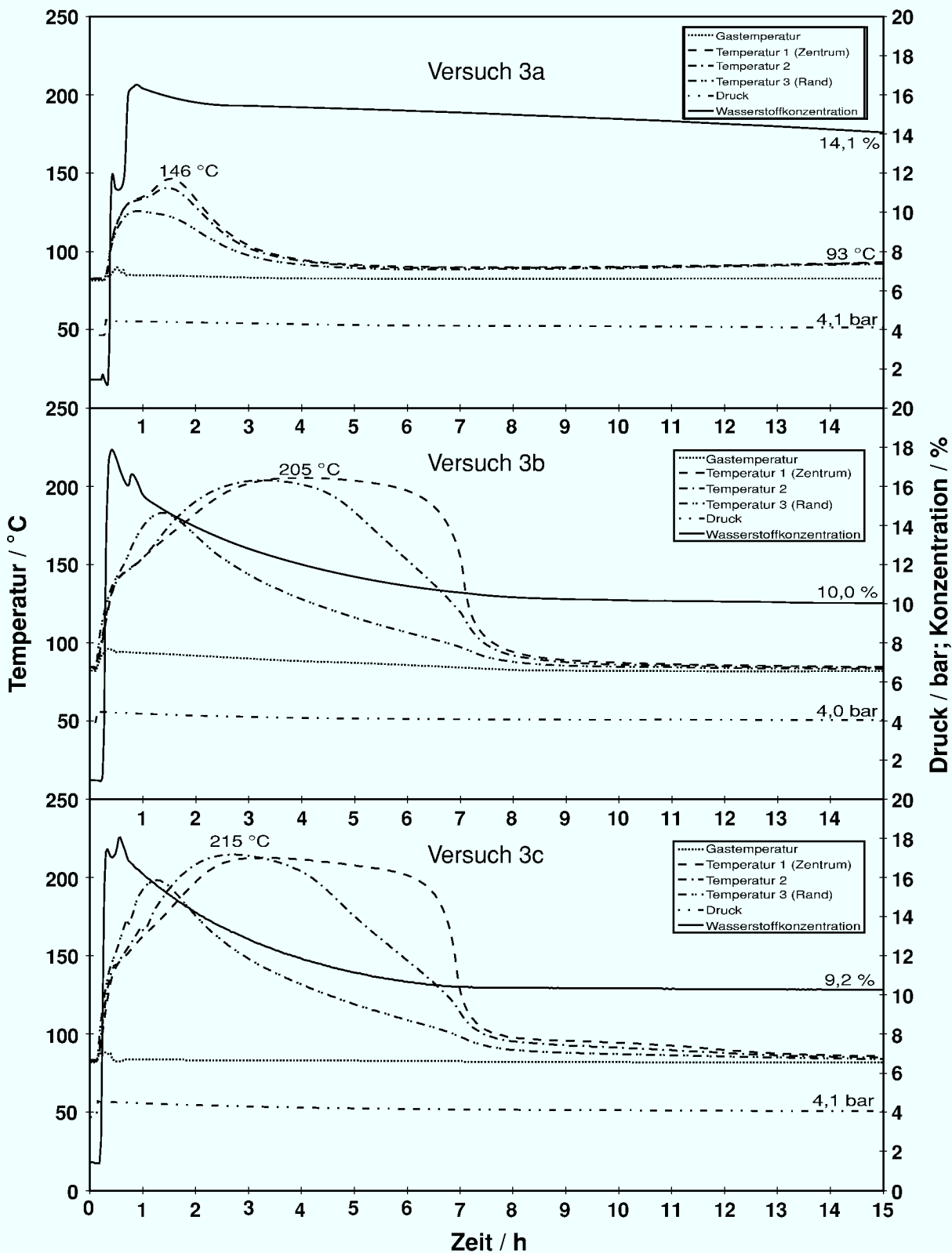


Abbildung 6.12.: Vergleich der Temperaturverläufe zwischen Versuchen mit Katalysatorgehalten von 1 %, 5 % und 10 % bei einer Behältertemperatur von 80 °C, einem Druck von 4,5 bar, einem Wasserstoffgehalt von 17 % und Sattdampf

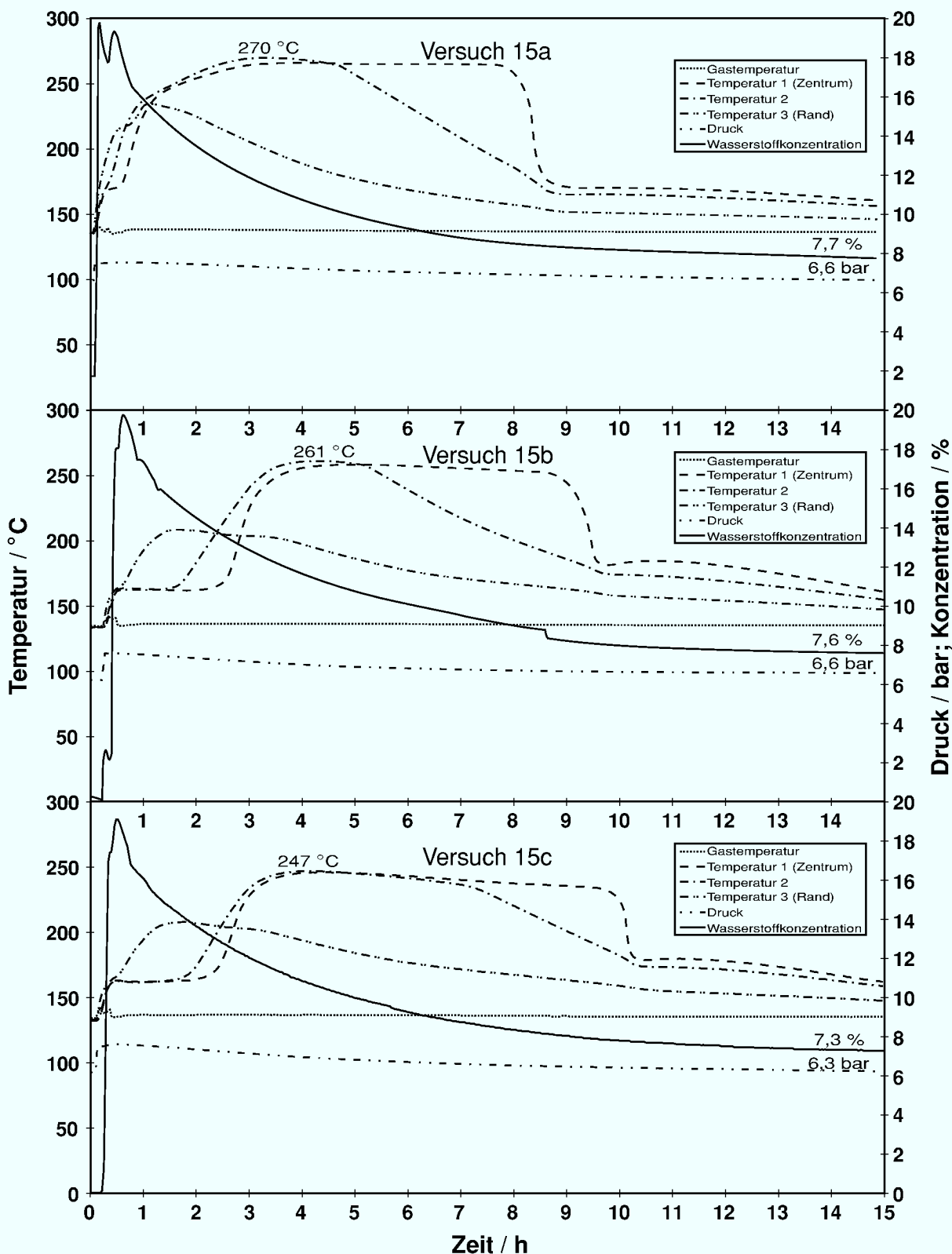


Abbildung 6.13.: Vergleich der Temperaturverläufe zwischen Versuchen mit Katalysatortorgehalten von 1 %, 5 % und 10 % bei einer Behältertemperatur von 80 °C, einem Druck von 4,5 bar, einem Wasserstoffgehalt von 17 % und Sattdampf

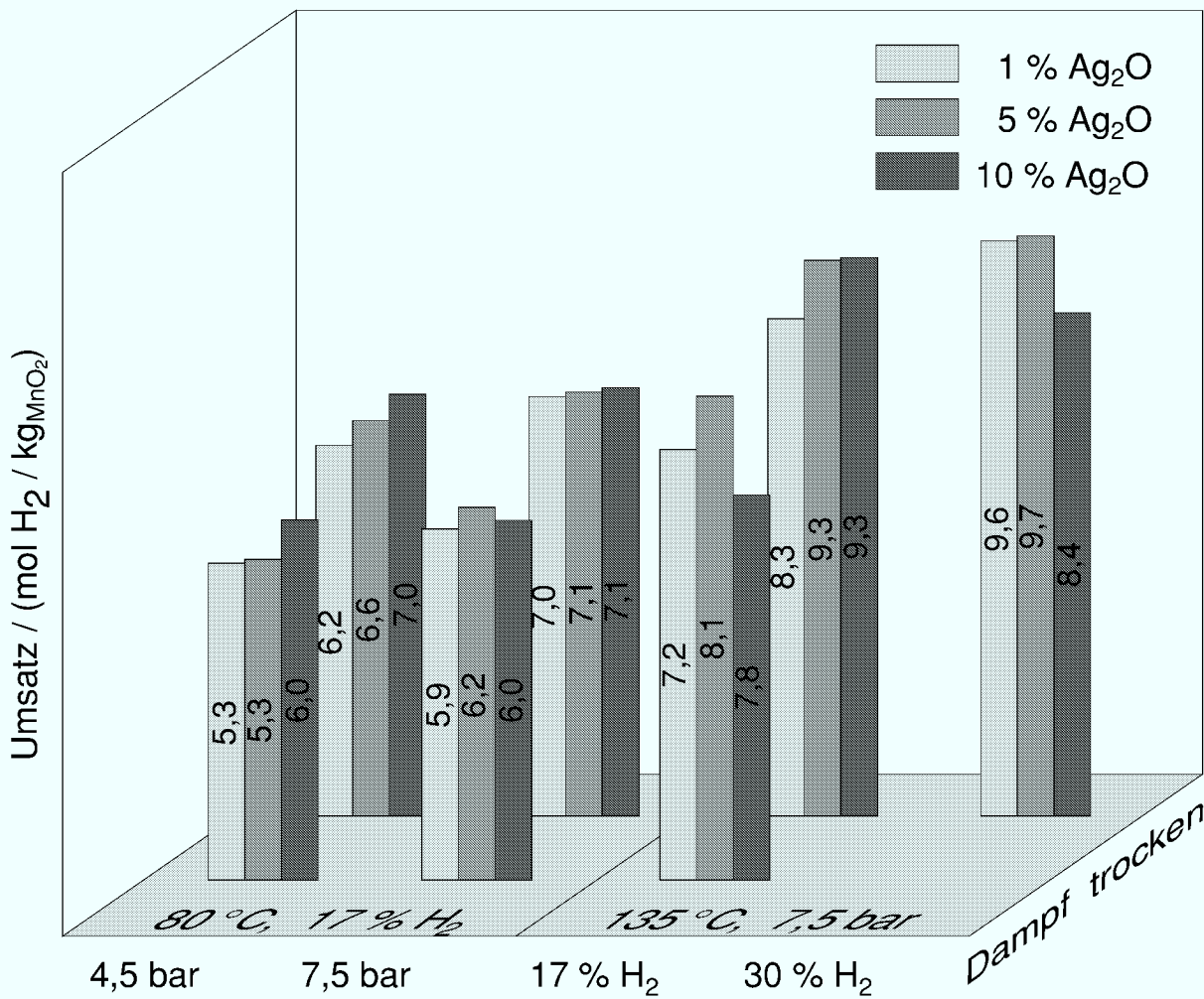


Abbildung 6.14.: Vergleich der Wasserstoffumsätze bei verschiedenen Katalysatorgehalten (zur besseren Vergleichbarkeit umgerechnet auf den Einsatz von 1 kg MnO₂)

sind eine höhere Konzentration aktivierten Wasserstoffs auf der Oberfläche und ein für den Umsatz günstigerer Temperaturverlauf.

Diese Uneindeutigkeit sieht man auch in der zusammengefaßten Darstellung der Umsätze in Abbildung 6.14. Jedoch werden in den meisten Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit und der Umsatz heraufgesetzt (siehe auch Anhang B).

6.2. Versuche mit einer Membran

Vor Beginn der Versuche zur Bestimmung der Permeabilität der Membran bei verschiedenen Gasdrücken und -zusammensetzungen wurde die Funktion der Membran

geprüft. Dazu wurde der Behälter mit Stickstoff auf einen Druck von 0,5 bar und einen Wasserstoffdruck von 7 bar gefüllt. Die Druckkurve dieses ersten Versuchs ist in Abbildung 6.15 zu sehen (Versuch 1). Sie fällt zunächst sehr schnell. Mit zunehmender Zeit und fallendem Wasserstoffdruck wird die Abbaugeschwindigkeit aber immer geringer. Dieses Verhalten ist nicht konsistent mit dem Stofftransportmodell in Kapitel 4.2.2. Um das Verhalten der Membran beim ersten Versuch zu verifizieren, wurde der Versuch anschließend unter den gleichen Startbedingungen wiederholt (Versuch 2). Bei diesem wurde eine bessere Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten erreicht. Die beiden berechneten Abbauverläufe zeigen die Größe der Permeabilität zu Beginn des ersten Versuchs, den möglichen Abbau bei konstanter Permeabilität, sowie die Permeabilität zum Ende des zweiten Versuchs. Die Permeabilität der Membran ist im Zeitraum von 18 Tagen um den Faktor 5,9 gesunken. Hierdurch wird deutlich, daß der Permeabilitätsverlust ein langsam eintretender, dauerhafter Effekt ist. Zu zeitlichen Permeabilitätsveränderungen bei Metallmembranen konnte in der Literatur kein Hinweis gefunden werden. Es kommen aber nur zwei Möglichkeiten in Betracht. Die wahrscheinlichere ist eine Belegung der Membranoberfläche mit Fremdatomen. Diese Schicht setzt die Eintrittsenergie des Wasserstoffs herauf [LIV-95]. Über die Druck-, Temperatur- und Zeitabhängigkeit dieses Vorgangs konnten keine Angaben gefunden werden. Als zweite Ursache kommt eine langsame Veränderung der Metallstruktur im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffabsorption in Frage.

Ein vergleichbares Verhalten trat auch bei der Messung der Permeabilitäten auf. Während des Versuchs mit einem Stickstoffdruck von 2 bar und einer Temperatur von 150 °C war es aus zeitlichen Gründen nicht möglich, die Meßpunkte kontinuierlich aufzunehmen. Wie man aus Abbildung 6.16 erkennt, führte die Standzeit in der Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre zu einer deutlichen Verringerung der Permeabilität. Da dieser Effekt bei der zweiten und dritten Unterbrechung sehr viel geringfügiger ist als bei der ersten, ist davon auszugehen, daß sich ein stabiler Endzustand eingestellt hat. Eine Beruhigung der Atmosphäre und damit Vergrößerung der Konzentrationsgrenzschicht kann als Ursache ausgeschlossen werden. Beim Einstellen des Wasserstoffdrucks wird das Gas im Behälter nämlich vom zuströmenden Wasserstoff verwirbelt.

Die Bandbreite der in diesem Versuch gemessenen Permeabilitäten deckt in etwa den Wertebereich der übrigen Messungen bei einer Temperatur von 150 °C ab. Die Meßpunkte sind in Abbildung 6.17 dargestellt. Meßreihen, deren Punkte in gleichmäßigen Zeitabständen aufgenommen wurden, wie z. B. bei einem Stickstoffdruck von 1 bar, zeigen einen Verlauf, der linear mit der Differenz der Quadratwurzel der Wasserstoffdrücke auf der Behälter- und der Permeatseite steigt.

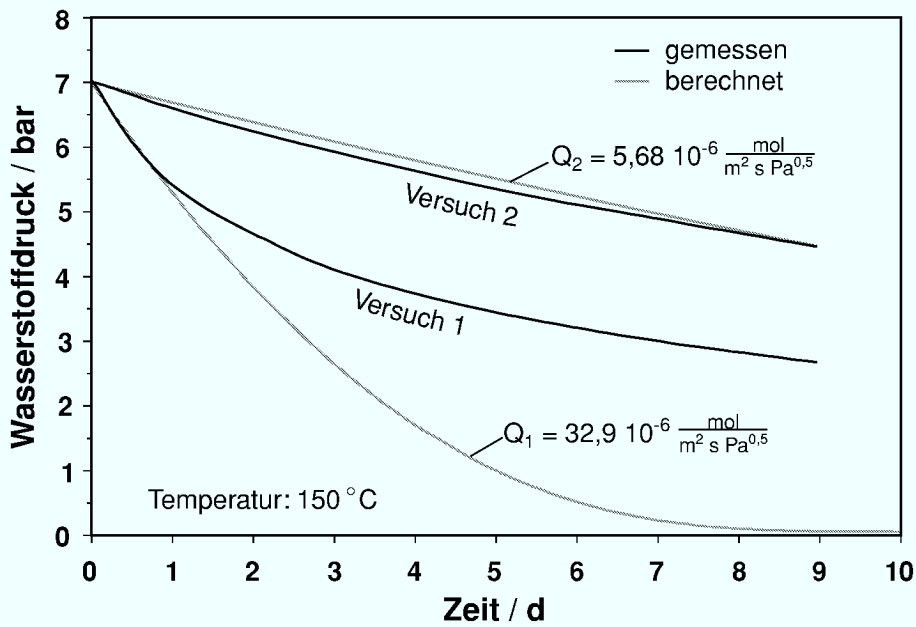


Abbildung 6.15.: Wasserstoffdruck über der Zeit (zwei aufeinanderfolgende Versuche mit jeweils 0,5 bar Stickstoff und 7 bar Wasserstoff zum Versuchsbeginn)

Diese Abweichung vom Modell (Kap. 4.2.2) ist darauf zurückzuführen, daß das dort verwendete Sorptionsgesetz einen Gleichgewichtszustand beschreibt. Ein solches Gleichgewicht kann nur angenommen werden, wenn die Oberflächenreaktion, die den Eintritt des Wasserstoffs in das Metall bewirkt, schneller ist als die Diffusion durch das Metall [MAL-88]. Die Anlagerung von Fremdatomen auf der Membranoberfläche verzögert den Übergang des Wasserstoffs in das Metall. Bei einer höheren Wasserstoffkonzentration wird der Übergang besser. Die Auswirkung einer Konzentrationspolarisation vor der Membran ist zu vernachlässigen, da eine Berechnung für alle gemessenen Flüsse eine maximal mögliche Partialdruckabsenkung um 0,23 % ergibt.

Zur Untersuchung des Einflusses von Dampf auf die Permeabilität wurde im Behälter bei einer Temperatur von 150 °C eine Sattampfatmosfera (4,76 bar H₂O^g) eingestellt. Beim anschließenden Zufüllen von Wasserstoff zeigte sich bis zu einem Wasserstoffdruck von 4 bar kein Gasfluß durch die Membran. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen. Anschließend wurde der Behälter mit Stickstoff auf einen Druck von 1 bar und einem Wasserstoffdruck von 2,5 bar befüllt. Es stellte sich spontan ein Fluß von 0,54 ml/s ein. Das Zufüllen von Wasserdampf auf einen Partialdruck von 1,8 bar veränderte den Fluß zunächst nicht. Nach einem Tag Standzeit war der Fluß jedoch auf 0,089 ml/s gesunken. Dies führt zu dem Schluß, daß bei längerer Standzeit Wasserdampf die Oberfläche der Membran belegt, so daß der Wasserstoff nicht mehr eindringen kann. Ein Vergleich mit den vorangegangenen Versuchen zeigt, daß dieser

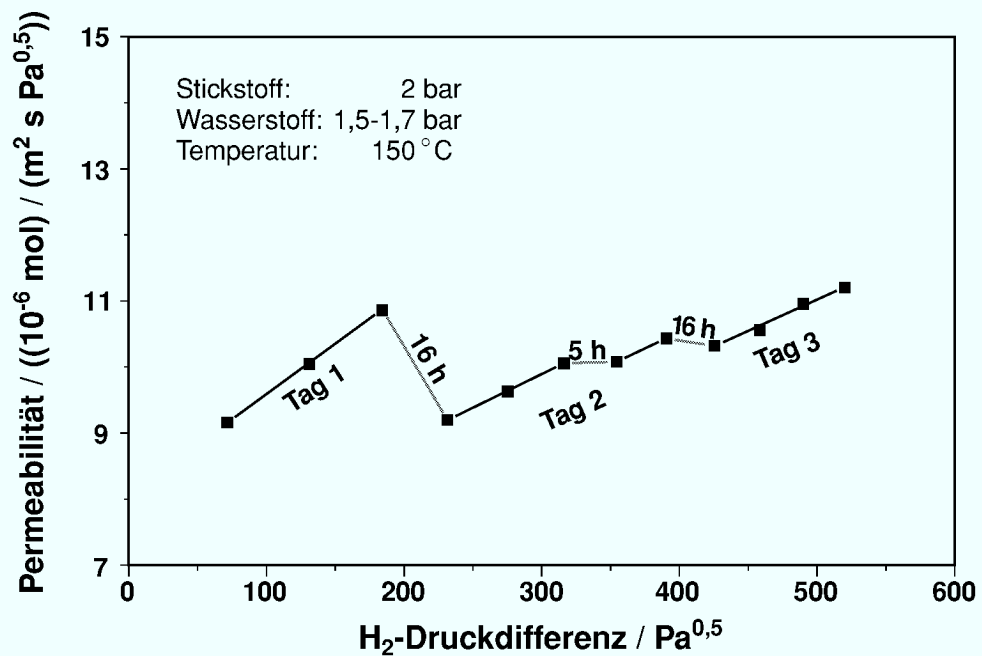


Abbildung 6.16.: Permeabilität in Abhängigkeit von der Differenz der Quadratwurzeln der H₂-Partialdrücke; Auswirkung längerer Standzeiten

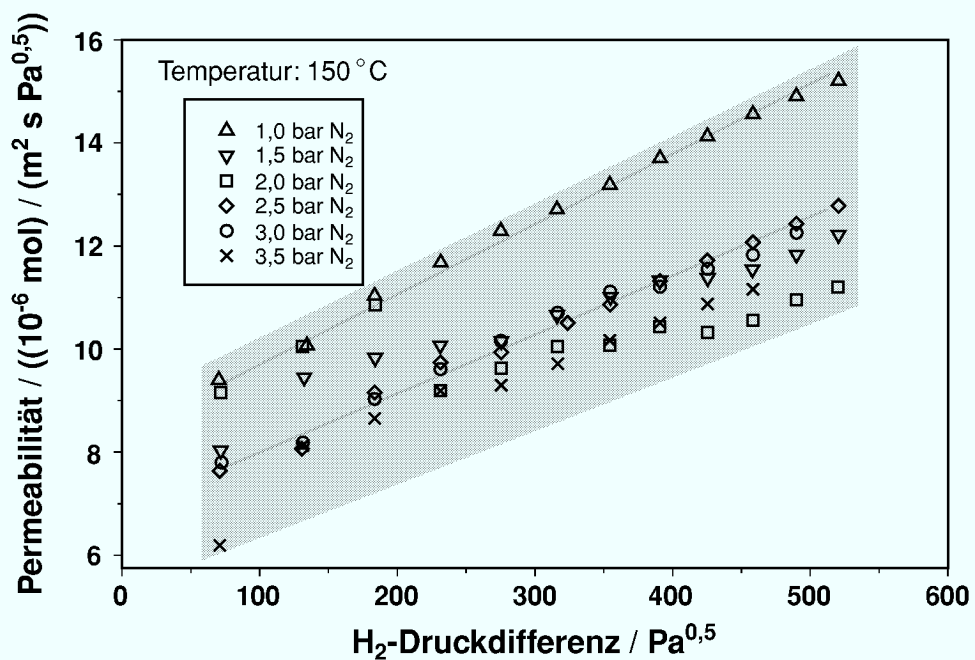


Abbildung 6.17.: Permeabilität in Abhängigkeit von der Differenz der Quadratwurzeln der H₂-Partialdrücke bei verschiedenen Stickstoffgehalten und einer Temperatur von 150 °C

Effekt bei Wasserdampf stärker ist als bei Stickstoff.

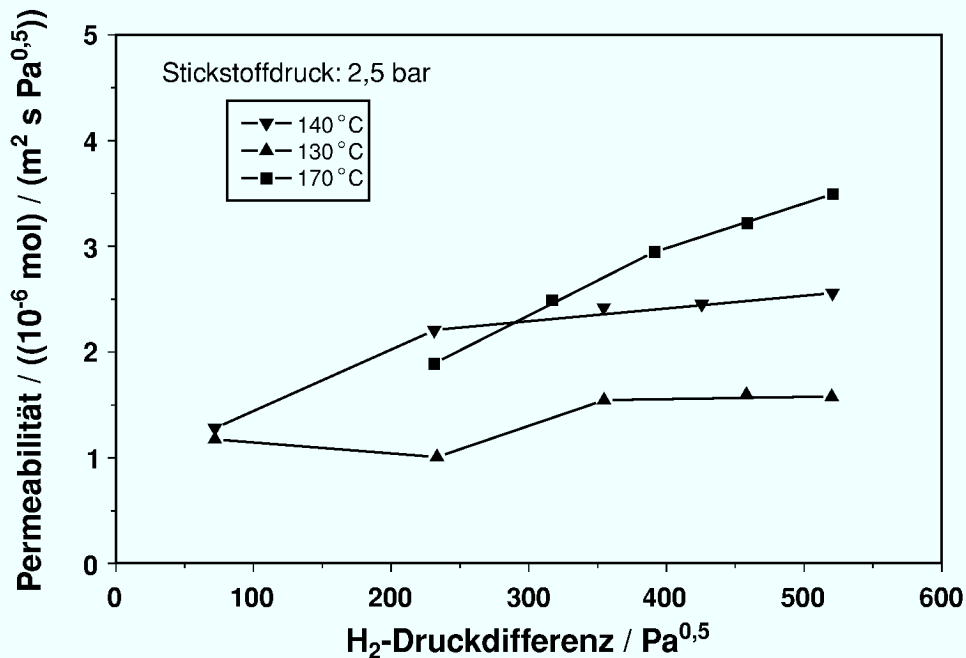


Abbildung 6.18.: Permeabilität in Abhängigkeit von der Differenz der Quadratwurzeln der H₂-Partialdrücke bei verschiedenen Temperaturen und einem Stickstoffdruck von 2,5 bar

Am Schluß wurden Messungen bei Temperaturen von 130 °C, 140 °C und 170 °C durchgeführt. Aufgrund der Befürchtung, die Membran könne bei Temperaturen unter 150 °C (Herstellerspezifikation) Schaden nehmen, wurde zunächst die Meßreihe bei 170 °C aufgenommen. Abbildung 6.18 zeigt, daß sich bei dieser Temperatur die Permeabilität der Membran auf etwa ein Viertel des Wertes der vorangegangenen Versuche verringerte. Bei den anschließenden Messungen bei Temperaturen von 130 °C und 140 °C zeigte sich eine weitere Verringerung.

Die stark variierenden Ergebnisse der Meßreihen zeigen, daß sowohl die Standzeit der Membran in einer stickstoff- oder wasserdampfhaltigen Atmosphäre als auch Schwankungen der Temperatur die Sorptionsfähigkeit der Membran für Wasserstoff stark beeinflusst. Im Rahmen dieser Meßreihen konnte nicht festgestellt werden, ob und unter welchen Bedingungen diese Veränderungen reversibel sind.

7 Modellrechnung der Reaktion von Mangandioxid

7.1. Das Modell

Die bei den Experimenten auftretende Reaktion setzt sich aus vielen Einzelschritten zusammen. Ihre kinetische Relevanz kann nur in einem Computer-Modell durch Variation der Parameter ermittelt werden. Bei dem Problem handelt es sich um einen transienten, gekoppelten Stoff- und Wärmetransport. Der Quellterm wird durch eine Reaktionsgleichung beschrieben. Die Differentialgleichung für den Stofftransport lautet:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(c_i r v_r^* - D_{ij} r \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(c_i v_z^* - D_{ij} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + R_i \quad (7.1)$$

Hier wird die Annahme getroffen, daß das Problem rotationssymmetrisch ist. Die Differentialgleichung für den Wärmetransport ist fast identisch. Sie lautet:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho c_v T) = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho c_v T r v_r^* - \lambda r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho c_v T v_z^* - \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \Delta \bar{H}_r R \quad (7.2)$$

Im folgenden werden die Stoffwerte temperaturabhängig verwandt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion des Wasserstoffgehaltes, des verbliebenen verfügbaren Sauerstoffs, der Temperatur und des Wasserdampfgehaltes:

$$R = f(c_{H_2}, n_O, T, c_{H_2O}) \quad (7.3)$$

Zur Vereinfachung des Problems wird die Differentialgleichung in eine Differenzgleichung umgewandelt. Abbildung 7.1 zeigt die räumliche Aufteilung des Reaktionsgefäßes in Zellen. Der Stoff- und Wärmeaustausch zwischen den Zellen wird für kurze Zeitintervalle durch Differenzen dargestellt. Für jedes Zeitintervall werden die Stoffwerte neu berechnet. Die in einem Zeitintervall zwischen zwei Zellen ausgetauschten Stoffmengen ergeben sich aus den Werten des vorangegangenen Zeitpunktes (explizites Verfahren) zu

$$\Delta n_{H_2O} = \Delta t \frac{A}{\Delta r} D_{H_2O M} (c_{H_2O} |_{Zelle\ 2} - c_{H_2O} |_{Zelle\ 1}), \quad (7.4)$$

$$\Delta n_{H_2} = \Delta t \frac{A}{\Delta r} D_{H_2 M} (c_{H_2} |_{Zelle\ 2} - c_{H_2} |_{Zelle\ 1}) \quad \text{und} \quad (7.5)$$

$$\Delta n_{N_2} = \Delta t \frac{A}{\Delta r} D_{N_2 M} (c_{N_2} |_{Zelle\ 2} - c_{N_2} |_{Zelle\ 1}). \quad (7.6)$$

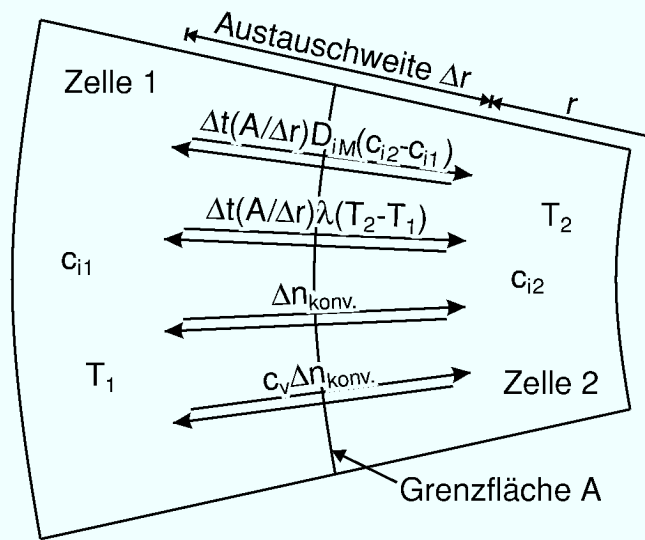


Abbildung 7.1.: Diffusiver und konvektiver Stoff- und Wärmeaustausch zwischen zwei Zellen des Modells

Hier ist Δt das Zeitintervall, A die Grenzfläche, die zum Austausch zur Verfügung steht, und Δr die mittlere (Austausch-) Entfernung zwischen den Zellen. D_{iM} bezeichnet den pseudobinären Diffusionskoeffizienten zwischen dem Stoff i und der Stoffmischung. Für den Wärmeaustausch ergibt sich in gleicher Weise

$$\Delta Q = \Delta t \frac{A}{\Delta r} \lambda (T_{|Zelle 2} - T_{|Zelle 1}) . \quad (7.7)$$

Für den konvektiven Austausch wird festgelegt, daß in jedem Zeitintervall auftretende Druckunterschiede durch eine Strömung ausgeglichen werden. Die Vernachlässigung konvektiver Transportwiderstände ist vertretbar, da der infolge von Druckunterschieden auftretende Stoff- und Wärmeaustausch im Verhältnis zum diffusiven Austausch gering ist. Dies zeigt eine Betrachtung von Rechnungen, die ohne Druckausgleich vorgenommen wurden. Vernachlässigt man ebenfalls die Unterschiede der Stoffwerte zwischen zwei Zellen, ergibt sich für $p_1 > p_2$ die auszutauschende Stoffmenge zu

$$\Delta n = \frac{p_1 - p_2}{R_m \left(\frac{T_1}{V_1} + \frac{T_1}{V_2} \right)} . \quad (7.8)$$

Daraus ergeben sich die einzelnen von Zelle 1 zu Zelle 2 zu übertragenden Stoff- und Wärmemengen entsprechend.

7.1.1. Stoffwerte

Nach jedem Zeitschritt werden die Stoffwerte Dichte, Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und die Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die einzelnen Berechnungsmethoden werden im folgenden kurz vorgestellt.

Dichte

Die Dichten der auftretenden Stoffe wurden wie folgt bestimmt bzw. festgelegt:

Wasserdampf	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 0,0180152 \text{ kg/mol}$
Wasserstoff	$\rho_{\text{H}_2} = c_{\text{H}_2} \cdot 0,002018 \text{ kg/mol}$
Stickstoff	$\rho_{\text{N}_2} = c_{\text{N}_2} \cdot 0,0280134 \text{ kg/mol}$
Stahl (1.4404)	7980 kg/m ³
MnO ₂	5026 kg/m ³
Mn ₂ O ₃	4856 kg/m ³
MnO	5440 kg/m ³

Mit einer Porosität des Sinterwerkstoffes von $\psi = 0,4$ ergibt sich für den Probenbehälter mit $\rho_{\text{Sinter}} = \rho_{\text{Stahl}} (1 - \psi)$ eine Dichte von 4788 kg/m³. Die Kristalle des Mangandioxid zerfallen bei der Reaktion. Dadurch steigt die Porosität. Messungen der Proben vor und nach den Versuchen ergaben

$\rho_{\text{Pulver, vorher}}$	= 1950 kg/m ³
$\rho_{\text{Pulver, nachher}}$	= 1420 kg/m ³

Die Veränderung wird linear zur Reduktion angenommen. Die Porositäten werden entsprechend berechnet.

Wärmekapazität

Für die Wärmekapazitäten der Gase und von Stahl wurden Tabellenwerte aus [VDI-94] durch Interpolationsformeln angenähert; für die Oxide des Mangans sind diese Formeln in [BLA-89] angegeben. Tabelle 7.1 enthält die Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazitäten der betrachteten Stoffe.

$c_{pi} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3$ kJ/kg K				
	a_0	a_1	a_2	a_3
Wasserdampf	4,2685	-0,01203	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$-1,08 \cdot 10^{-8}$
Wasserstoff	14,41	—	—	—
Stickstoff	1,0604	$-1,525 \cdot 10^{-4}$	$2,92794 \cdot 10^{-7}$	—
Stahl	415,8	0,2137	—	—
$c_{pi} = a_0 + a_1T + a_2/T^2$ kJ/kg K				
MnO ₂	0,799	$1,174 \cdot 10^{-4}$	-18670	—
Mn ₂ O ₃	0,633	$1,979 \cdot 10^{-4}$	-4020	—
MnO	0,655	$1,144 \cdot 10^{-4}$	-5190	—

Tabelle 7.1.: Interpolationsformeln zur Berechnung von Wärmekapazitäten und deren Koeffizienten

Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Stoffe werden ebenfalls durch Polynome abgebildet. Die Werte der Gase sind [VDI-94] entnommen. Formel und Koeffizienten sind Tabelle 7.2 zu entnehmen. Für Manganoxid konnten nur Werte für Mn₃O₄ in [WEA-72] gefunden werden.

$\lambda_i = a_0 + a_1T + a_2T^2$ W/m K			
	a_0	a_1	a_2
Wasserdampf	$4,37679 \cdot 10^{-3}$	$3,047 \cdot 10^{-5}$	$6,561984 \cdot 10^{-8}$
Wasserstoff	0,07122832	$3,714791 \cdot 10^{-4}$	—
Stickstoff	$6,87534 \cdot 10^{-3}$	$6,7411 \cdot 10^{-5}$	$-8,79583 \cdot 10^{-9}$
Stahl	8,5	0,0167	—
Mn ₃ O ₄	10,9433	-0,011945	—

Tabelle 7.2.: Interpolationsformel und deren Koeffizienten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten

Im VDI-Wärmeatlas [VDI-94] wird für die Wärmeleitfähigkeit der Gasmischung die Mischungsformel nach Wassiljewa angegeben:

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (7.9)$$

Für deren Koeffizienten A_{ij} gilt:

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + (\eta_i/\eta_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4}\right]^2}{\left[8(1 + M_i/M_j)\right]^{1/2}} \quad (7.10)$$

Die Berechnung der Wärmeleitung in der Pulverschüttung erfolgt nach einem Modell von Zehner, Bauer und Schlünder [VDI-94]. Dieses Modell betrachtet eine Einheitszelle mit zwei Partikelhälften. Es werden parallele Wärmestromlinien angenommen. Da diese Annahme für kugelförmige Partikel nicht zutrifft, werden sie durch Modellpartikel, deren Oberfläche durch eine Funktion des „Verformungsparameters“ B beschrieben wird, simuliert. Bei den Versuchen kann keine Aussage über die Beschaffenheit der Partikel getroffen werden, da sie sich während der Reaktion verändern. Es erscheint daher nicht zweckmäßig, den Einfluß sekundärer Faktoren, wie Formfaktoren oder Strahlungskoeffizienten, einbeziehen zu wollen. Daher wird das Grundmodell, welches ausschließlich die primären Einflußfaktoren, Wärmeleitfähigkeit der Partikel $\lambda_{\text{Partikel}}$ und des Fluids λ_{Fluid} sowie die Porosität ψ einbezieht, gewählt. Aus dem Modell ergibt sich

$$k_{\text{Schütt.}} = 1 - \sqrt{1 - \psi} + \sqrt{1 - \psi} k_{\text{Kern}}. \quad (7.11)$$

In dieser Beziehung sind k auf λ_{Fluid} bezogene Wärmeleitwerte. Mit λ_{Kern} ist die Wärmeleitfähigkeit des Kerns der Einheitszelle bezeichnet, in die der Verformungsparameter B

$$k_{\text{Kern}} = \frac{2}{N} \left(\frac{B}{N^2} \frac{k_{\text{Partikel}} - 1}{k_{\text{Partikel}}} \ln \frac{k_{\text{Partikel}}}{B} - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N} \right) \quad (7.12)$$

eingeht. N und k_{Partikel} lassen sich durch

$$N = 1 - (B/k_{\text{Partikel}}), \quad k_{\text{Partikel}} = \lambda_{\text{Partikel}}/\lambda_{\text{Fluid}} \quad (7.13)$$

ausdrücken. Für kugelförmige Partikel ergibt sich, wenn man die Porosität der Einheitszelle und die der Schüttung gleichsetzt, näherungsweise

$$B = 1,25 \left(\frac{1 - \psi}{\psi} \right)^{10/9}. \quad (7.14)$$

Diffusionskoeffizienten

Zur Berechnung der Diffusion in einem Mehrkomponentengemisch gibt es verschiedene Ansätze. Da aber die Genauigkeit, die ein komplexer Ansatz wie z. B. der von Stefan-Maxwell bringt, in diesem Modell im allgemeinen Fehler verloren geht, wird

die Mischung als binär betrachtet. Das bedeutet, daß eine Reinkomponente i in eine Mischungskomponente M diffundiert. Zu diesem Zweck werden aus den binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} mit Hilfe der Mischungsformel [KOS-87]

$$D_{iM} = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (7.15)$$

Diffusionskoeffizienten D_{iM} berechnet. Die binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} werden entsprechend [VDI-94]

$$D_{ij} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{1/2} 1,013}{p \left[(\sum v_1)^{1/3} + (\sum v_2)^{1/3} \right]^2} \quad (7.16)$$

bestimmt. Die darin enthaltenen Diffusionsvolumen sind Tabelle 7.3 zu entnehmen.

	v
H ₂ O	12,7
H ₂	7,07
N ₂	17,9

Tabelle 7.3.: Diffusionsvolumen v

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten der Gase in der Schüttung erfolgt entsprechend dem Modell zur Wärmeleitung mit

$$D_{\text{Schütt}}/D = 1 - \sqrt{1 - \psi}. \quad (7.17)$$

7.1.2. Reaktionskinetik

Die in Kapitel 6.1.1 besprochenen Versuchsergebnisse zeigen, wie komplex die Kinetik der Reaktion von Wasserstoff an Mangandioxid ist. Sie läßt sich jedoch auf mehrere Einflüsse aufteilen, deren Modellierung jeweils als Faktor in die Gesamtkinetik eingeht. Es ergeben sich folgende Einzelaspekte:

- Temperaturabhängigkeit

Bis zu einer Gastemperatur von 150 °C wurde eine exponentielle Beschleunigung der Reaktion festgestellt. Abbildung 7.2 zeigt die Meßpunkte in einer entsprechenden Auftragung. Daraus lassen sich die Konstanten der Arrhenius-Beziehung

$$R(T) = A_{\infty} e^{\frac{-E}{R_m T}} \text{ mol/m}^3 \quad (7.18)$$

E und A_{∞} bestimmen. Sie betragen 37 000 J/mol und 1 730 000 1/s. Bei Temperaturen über 150 °C beginnt in dem Material eine Umwandlung, die dessen Reaktionsfreudigkeit herabsetzt. Inwieweit die Verweilzeit oberhalb dieser Temperatur oder eine laufende Reaktion mit Wasserstoff den Vorgang beeinflussen, konnte nicht ermittelt werden. Da die Starttemperaturen der zu simulierenden Versuche unterhalb der Grenztemperatur liegen und keine Einblicke in eine mögliche Umwandlung und deren Einfluß auf die Kinetik bei einer laufenden Reaktion bestehen, wird dieser Einfluß hier nicht modelliert.

- Wasserstoffgehalt

Aufgrund der Versuchsergebnisse wird eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffdichte c_{H_2} angenommen.

- Sauerstoffrestmenge

Abbildung 7.3 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umsatzgrad. Berücksichtigt man den Einfluß der Wärmetönung der Reaktion auf deren

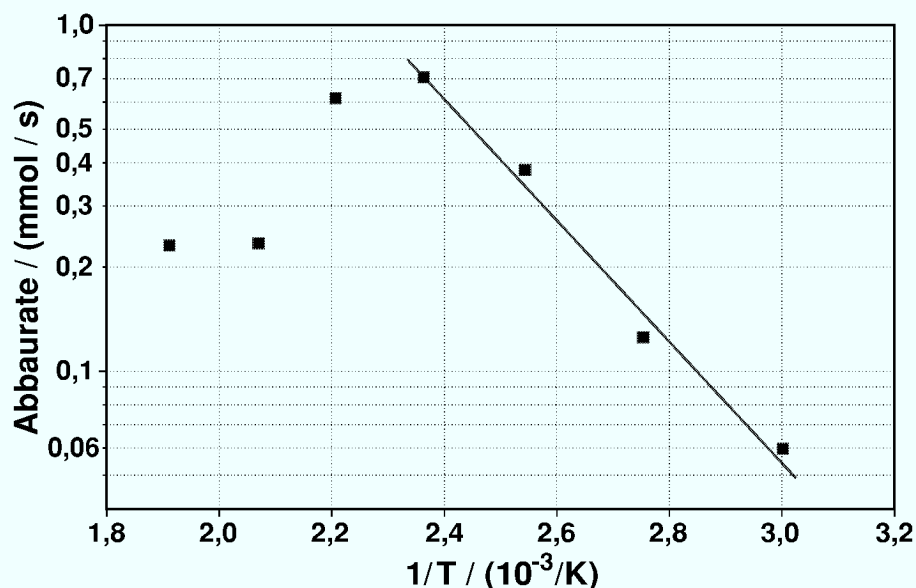


Abbildung 7.2.: Logarithmische Auftragung der Abbaurrate über dem Kehrwert der Gastemperatur

Geschwindigkeit, so ist in der logarithmischen Auftragung eine gemeinsame Steigung der Kurven zu erkennen. Daraus wird für den normierten Umsatzgrad ξ die Funktion

$$R(\xi) = e^{-3,311\xi} \text{ mol/m}^3\text{s} \quad (7.19)$$

bestimmt.

- Abbruchbedingung

Die in der Untersuchung im Rohrreaktor ermittelte Abhängigkeit des maximal erreichbaren Umsatzes von Temperatur und Wasserstoffdichte läßt sich in der Form

$$\xi_{\max} = a_0 + a_1 T + a_2 c_{\text{H}_2} + a_3 T c_{\text{H}_2} \quad (7.20)$$

darstellen. Die daran angepaßten Parameterwerte lauten:

a_0	$a_1 / (1/\text{K})$	$a_2 / (\text{m}^3/\text{mol})$	$a_3 / (\text{m}^3/(\text{K mol}))$
-0,5	0,0021	0,008	0,0012

In dieser Form ist die Anpassung jedoch für die Versuche im Druckbehälter aufgrund der wesentlich höheren Wasserstoffdichten und des Einflusses von Wasserdampf ungeeignet. Es wird daher entweder ein fester, in den jeweiligen Versuchen ermittelter maximaler Umsatz eingesetzt oder die Gleichung 7.20 an diesen Wert angepaßt.

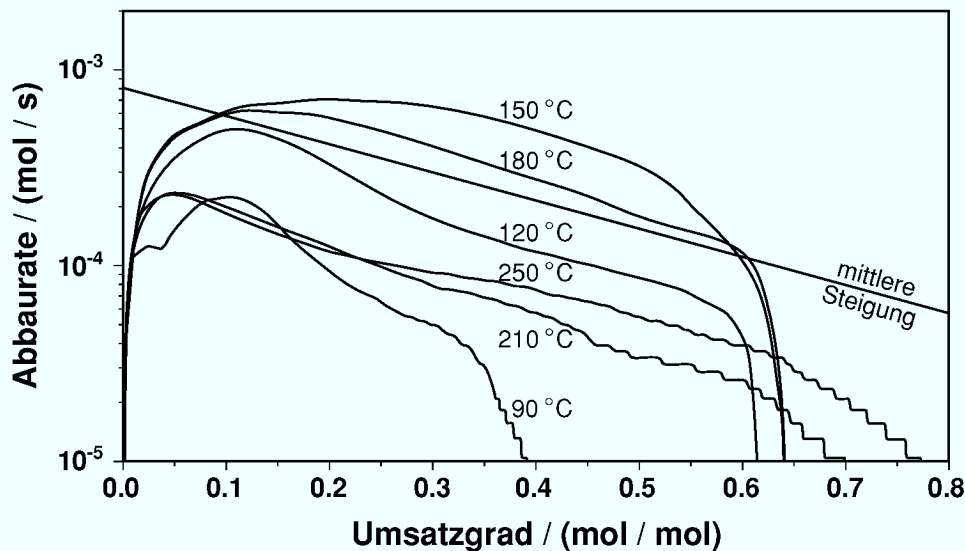


Abbildung 7.3.: Logarithmische Auftragung der Abbaurates über dem Umsatzgrad

Damit läßt sich die Reaktionskinetik durch die Funktion

$$R(T, c_{\text{H}_2}, \xi) = \begin{cases} c_{\text{H}_2} A_{\infty} e^{\left(\frac{-E}{R_m T} - 3,311\xi\right)} & \text{für } \xi < \xi_{\text{max}} \\ 0 \text{ mol}/(\text{s m}^3) & \text{für } \xi \geq \xi_{\text{max}} \end{cases} \quad (7.21)$$

$$\text{mit } E = 37\,000 \text{ J/mol} \\ A_{\infty} = 1\,730\,000 \text{ 1/s}$$

beschreiben.

Für die bei der Reaktion freigesetzte Energie wird aus den Reaktionsgleichungen (siehe Kap. 4.1.2) eine Funktion, die die Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit vom Umsatzgrad wiedergibt, abgeleitet. Das Integral der Funktion über den Gesamtumsatz beträgt 107 kJ/mol_{H₂}. Bei $\xi = 0$ hat sie den Wert 160,8 kJ/mol_{H₂}, bei $\xi = 1$ den Wert 9,6 kJ/mol_{H₂}. Bei $\xi = 0,67$ fällt sie, entsprechend der Verringerung der Reaktionsenthalpie von 140,4 kJ/mol_{H₂} auf 9,6 kJ/mol_{H₂}. Die Funktion

$$\Delta \bar{H}_r = (73506,6 + 97476,3 \sqrt[3]{\xi - 0,7182}) \text{ J/mol}_{\text{H}_2} \quad (7.22)$$

erfüllt diese Bedingungen.

7.1.3. Kondensation und Verdampfung

Da bei der Reaktion Wasserdampf freigesetzt wird, können Dampfkonzentrationen entstehen, die über dem Kondensationspunkt liegen. Ebenso kann kondensiertes Wasser bei Erhöhung der Temperatur verdampfen. Ausschlaggebend für die Wassermenge, die einen Phasenwechsel vollzieht, soll die Differenz zwischen Dampfdruck und Sattedampfdruck sein. Dieser läßt sich hinreichend genau durch folgende Näherung [BOU-73] errechnen

$$p_s = 10^{(7,06252 - 1650,27/(T - 46,804))} \text{ kPa.} \quad (7.23)$$

Der Einfachheit halber behält man auch für flüssiges Wasser die Schreibweise der molaren Dichte bei. Die zu verdampfende Menge $\Delta c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l} \rightarrow \text{g}}$ wird aus

$$\left(c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{alt}} + \Delta c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l} \rightarrow \text{g}} \right) R_m T = p_s \quad (7.24)$$

bestimmt. Ein negativer Wert bedeutet Kondensation von Wasser.

Für die poröse Schüttung des Mangandioxids wird diese einfache Gleichung erweitert, da es eine große hydrophile Oberfläche besitzt und zusätzlich in den Poren Kapillarkondensation auftritt. Dieses Verhalten wird recht gut von der Frankel-Halsey-Hill (FHH) Isotherme wiedergegeben, die im Modell in der Form

$$X = C \left[\frac{a}{\ln(p_s/p_{H_2O})} \right]^b \quad (7.25)$$

benutzt wird, um die Differenz zum Gleichgewichtszustand zu berechnen. Darin ist X der Anteil des mit Wasser gefüllten Porenraumes, p_s der Siededruck, a und b Faktoren, die die Form der Isotherme beschreiben, und C der Faktor, der die bei Drücken unterhalb des Siededrucks maximal adsorbierbare Menge festlegt. Für $\Delta c_{H_2O}^{l \rightarrow g}$ ergibt sich daraus

$$\Delta c_{H_2O}^{l \rightarrow g} = \frac{p_s}{R_m T} \exp \left[\frac{-a}{(X/C)^{1/b}} \right] - c_{H_2O}^{alt} \quad (7.26)$$

Der Transportwiderstand durch den resultierenden Wasserfilm wird durch eine einfache Diffusionsgleichung und durch die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser beschrieben. Da der durch den Wasserfilm diffundierende Molenstrom \dot{n} gleich der Reaktionsmenge \dot{r} ist, gilt

$$\frac{D_{H_2H_2O}}{\delta_{H_2O}} (c_{H_2}|_0 - c_{H_2}|_1) = c_{H_2}|_1 A_\infty e^{\left(\frac{-E}{R_m T} - 3,311\xi\right)} \quad (7.27)$$

Der Index 0 bezeichnet die gasseitige Filmoberfläche, der Index 1 die Oberfläche des Mangandioxids. Die an der Stelle „0“ im Wasser gelöste Wasserstoffmenge läßt sich mit Hilfe des Ostwaldkoeffizienten λ_O berechnen:

$$c_{H_2}^l|_0 = \lambda_O c_{H_2}^g \quad (7.28)$$

Somit und mit Gleichung 7.27 wird die Konzentration auf der Oberfläche

$$c_{H_2}|_1 = \frac{\lambda_O c_{H_2}^g}{(\delta_{H_2O}/D_{H_2H_2O}) A_\infty e^{\left(\frac{-E}{R_m T} - 3,311\xi\right)} + 1} \quad (7.29)$$

Damit erhält man die Reaktionsmenge

$$R = \frac{\lambda_O c_{H_2}^g}{\frac{\delta_{H_2O}}{D_{H_2H_2O}} + \frac{1}{A_\infty e^{\left(\frac{-E}{R_m T} - 3,311\xi\right)}}} \quad (7.30)$$

Die Löslichkeit und der Diffusionskoeffizient werden abgeschätzt zu

$$\lambda_{\text{O}} = 1,14 \cdot 10^{-4} T / \text{K} - 0,018819$$
$$D_{\text{H}_2\text{H}_2\text{O}} = 4,8 \cdot 10^{-9} T / 298,15 \text{ K}$$

(siehe auch Kap. 4.1.2). Die Wasserfilmdicke $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ist der Quotient aus dem Volumen des adsorbierten Wassers zur Oberfläche der Kristalle, die etwa 35 m²/g beträgt.

7.2. Ergebnisse der Rechnung

Zur Beurteilung der Modellierungsergebnisse wurden mehrere Merkmale der Temperaturkurven herausgegriffen, die den Reaktionsverlauf charakterisieren. Diese sind

- die Erwärmungsgeschwindigkeit und die Eindringgeschwindigkeit der Reaktion in die Schüttung direkt nach dem Start,
- die maximale Erwärmung und die Lage des Temperaturmaximums bezüglich der Reaktionszeit,
- die Reaktionsdauer und
- der Wasserstoffumsatz.

In Abbildung 7.4 wird dies am Beispiel des Versuchs 8a verdeutlicht. Die Zeitdifferenz zwischen dem Beginn der Erwärmung am Rand und im Zentrum der Schüttung (1) ist ein Maß für das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Stofftransport und Reaktion. Bei einer schnellen Reaktion kann der Wasserstoff nicht weit in die Schüttung eindringen. Aufgrund der flachen Reaktionszone dauert es länger bis das Zentrum der Schüttung sich erwärmt. Die Steigung der Temperaturkurve nach dem Start der Reaktion (2) gibt das Verhältnis zwischen der Abbaurrate, also der freiwerdenden Energie, und der Wärmeabgabe der Probenbehälters an seine Umgebung wieder. Auch die Höhe (3) und Lage (4) des Temperaturmaximums hängen von diesem Verhältnis ab. Hinzu kommt hier der Einfluß des erreichten Umsatzgrades auf die Energiefreisetzung. Die Reaktionsdauer (5) hängt unmittelbar mit dem Umsatzgrad, also dem erreichten Wasserstoffumsatz (6) zusammen.

Um das Modell an die Merkmale anzupassen, wurden die Reaktionskinetik, die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung und der maximale Umsatzgrad variiert. Diese Größen beeinflussen jeweils eine Seite der oben genannten Verhältnisse. Im folgenden werden die Auswirkungen einiger dieser Variationen aufgezeigt.

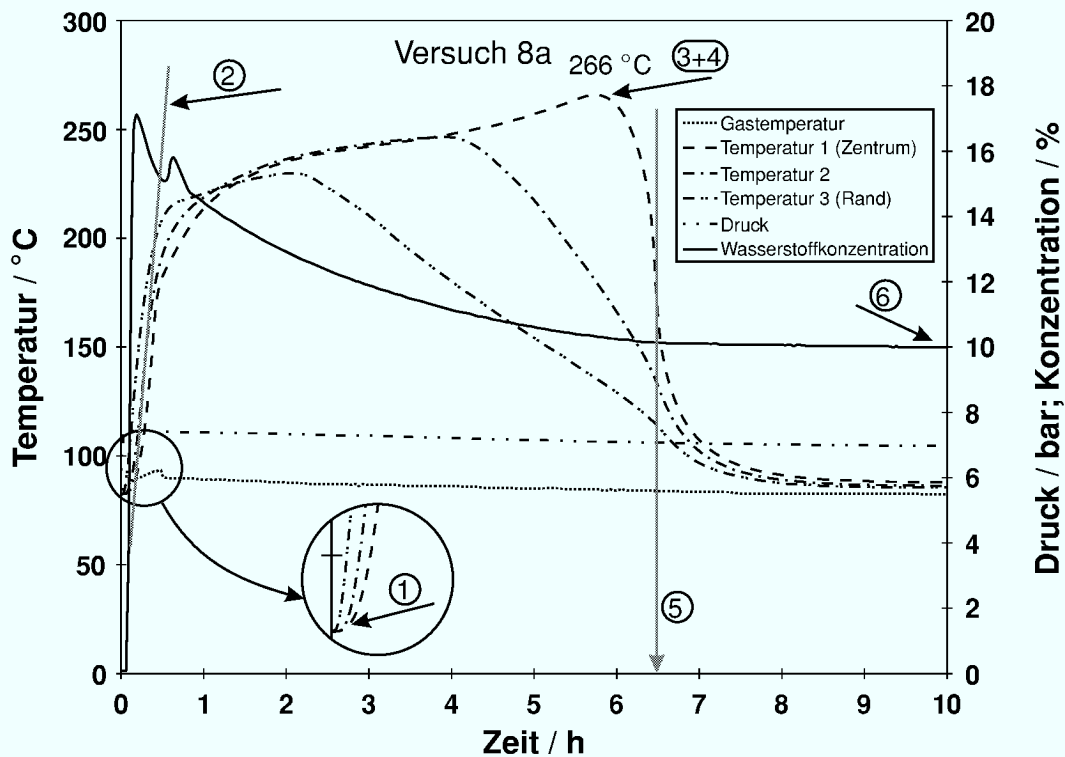


Abbildung 7.4.: Darstellung charakteristischer Merkmale des Versuchsablaufs am Beispiel der Aufzeichnungen des Versuchs 8a

Abbildung 7.5 zeigt die Auswirkung der Veränderung des Parameters A_{∞} auf die Berechnung der Temperaturkurven des Versuchs 8a. Für das oberste Bild wurden die in Kapitel 6.1.1 gefundenen Koeffizienten der Arrheniusbeziehung für die Reaktionsgeschwindigkeit eingesetzt. Der Umsatzgrad wurde fest auf den in Versuch 8a ermittelten Wert eingestellt. In den beiden folgenden Berechnungen wurde ein um den Faktor 5 bzw. 10 kleinerer Koeffizient verwendet.

Die erste Berechnung zeigt markante Eckpunkte im Verlauf der Temperaturkurven. Das Fortschreiten der Reaktion von außen nach innen ist an der Verzögerung der Erwärmung im Zentrum gut zu erkennen. Das Reaktionsende wird in der Temperaturkurve durch einen Knick gekennzeichnet. Bei niedriger Reaktionsgeschwindigkeit dringt der Wasserstoff von Beginn an weiter in die Schüttung ein. Die Tiefe der Reaktionszone bewirkt eine gleichmäßigere Erwärmung der Schüttung. Auch der Abbruch der Reaktion tritt nicht mehr so deutlich hervor. Die Unterschiede im Reaktionsverlauf werden noch deutlicher, wenn man den Umsatz an Mangandioxid in Abbildung 7.6 betrachtet. Die in jeder Berechnungszelle vorhandene Menge umsetzbaren Sauerstoffs ist zu Beginn auf eins normiert. Der Verlauf der Isochronen zeigt den Ort und die Breite der Reaktionszone zu den jeweiligen Zeitpunkten. In der obersten Grafik sieht man, daß die Reaktionszone während der Erwärmung in der ersten Stunde recht breit

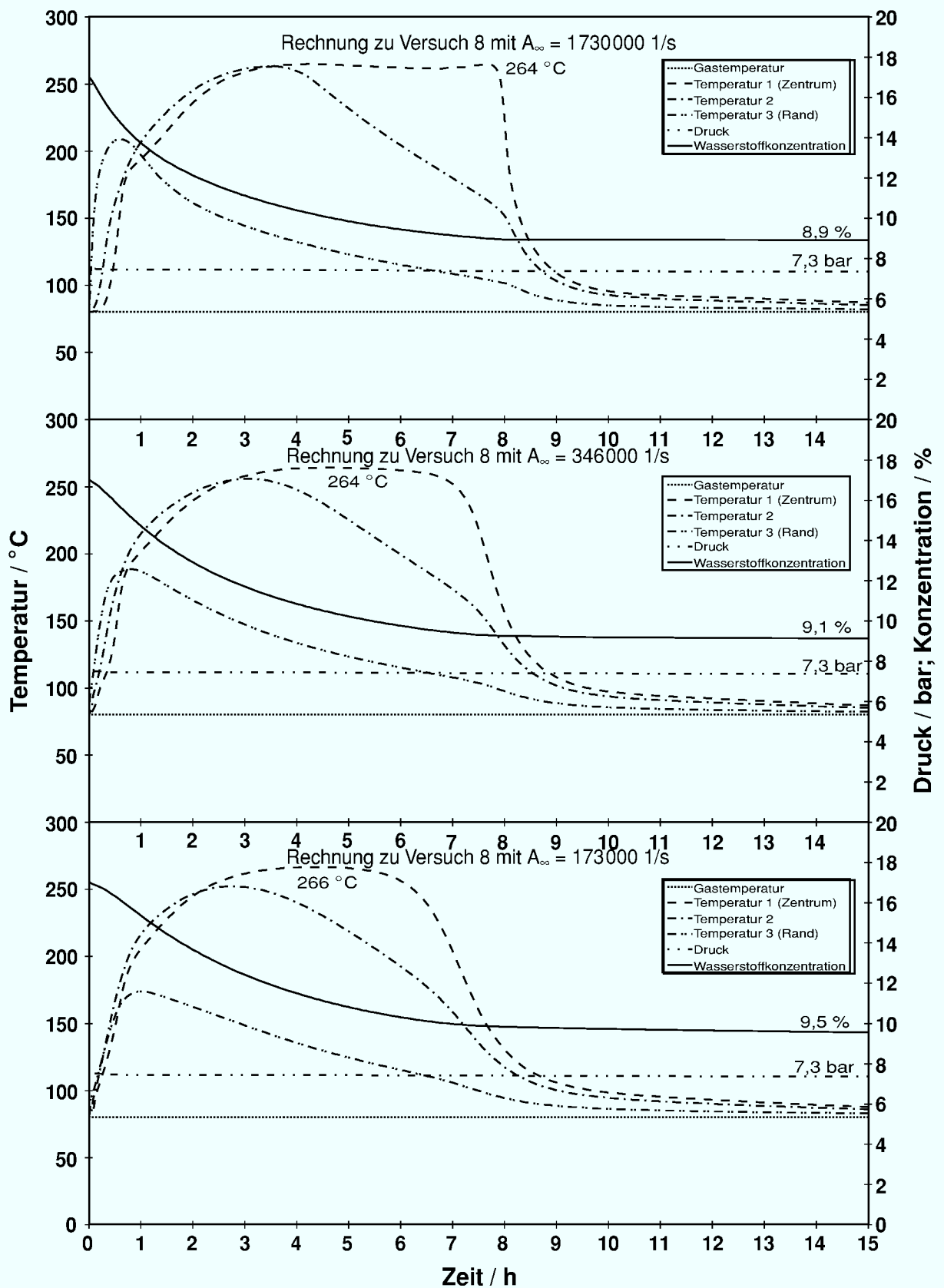


Abbildung 7.5.: Variationen des Faktors A_∞ der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Nachrechnung des Versuchs 8a

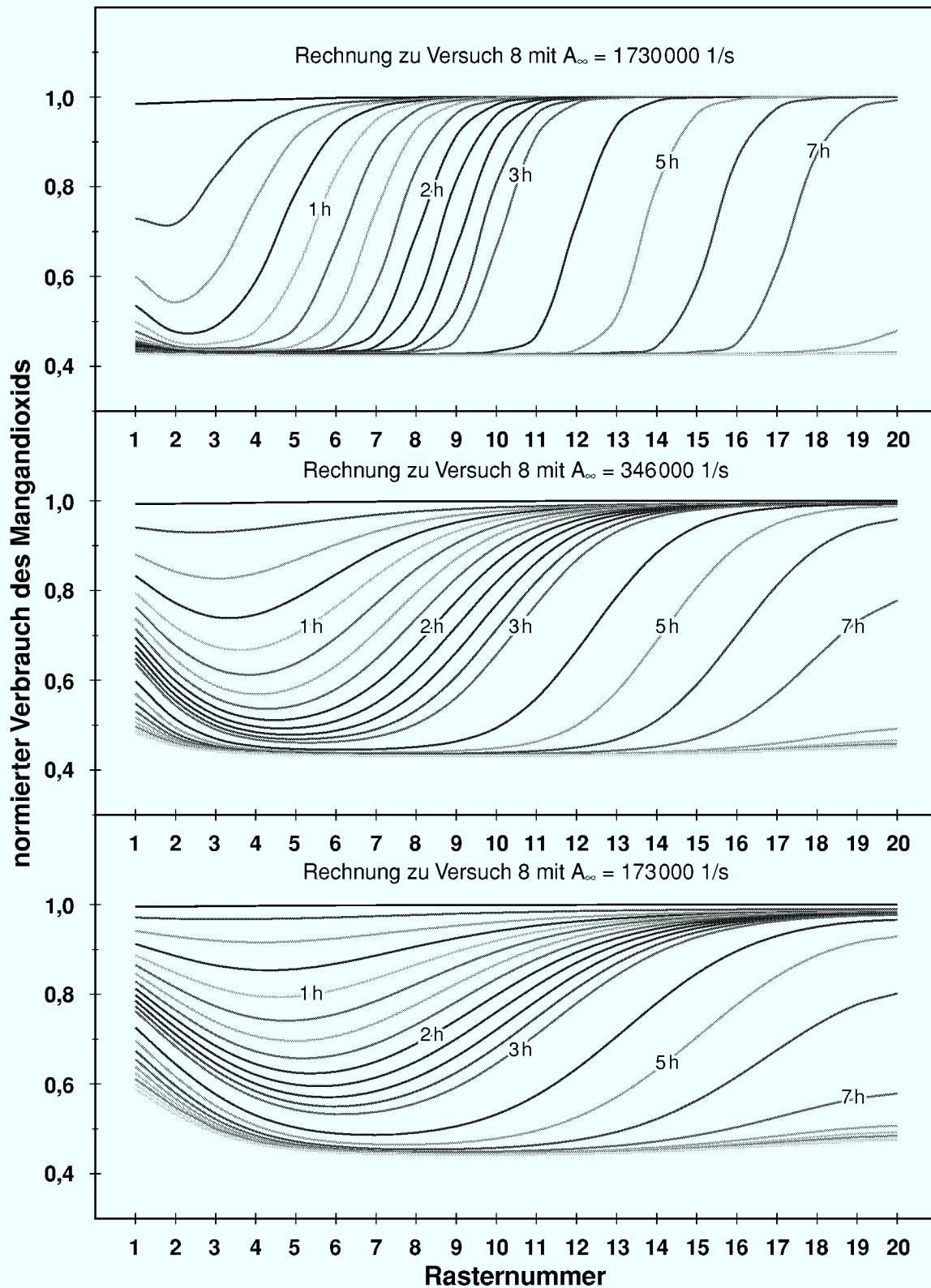


Abbildung 7.6.: Mangandioxid-Verbrauch in der Probe (Die Zellenummerierung läuft vom Rand zum Zentrum; der Abstand der Isochronen beträgt 15 min, ab 3 h beträgt er 1 h)

ist. Sie erstreckt sich über eine Tiefe von 10 bis 14 mm. Da am Rand der Wärmeabfluß hoch ist, verläuft die Reaktion dort langsamer. Nach etwa einer Stunde hat sich eine Reaktionszone von etwa 8 mm Tiefe herausgebildet, die langsam nach innen vordringt und dabei noch etwas flacher wird. Bei der zweiten Berechnung wurde die Reaktionsgeschwindigkeit auf 1/5 der ersten reduziert. Die mittlere Grafik zeigt, daß der Wasserstoff bei dieser Reaktionsgeschwindigkeit die Schüttung von Beginn an zu gut 2/3 durchdringt. In diesem Bereich bildet sich ein Umsatzmaximum aus, das sich innerhalb der ersten 3 h von der 3. Zelle bis zur 5. Zelle verschiebt. Es bildet sich dann eine etwa 10 mm tiefe Reaktionszone heraus, die weiter in die Schüttung eindringt. Am Rand ist der Umsatz aufgrund der niedrigeren Temperatur geringer. In der dritten Berechnung wurde die Reaktionsgeschwindigkeit noch einmal halbiert. Die Reaktion erstreckt sich zunächst über die gesamte Schüttung. Erst mit zunehmender Erwärmung bildet sich ein Umsatzmaximum heraus, das sich langsam zum Zentrum hin verschiebt.

In der Darstellung der Abbauraten in Abbildung 7.7 wird der Einfluß der Reaktionszonentiefe auf den Stofftransport deutlich. Eine flache Reaktionszone verkürzt zu Beginn den Transportweg des Wasserstoffs beträchtlich. Daher ist die Abbaurate hier deutlich höher. Aber schon nach etwa 1 h ist die Reaktionszone so weit vorgerückt, daß der integrale Transportweg für eine ausgedehntere Reaktionszone geringer ist. Die Abbaurate der schnellen Reaktion sinkt unter die der langsamen Reaktion. Je langsamer

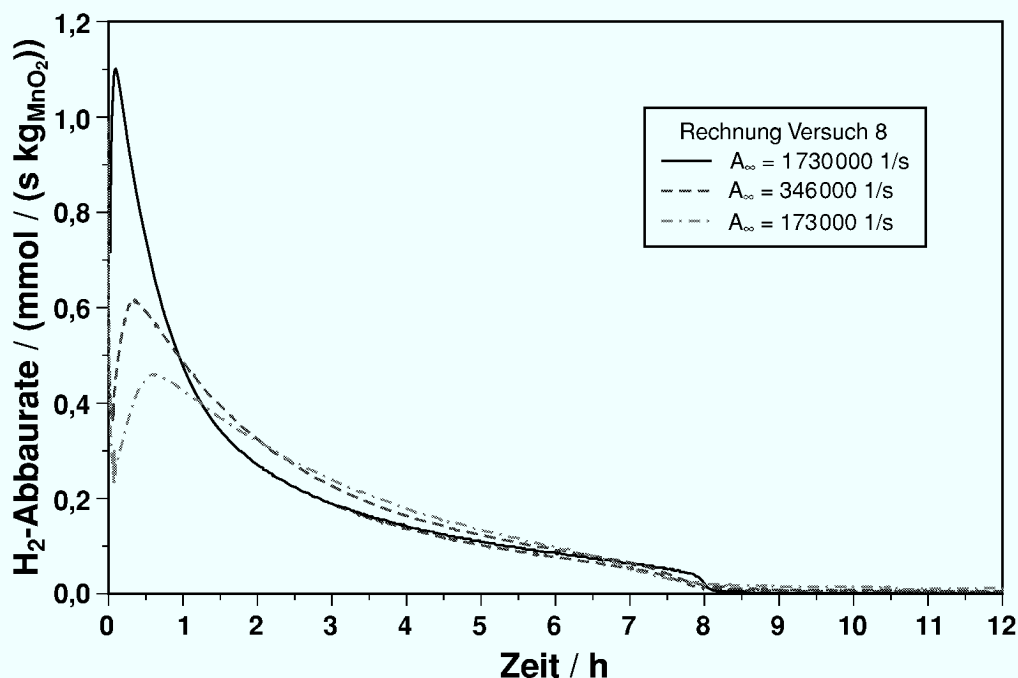


Abbildung 7.7.: Berechnete Wasserstoff-Abbauraten zu Abb. 7.5

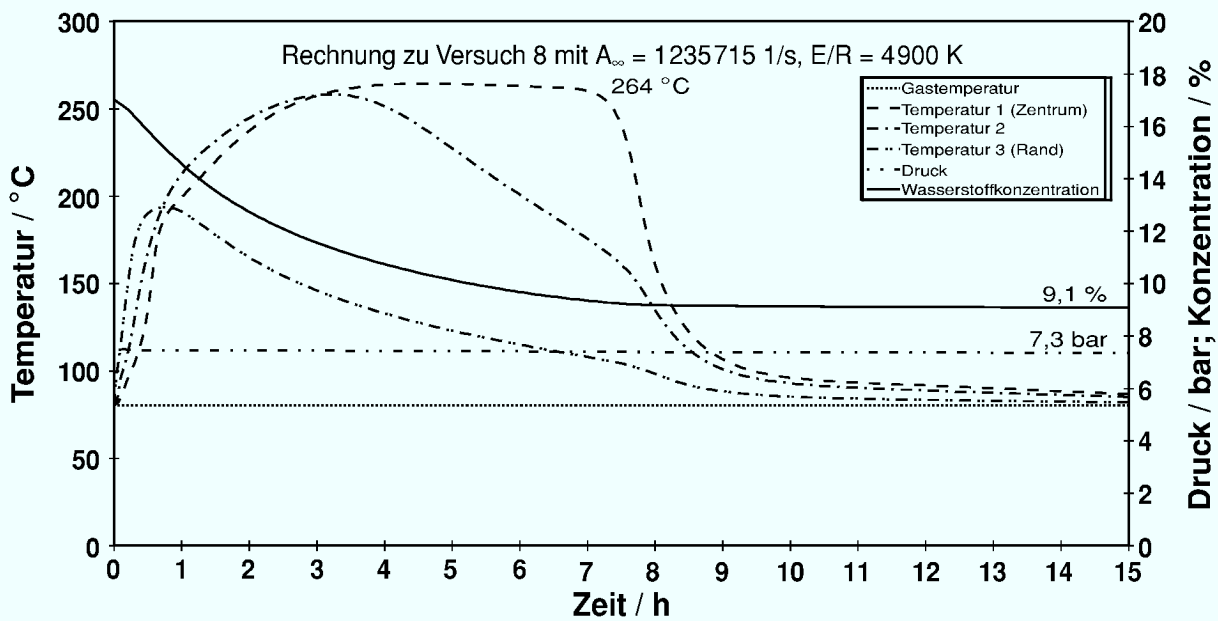


Abbildung 7.8.: Einfluß der Aktivierungsenergie auf den Reaktionsverlauf (Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht bei 80°C der der zweiten Berechnung in Abb. 7.5)

die Reaktion ist, desto geradliniger verläuft die Kurve der Abbaurate.

Die Ergebnisse der Modellrechnung in Abbildung 7.8 verdeutlichen den Einfluß der Aktivierungsenergie auf den Reaktionsablauf. Hierzu wurde der Koeffizient A_{∞} so angepaßt, daß sich bei einer Aktivierungsenergie von $E = 45640 \text{ J/mol}$ bei einer Temperatur von 80°C die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit wie bei der zweiten Berechnung in Abbildung 7.5 einstellt. Die Reaktion beginnt also zunächst wie bei der zweiten Modellrechnung. Nach der Erwärmung gleicht sie der ersten Modellrechnung.

Bei den bisherigen Modellrechnungen wurde der Umsatzgrad konstant auf einen in dem Versuch ermittelten Endwert festgesetzt. Abbildung 7.9 zeigt eine Rechnung, bei der die Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration berücksichtigt wird. Der ursprüngliche Gedanke, dies von der molaren Dichte c_{H_2} abhängig zu machen, wurde fallengelassen, da sich die Ergebnisse aus den Versuchen im Rohrreaktor nicht auf die hohen Wasserstoffdichten im Druckbehälter übertragen lassen. Die Koeffizienten der Kinetik stimmen mit denen der vorangegangenen Berechnung überein. Dennoch macht der Temperaturverlauf zunächst einen völlig anderen Eindruck. In der Randschicht ist die Erwärmung etwas geringer, dafür erwärmt sich das Zentrum weiter. Es ergibt sich eine um 20°C höhere Temperatur. Die Reaktion bricht zu einem sehr viel früheren Zeitpunkt ein. Bei Betrachtung des Sauerstoffverbrauchs über den Querschnitt zeigt sich in Abbildung 7.10, daß aus der Blockierung der Reaktion bei niedri-

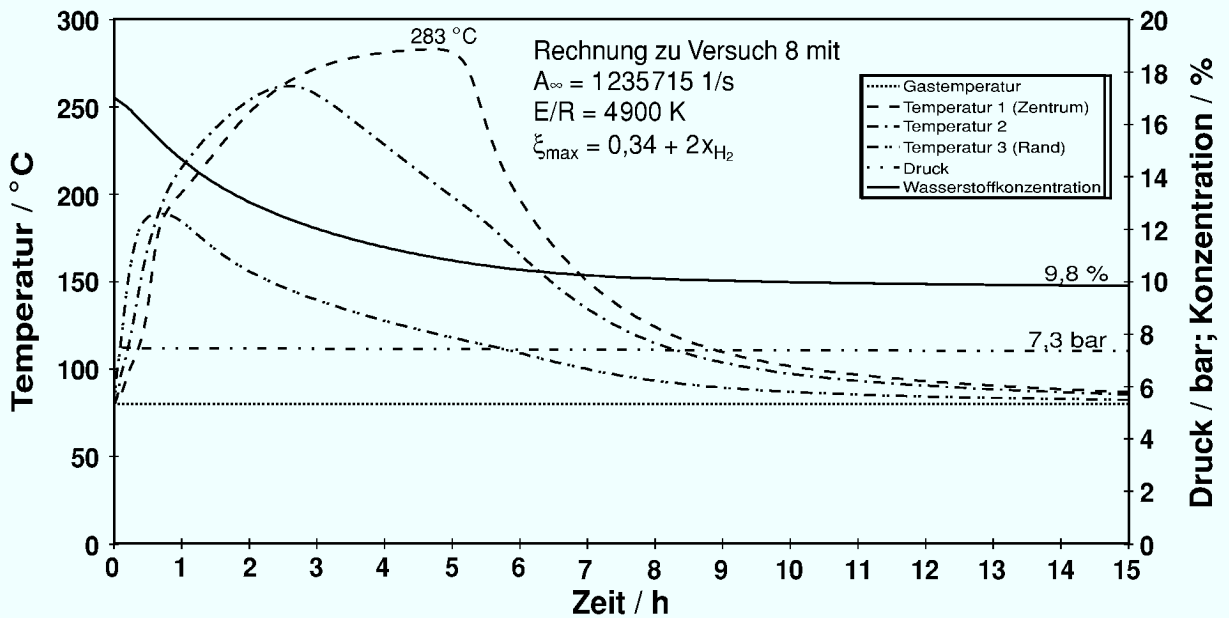


Abbildung 7.9.: Einfluß eines von der Wasserstoffkonzentration abhängigen maximalen Umsatzgrades (übrige Werte wie bei Abb. 7.8)

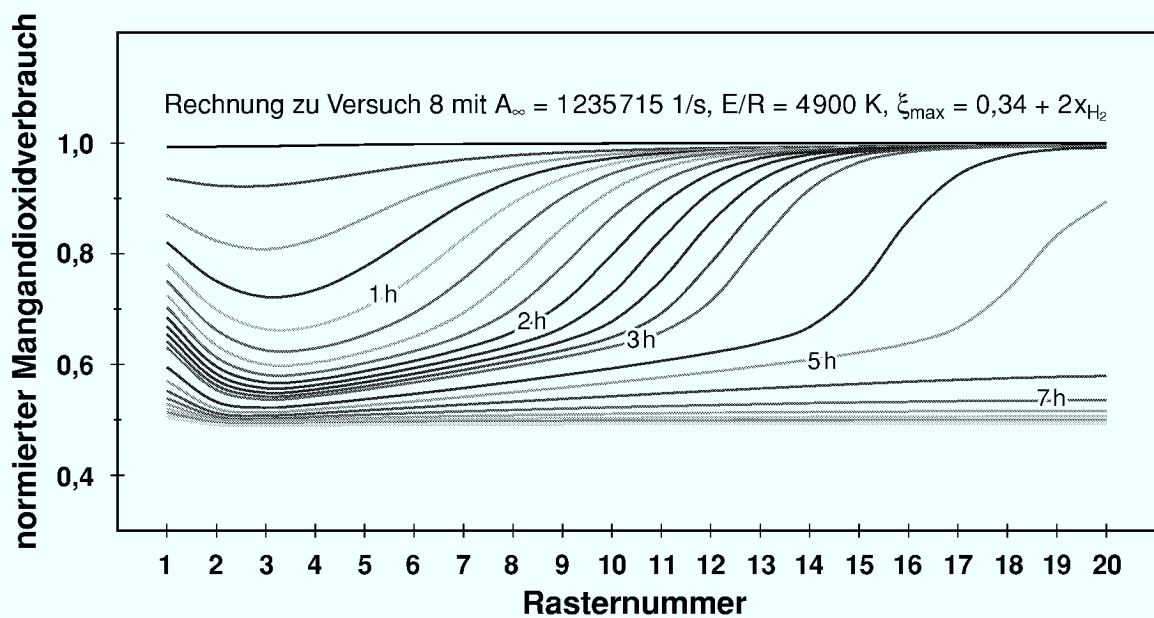


Abbildung 7.10.: Verbrauch von Mangandioxid, aufgetragen über dem Berechnungsraster (Die Zellenummerierung läuft vom Rand zum Zentrum; der Abstand der Isochronen beträgt 15 min, ab 3 h beträgt er 1 h)

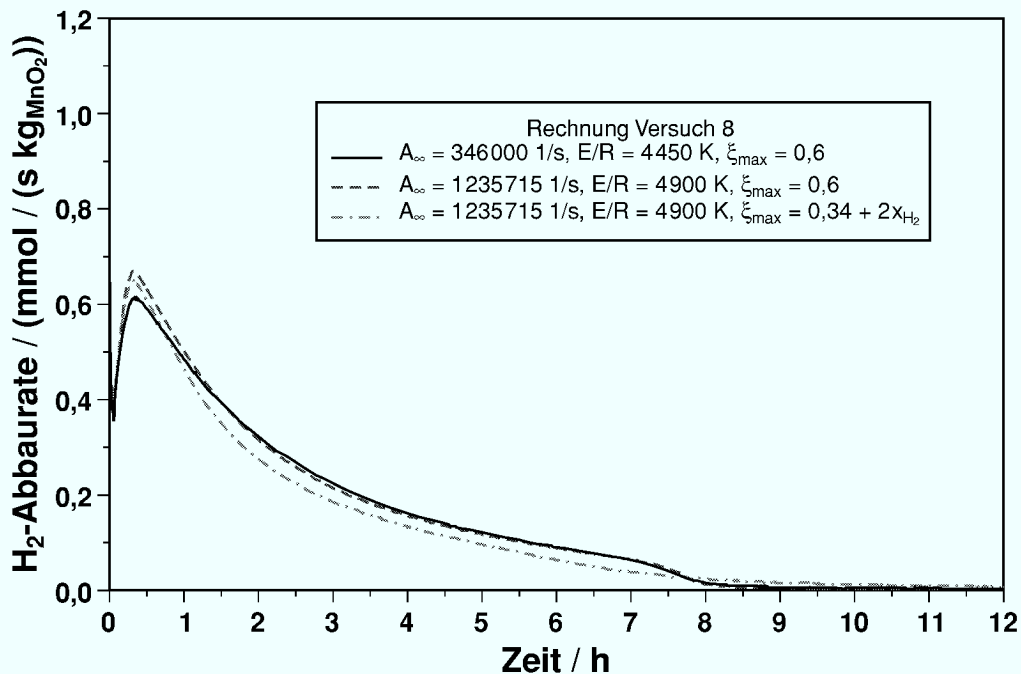


Abbildung 7.11.: Berechnete Wasserstoff-Abbauraten

ger Wasserstoffkonzentration ein viel gleichmäßigerer Abbau resultiert. Abbildung 7.11 zeigt, daß die Abbauraten trotz sehr unterschiedlicher Temperaturkurven nah beieinander liegen. Man erkennt, daß die maximale Temperatur in der letzten Modellrechnung 20 °C über der vorangegangenen liegt, obwohl die Abbauraten geringer sind. Dies macht einmal mehr deutlich, wie unübersichtlich die Zusammenhänge der einzelnen Einflüsse bei dieser Reaktion sind.

Abbildung 7.12 zeigt eine Modellrechnung mit den Werten des Versuchs 2. Die gerechneten Werte für Temperatur und Reaktion stimmen gut mit den gemessenen überein. Es gelingt jedoch nicht, die im Versuch beobachtete schnelle Erwärmung (Anhang, Abb. A.2) in der Anfangsphase darzustellen. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß geringe Gasmengen auch durch den Boden des Probenbehälters in die Schüttung gelangen konnten. In einem eindimensionalen Modell bleibt dies unberücksichtigt. Gut erkennbar ist hier die Auswirkung von Adsorption und Verdampfung des bei der Reaktion entstehenden Wassers im Verlauf der Temperaturkurve 1. Der Effekt verursacht bei einer Temperatur von etwa 190 °C eine leichte Stagnation bei der Erwärmung.

Insgesamt gibt das Modell die Temperatur- und Konzentrationskurven der Versuche mit allen beobachteten Effekten gut wieder.

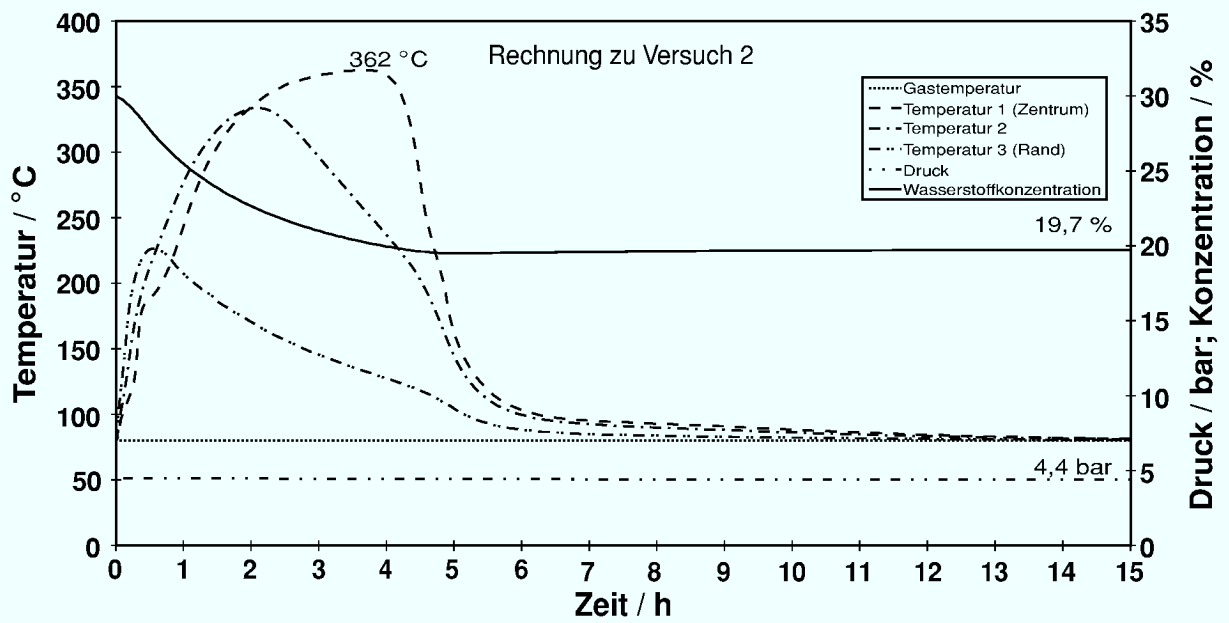


Abbildung 7.12.: Modellrechnung zu Versuch 2 (Die Beschleunigung der Reaktion mit der Temperatur wurde auf 300 °C begrenzt und die Veränderung der Porosität angepaßt.)

8 Schlußfolgerungen für den Einsatz im Reaktor

Die Sicherheitsanalysen für Störfälle, deren Ablauf zu einer Schmelze des Kerns führt, zeigten für Neu- und Altanlagen unterschiedliche Probleme auf. Für Anlagen der Baureihe 1972 wurden bei der GRS die wahrscheinlichsten Störfallabläufe bestimmt und in Modellrechnungen untersucht. Allen gemeinsam ist ein schneller Druckanstieg im Containment. Bei diesem Reaktortyp sind keine wirksamen Vorrichtungen zur Begrenzung des Drucks vorhanden. Ein Versagen des Containments kann daher nur mittels einer Druckentlastung verhindert werden. Eine Einrichtung, die den Wasserstoff schnell beseitigt, könnte den Druckaufbau im Containment verzögern. Infolge der Wasserstoffbeseitigung würde der Dampfanteil steigen. Dies bewirkt einen besseren Wärmeübergang, der es, zusammen mit dem langsameren Druckanstieg, unter Umständen ermöglicht, eine Überschreitung des kritischen Drucks von 7,5 bar und damit eine Freisetzung der hoch belasteten Containmentatmosphäre über Filteranlagen zu vermeiden. Bei Neuanlagen, wie beispielsweise dem Reaktorkonzept SWR 1000 der Firma Siemens, kann mittels Kühlung des Containments der Druckaufbau unter 7,5 bar begrenzt werden. Aber auch nach vollständiger Abkühlung der Anlage verursacht der freigesetzte Wasserstoff einen Überdruck. Mit den untersuchten Methoden kann der Wasserstoff und somit der verbleibende Überdruck abgebaut werden, ohne radioaktive Substanzen aus dem Containment herauszutragen. Ansonsten müßte auch bei dieser Anlage die Atmosphäre über Filter entlastet werden. So kann mit Hilfe einer wirksamen Einrichtung zur Wasserstoffbeseitigung die in der Änderung des Atomgesetzes von 1998 [AtG-59] formulierte Forderung, daß bei Neuanlagen außerhalb des abgeschlossenen Geländes der Anlage unter allen erdenklichen Umständen keine erhöhte Belastung mit ionisierender Strahlung auftreten darf, unstrittig erfüllt werden. Im folgenden werden die in den Untersuchungen festgestellten Stärken und Schwächen der Verfahren dargestellt.

8.1. Oxidation mit Mangandioxid

Mit Silberoxid katalytisch aktiviertes Mangandioxid (MnO_2) ist ein preiswertes und wirksames Oxidationsmittel. Es reagiert unter den untersuchten, störfallrelevanten Atmosphärenbedingungen zuverlässig und zügig mit Wasserstoff, wobei keine schlagartigen Reaktionen oder vorzeitige Zersetzung stattfinden. Die untere Grenze der Reaktionsfähigkeit, die bei den Versuchen mit einer Mangandioxidmischung mit 1 % Silberoxid bei einer Temperatur von 80 °C unter Sattedampf und 17 % Wasserstoff lag, kann mittels eines höheren Katalysatorgehaltes nach unten verschoben werden. Dies wurde

in Versuchen mit 5 % und 10 % Katalysatorgehalt gezeigt. Der große Vorteil dieser Methode der Wasserstoffbeseitigung ist die hohe erreichbare Abbaugeschwindigkeit, die eine Beseitigung des Wasserstoffs schon während seiner Entstehung erlaubt.

Problematisch hingegen ist der relativ hohe Raumbedarf. Eine konservative Abschätzung der Kapazität anhand der Versuchsergebnisse ergibt für ungünstige Atmosphärenbedingungen einen Wasserstoffumsatz von etwa 5 Mol pro Kilogramm Mangandioxid. Das entspricht einem Volumenbedarf von $0,1027 \text{ m}^3$ pro kmol, wobei noch eine Volumenzunahme von etwa 37 % während der Reaktion zu beachten ist.

Zur Umsetzung von 1150 kmol Wasserstoff, die bei einem Störfall maximal entstehende Menge, würden dementsprechend 230 t Mangandioxid mit einem Schüttvolumen von etwa 120 m^3 , bzw. 165 m^3 nach der Reaktion, benötigt. Die Reaktion würde eine Energie von 185 GJ freisetzen. Die Kondensation des entstehenden Wasserdampfes würde einen Wärmeentzug von 48 GJ erfordern. Dies entspricht einer Aufwärmung der in einem Reaktor des Typs SWR 1000 vorgehaltenen 5850 t Wasser um 9,5 K.

Das Material könnte, in Schläuche aus feinem Edstahlgewebe verpackt, hängend angebracht werden. Bei der Integration dieses Verfahrens in ein neues Reaktorkonzept ist es möglich, mit einer optimalen Wahl der Einbaulage eine maximale Wasserstoffkonzentration für den Abbau zur Verfügung zu stellen und das anströmende Gas mit einem Kondensator zu trocknen. So kann die voraussichtliche Kapazität auf Werte zwischen 6 und 8 Mol Wasserstoff pro Kilogramm Mangandioxid erhöht und die benötigte Menge auf 150 bis 190 t reduziert werden.

8.2. Abtrennung mit einer Metallmembran

Die für die Membrantrennung ausgewählten Metallmembranen besitzen eine hohe Warmfestigkeit und ermöglichen die Abtrennung fast reinen Wasserstoffs. Sie gewährleisten bei geeignetem Einbau einen sicheren Einschluß der im Containment freigesetzten Radioaktivität. Handelsübliche Palladium-Silber-Membranen werden in einem Temperaturbereich von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Da der untersuchte Temperaturbereich bei etwa $130 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $170 \text{ }^\circ\text{C}$ lag, wurde die Legierung der Testmembran vom Hersteller daran angepaßt. Die Membran erreichte zu Beginn des ersten Versuchs eine hohe Permeabilität von etwa $33 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa}^{0,5})$. Allerdings trat dann ein Alterungsprozeß ein, der die Permeabilität mit der Zeit auf Werte zwischen etwa $6 \cdot 10^{-6}$ und $15 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa}^{0,5})$ sinken ließ. Eine Erwärmung der Membran von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $170 \text{ }^\circ\text{C}$ verstärkte den Effekt weiter, so daß eine Permeabilität von nur $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa}^{0,5})$ verblieb. Dies zeigt, daß die verwendete Legierung noch keine optimale Lösung darstellt. Ein für diese Anwendung besser geeignetes Material wurde

in einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung [YOS-99] vorgestellt. Es besitzt eine höhere Permeabilität und Temperaturstabilität. Von Alterungserscheinungen wurde nicht berichtet. Dies zeigt, daß in der Optimierung der Membranlegierung noch weiteres Verbesserungspotential besteht.

Zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit wird vorgegeben, daß aus einem Containmentvolumen von 12000 m³ die Hälfte einer freigesetzten Wasserstoffmenge von 1150 kmol binnen einer Zeit von 24 h entfernt werden soll. Bei einer durchschnittlichen Temperatur von 120 °C ergäbe dies einen Wasserstoffdruck von 3,13 bar zu Beginn des Störfalls. Von einer Membran mit der niedrigsten in den Versuchen gemessenen Permeabilität von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mol/(m² s Pa^{0,5}) benötigte man dazu eine Fläche von 14000 m². Bei der anfangs gemessenen Permeabilität von $33 \cdot 10^{-6}$ mol/(m² s Pa^{0,5}) ergäbe dies einen Flächenbedarf von 430 m². Eine rohrförmige Membran mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Oberfläche von nur 430 m² nähme nur einen Raum von etwa 1,5 m³ ein und ließe sich in einem Apparat von etwa 5 m³ Volumen unterbringen. Mit dem in der oben genannten Studie untersuchten Membranmaterial, einer mit Palladium beschichteten Tantal-Legierung, ließe sich die benötigte Membranfläche noch reduzieren und der Preis senken.

Weitere Verbesserungsmöglichkeiten liegen in der mechanischen Stabilität der Membran, die beispielsweise mittels eines porösen Trägers vergrößert werden könnte. Alle Berechnungen gehen von einem vernachlässigbaren Wasserstoffdruck auf der Permeatseite aus. Es ist also notwendig, den permeatseitigen Wasserstoffpartialdruck mittels Abpumpen oder Spülen mit einem anderen Gas zu senken. Eine weitere Möglichkeit wäre eine katalytische Verbrennung des Wasserstoffs in der Membran durch Zuleitung von Sauerstoff. Die dabei auftretenden hohen thermischen Belastungen gefährden jedoch die Integrität der Membran. Ziel weiterer Untersuchungen sollte es sein, hier die günstigste Methode zu finden.

8.3. Fazit

Die untersuchten Methoden zur Wasserstoffentfernung, Oxidation des Wasserstoffs und Abtrennung des Wasserstoffs mittels semipermeabler Membranen, besitzen unterschiedliche Vorteile. Das Oxidationsmittel beseitigt einerseits den Wasserstoff schnell, auch bei geringen Konzentrationen. Andererseits besitzt es eine begrenzte Kapazität. Zudem ist der Raumbedarf hoch.

Bei der Abtrennung mit einer Membran gibt es keine Begrenzung der Kapazität. Der Abbau verläuft aber vergleichsweise langsam. Voraussetzung für den Abbau ist eine

hinreichende Druckdifferenz zwischen dem Wasserstoffpartialdruck im Containment bzw. an der Außenseite der Membran und auf der Permeatseite.

Die gegensätzlichen Eigenschaften lassen es sinnvoll erscheinen, die Verfahren ergänzend einzusetzen. So könnte bei bestehenden Anlagen zunächst mittels des schnell ansprechenden Oxidationsmittels der schnelle Druckanstieg im Containment, der hier das vorrangige Problem darstellt, verlangsamt werden. Nach Erschöpfung der Kapazität des Oxidationsmittels würde der längerfristig durch eine Beton-Schmelze-Wechselwirkung freigesetzte Wasserstoff mittels des langsameren Membran-Verfahrens abgebaut. Die notwendige Kapazität und damit der kritische Raumbedarf des Oxidationsmittels könnten niedriger angesetzt werden, da nicht der gesamte Wasserstoff gebunden werden müßte. Quantitative Aussagen dazu würden neue Simulationen von Störfall-Szenarien erfordern, wie sie in der Sicherheitsstudie der GRS [KER-98] durchgeführt wurden.

Für den wirtschaftlichen Einsatz der Verfahren in Reaktoren ist nicht nur die nachgewiesene Anwendbarkeit der Verfahren von Bedeutung, sondern auch der zur langfristigen Aufrechterhaltung notwendige Aufwand. Die dafür notwendigen Untersuchungen zu den Alterungsprozessen, welche die Lagerfähigkeit der eingesetzten Materialien beschränken könnten, liegen aber außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Möglichkeiten untersucht, den Folgen einer massiven Wasserstofffreisetzung infolge einer Kernüberhitzung in einem Siedewasserreaktor zu begegnen. Einer Sicherheitsanalyse für bestehende Anlagen der Baureihe 1972 zufolge würde bei einem solchen Störfall nach einigen Stunden ein Druck von 7,5 bar im Containment überschritten werden, wobei Temperaturen von 80 °C bis 160 °C und Wasserstoffkonzentrationen bis 60 % aufträten. Nur eine Druckentlastung könnte dann ein Versagen des Containments verhindern.

Bei Neuanlagen, wie beispielsweise dem Reaktorkonzept SWR 1000 der Firma Siemens, kann mittels Kühlung des Containments der Druckaufbau auf 7,5 bar begrenzt werden. Aber auch nach vollständiger Abkühlung der Anlage verbliebe aufgrund der Wasserstofffreisetzung ein Überdruck. Bei einer Entlastung der Atmosphäre über Filter wäre auch hier eine Freisetzung radioaktiver Substanzen aus dem Containment nicht auszuschließen. Um dies zu verhindern und den Anforderungen des Atomgesetzes für Neuanlagen gerecht zu werden, wurden daher die folgenden Möglichkeiten zur Beseitigung von Wasserstoff aus dem Containment untersucht:

- Oxidation des Wasserstoffs
- Abtrennung des Wasserstoffs mittels semipermeabler Membranen
- Absorption des Wasserstoffs

Nach einer Literaturstudie zur Anwendbarkeit vorhandener Technik sind mit den zur Verfügung stehenden Materialien nur die Oxidation und die Abtrennung des Wasserstoffs mittels semipermeabler Membranen sinnvoll realisierbar. Zur experimentellen Untersuchung der beiden Verfahren unter störfallähnlichen Atmosphärenbedingungen wurde ein Prüfstand mit einem Druckbehälter errichtet. Bei einem Volumen von etwa 0,15 m³ können darin Untersuchungen bei einem Druck von bis zu 10 bar und einer Temperatur bis 170 °C durchgeführt werden. Die Untersuchungen belegen, daß beide Methoden einsetzbar sind, wobei sie unterschiedliche Potentiale und Probleme aufweisen.

Oxidationsmittel

Für die Untersuchungen wurde Mangandioxid (MnO₂) als Oxidationsmittel ausgewählt, das mit Silberoxid katalytisch aktiviert wird. Diese preiswerte und stabile Verbindung

reagiert bei allen für die Experimente ausgewählten Atmosphärenbedingungen zuverlässig und zügig mit Wasserstoff. Die Atmosphäre wurde von 4,5 bar Druck bei einer Temperatur von 80 °C und 17 % Wasserstoffgehalt bis zu einem Druck von 7,5 bar bei 135 °C Temperatur und 30 % Wasserstoffgehalt variiert. Außerdem wurden Versuche in trockener und gesättigt feuchter Atmosphäre durchgeführt. Die untere Grenze der Reaktionsfähigkeit ist bei einer Mangandioxidmischung mit 1 % Silberoxid bei einer Temperatur von 80 °C unter Sattedampf und 17 % Wasserstoff erreicht. Versuche mit 5 % und 10 % Katalysatorgehalt zeigten, daß die untere Grenze der Reaktionsfähigkeit mittels eines höheren Katalysatorgehaltes nach unten verschoben werden kann. Eine Optimierung des Katalysatorgehaltes auf Anwendungen bei unterschiedlichen Atmosphärenbedingungen ist somit möglich. Als besonderer Vorteil dieser Methode ist die hohe Abbaugeschwindigkeit anzusehen, die eine Beseitigung des Wasserstoffs schon während seiner Entstehung erlaubt.

Zum besseren Verständnis der Einflüsse der Atmosphärenparameter auf die komplexen Zusammenhänge zwischen dem Wärme- und Stofftransport und der Reaktion wurde ein Modell zur numerischen Simulation entwickelt. Dieses zeigt anschaulich die Auswirkungen der Atmosphärenbedingungen auf den Versuchsablauf, wobei die berechneten Werte den Meßwerten gut entsprechen. Der erreichbare Umsatz kann anhand der durchgeführten Versuche abgeschätzt werden.

Abtrennung mittels Membran

Im Umfeld eines Unfalls mit Kernschmelze muß ein Apparat zur Wasserstoffabtrennung hohen thermischen Belastungen standhalten. Um den Einschluß der im Containment freigesetzten Radioaktivität sicher zu gewährleisten, muß die Membran sehr selektiv sein, und es darf unter keinen Umständen eine Leckage auftreten. Von den verschiedenen Membrantypen kommen Metallmembranen diesen Ansprüchen am nächsten. Sie besitzen eine hohe Warmfestigkeit und ermöglichen die Abtrennung fast reinen Wasserstoffs.

Für die Untersuchungen wurde in Absprache mit einem Hersteller eine Palladium-Silber Legierung als Membranmaterial ausgewählt. Zu Beginn des ersten Versuchs zeigte diese Membran eine hohe Permeabilität von etwa $33 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa}^{0,5})$. Diese verringerte sich allerdings mit der Zeit infolge eines Alterungsprozesses auf etwa $6 \cdot 10^{-6}$ bis $15 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa}^{0,5})$. Hinweise über ein solches Verhalten wurden in der Literatur nicht gefunden. Eine Erwärmung der Membran von 150 °C auf 170 °C verstärkte den Effekt weiter, so daß eine Permeabilität von nur $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa}^{0,5})$ verblieb. Dies zeigt, daß die verwendete Legierung noch keine optimale Lösung darstellt.

Eine kürzlich veröffentlichte Untersuchung [YOS-99] zeigte aber, daß hier weiteres Verbesserungspotential besteht.

Literaturverzeichnis

- [AMA-91] Amano, M.; Komaki, M.; Nishimura, C.; „*Hydrogen Permeation Characteristics of Palladium-Plated V-Ni Alloy Membranes*“; Journal of the less common metals, Bd. 173, Hft. 1–2, S. 727–731 (1991)
- [ARP-87] Arpe, H. J.; Gerhartz, W. (Hrsg.); „*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*“, Bd. A 13; VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 5. Aufl. (1987)
- [AtG-59] „*Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz - AtG)*“; Vom 23. Dezember 1959 (BGBl. I S. 814) in der Fassung der Bekanntmachung vom 15. Juli 1985 (BGBl. I S. 1565) zuletzt geändert durch Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes und des Gesetzes über die Errichtung eines Bundesamtes für Strahlenschutz vom 6. April 1998 (BGBl. I S. 694) (1959)
- [BER-88] Bernauer; et al.; „*Bau und Erprobung eines stationären Hydridspeichers*“; Bericht EUR11445.DE, Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Brüssel (1988)
- [BLA-89] Blanke, W.; „*Thermodynamische Stoffgrößen*“; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1989)
- [BOO-96] Booth, J. C. S.; et al.; „*Advanced Hydrogen Separation via Thin Supported Pd Membranes*“; In „Hydrogen Energy Progress XI, Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart Germany“, Bd. 1, S. 867–878, Coral Gables, FL, USA (1996)
- [BOU-73] Boublík, T.; Fried, V.; Hála, E.; „*The Vapour Pressures of Pure Substances: Selected Values of the Temperature Dependence of the Vapour Pressures of some Pure Substances in the Normal and Low Pressure Region*“, Bd. 17 aus „Physical Science Data“; Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, New York (1973)
- [BOU-00] Bourgue, C.; Robin, J.-C.; „*Mitigation of Hydrogen Risk*“; In „Proceedings of ICONE8, 8th International Conference on Nuclear Engineering, Baltimore, MD USA, April 2–6“, S. ICONE–8811. ASME (2000)
- [BRI-65] Bricker, O.; „*Some Stability Relations in the System Mn-O₂-H₂O at 25° and One Atmosphere Total Pressure*“; The American Mineralogist, Bd. 50, S. 1296–1355 (1965)

- [BUX-96] Buxbaum, R. E.; Kinney, A. B.; „*Hydrogen Transport through Tubular Membranes of Palladium-Coated Tantalum and Niobium*“; Industrial and Engineering Chemistry Research, Bd. 35, Hft. 2, S. 530–537 (1996)
- [COL-93] Collins, J. P.; D., W. J.; „*Preparation and Characterization of a Composite Palladium-Ceramic Membrane*“; Industrial and Engineering Chemistry Research, Bd. 32, Hft. 12, S. 3006–3013 (1993)
- [COL-95] Colman, G.; „*Verfahrenstechnische Optimierung der Brenngaserzeugung für Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen*“; Berichte des Forschungszentrums Jülich Jül–3127, Forschungszentrum Jülich, Jülich (1995)
- [ČOM-91] Čomor, J. J.; Kroth, K.; „*Technical Proposal to Consume Hydrogen During its Production in a Final Repository*“; KFA Technical Report ICT-TB-04/91, Forschungszentrum Jülich, Jülich (1991)
- [ČOM-92] Čomor, J. J.; „*Cold Oxidation of Hydrogen in a Final Nuclear Repository*“; MAW und HTR BE Versuchseinlagerungen in Bohrlöchern, Berichte des Forschungszentrums Jülich Vol. 2632, Forschungszentrum Jülich, Jülich (1992)
- [DuP-86] Du Pont; „*Du Pont Will Expand in Membrane Systems*“; Chemical Week, Bd. 138, Hft. 15, S. 16 (1986)
- [DuP-89] Du Pont; L’Air Liquide; „*MEDAL for Hydrogen Recovery*“; Chemical Engineer (London), Hft. 467, S. 29 (1989)
- [ECN] ECN; „*Inorganic Membranes*“; Firmeninformation: ECN Fuels, Conversion and Environment, Petten, NL
- [FAL-95] Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.); „*Römpp Chemie Lexikon auf CD-ROM, Version 1.0*“; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Aufl. (1995)
- [FRI-87] Fritzsche, A. K.; Narayan, R. S.; „*Gas Separations by Membrane Systems*“; Chemical Economics and Engineering Review, Bd. 19, Hft. 1–3, S. 19–31 (1987)
- [GOS-79] Goswami, S.; Ziegler, A.; „*TMI-2-Störfall: Neue Daten und Erkenntnisse*“; Atomwirtschaft, Bd. 24, Hft. 12, S. 578–582 (Dez. 1979)
- [GOV-91] Govind, R.; Atnoor, D.; „*Development of a Composite Palladium Membrane for Selective Hydrogen Separation at High Temperature*“; Industrial and Engineering Chemistry Research, Bd. 30, Hft. 3, S. 591–594 (1991)

- [HAY-95] Hayashi, T.; et al.; „*Gas Separation Performance of a Hollow-Filament Type Polyimide Membrane Module for a Compact Tritium Removal System*“; Fusion Technology, Bd. 28, Hft. 3, S. 1503–1508 (1995)
- [HIR-95] Hirata, S.; et al.; „*Experimental and Analytical Study on Membrane Detrition Process*“; Fusion Technology, Bd. 28, Hft. 3, S. 1521–1526 (1995)
- [HUN-60] Hunter, J. B.; Hickey, G. M.; „*Large Surface Area Hydrogen Permeation Cell*“; U. S. Pat. 2,961,062 (1960)
- [HYN-96] Hynek, S. J.; Fuller, W. D.; „*Stationary Hydrogen Storage Using a Phase Change Material*“; In „Hydrogen Energy Progress XI, Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart Germany“, Bd. 2, S. 1197–1202, Coral Gables, FL, USA (1996)
- [ITO-92] Ito, H.; et al.; „*Separation of Tritium Using Polyimide Membrane*“; Fusion Technology, Bd. 21, S. 676–680 (1992)
- [JM] JM; „*Novel Membranes for Hydrogen Diffusion*“; Firmeninformation: Johnson Matthey GmbH, Feinchemikalien und Edelmetall-Technologie, D-65843 Sulzbach/Ts.
- [KAP-96] Kapantaidakis, G. C.; Kaldis, S. P.; Papadopoulos, T. I.; „*Hydrogen Separation in Gasification Gas Streams by Asymmetric Polymer Hollow Fiber Membranes*“; In „Hydrogen Energy Progress XI, Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart Germany“, Bd. 1, S. 855–860, Coral Gables, FL, USA (1996)
- [KER-98] Kersting, E.; Löffler, H.; „*Sicherheitsanalytische Untersuchungen zu schweren Störfällen in SWR*“; Abschlußbericht GRS-A-2519, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH (Mai 1998)
- [KIK-95] Kikuchi, E.; „*Palladium/Ceramic Membranes for Selective Hydrogen Permeation and their Application to Membrane Reactor*“; Catalysis Today, Bd. 25, Hft. 3–4, S. 333–337 (1995)
- [KON-88] Konno, M.; et al.; „*A Composite Palladium and Porous Aluminium Oxide Membrane for Hydrogen Gas Separation*“; Journal of Membrane Science, Bd. 37, Hft. 2, S. 193–197 (1988)
- [KOS-87] Kostka, N.; Hammeke, K.; „*Ermittlung von Stoffdaten der Gase O₂, N₂, CO, CO₂, He, H₂O, H₂, CH₄, CH₃OH und C₂H₅OH und der Mischungen aus diesen Gasen*“; Berichte der Kernforschungsanlage Jülich Jül-2112, Jülich (1987)

- [KOZ-75] Kozawa, A.; „*Hydrogen Absorbing Material for Electrochemical Cells*“; U. S. Pat. 3,893,870 (1975)
- [KOZ-76] Kozawa, A.; „*Hydrogen Gas Absorber Made of Manganese Dioxide*“; Journal of the Electrochemical Society, Bd. 123, S. 1193–1195 (1976)
- [KOZ-80] Kozawa, A.; Kordesch, K. V.; „*Silver Catalyzed Manganese Dioxide Hydrogen Gas Absorber*“; U. S. Pat. 4,224,384 (1980)
- [KOZ-81] Kozawa, A.; Kordesch, K. V.; „*Silver-Catalysed MnO₂ as Hydrogen Absorber*“; Electrochim. Acta, Bd. 26, S. 1489–1493 (1981)
- [LAB-95] Labrune, D.; et al.; „*Separation of Hydrogen Isotopes from Nitrogen with Polyimide Membrane*“; Fusion Technology, Bd. 28, Hft. 3, S. 676–680 (1995)
- [LAM-88] Lammertz, H.; Kroth, K.; „*Untersuchungen zur Vermeidung der Bildung von Radiolyse-Wasserstoff in 200-l-Fässern mit zementiertem wärmeentwickelndem MAW aus der WAK*“; Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich Vol. 0430, Kernforschungsanlage Jülich, Jülich (1988)
- [LIV-95] Livshits, A. I.; et al.; „*Superpermeability: Critical Points for Applications in Fusion*“; Journal of Nuclear Materials, Bd. 220–222, S. 259–263 (1995)
- [LOE-63] Loeb, S.; Sourirajan, S.; „*Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane*“; In „*Saline Water Conversion-II*“, Bd. 38 aus „*Advances in Chemistry Series*“, S. 117–132. American Chemical Society (1963)
- [MAL-88] Malyshev, L. G.; Lebedev, S. A.; Sabirzyanov, A. V.; „*The Adsorption-Diffusion Model of the Permeability of Membranes. I. Analysis of Boundary Conditions*“; Russian Journal of Physical Chemistry (English Translation), Bd. 62, Hft. 9, S. 1235–1240 (1988)
- [MOR-96] Morooka, S.; et al.; „*Development of Supported Thin Palladium Membrane and Application to Enhancement of Propane Aromatization on Ga-Silicate Catalyst*“; Chemical Engineering Science, Bd. 51, Hft. 11, S. 3027–3032 (1996)
- [NEW-96] Newson, E.; et al.; „*Seasonal Storage of Hydrogen in Stationary Systems with Liquid Organic Hydrides*“; In „*Hydrogen Energy Progress XI, Proceedings of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart Germany*“, Bd. 2, S. 1017–1026, Coral Gables, FL, USA (1996)

- [ODO-94] Odoj, R.; et al.; „*Gas Generation in Supercompacted Waste Products*“; In Haijink, B.; McMenamin, T. (Hrsg.), „Project on Effects of Gas in Underground Storage Facilities for Radioactive Waste (Pegasus Project), Proceedings of a Progress Meeting Held in Cologne (D) 3–4 June 1993“, Hft. EUR 15734 EN in nuclear science and technology. European Commission (1994)
- [ODO-95] Odoj, R.; Steinmetz, H. J.; Heimbach, H.; „*Gas Generation in Supercompacted Waste Products*“; In „Waste Management '95, Proceedings of the Symposium on Waste Management at Tuscon, Arizona“ (März 1995)
- [RAU-91] Rautenbach, R.; „*Membranverfahren, Vorlesung von Prof. Dr.-Ing. Robert Rautenbach*“; Teil 1. Institut für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen (1991)
- [RSK-98] RSK; „*Bekanntmachung von Empfehlungen der Reaktorsicherheitskommission und der Strahlenschutzkommission*“; Bundesanzeiger, Hft. 43, S. 2844 (4.3. 1998)
- [RUE-88a] Ruetschi, P.; „*Influence of Cation Vacancies on the Electrode Potential of MnO₂*“; Journal of the Electrochemical Society, Bd. 135, Hft. 11, S. 2657–2663 (1988)
- [RUE-88b] Ruetschi, P.; Giovanoli, R.; „*Cation Vacancies in MnO₂ and Their Influence on Electrochemical Reactivity*“; Journal of the Electrochemical Society, Bd. 135, Hft. 11, S. 2663–2669 (1988)
- [SIE-10] Sieverts, A.; Krumbhaar, W.; „*Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen*“; Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Bd. 43, S. 893–900 (1910)
- [SWI-00] Swinkels, D.; „*Manganese Oxides in Batteries; Nitrogen adsorption on a range of MnO₂ samples.*“; 14.5.1999; <http://dom3.newcastle.edu.au/sample/5a775e1.htm> (25.7.2000)
- [UBE-85] UBE Industries; „*Hollow-Fibre Membranes for Hydrogen Separation*“; Chemical Week, Bd. 137, Hft. 2, S. 39 (1985)
- [UBE-94] UBE Industries, Ltd.; „*UBE Gas Separation System by Polyimide Membrane*“; Firmeninformation: UBE Europe GmbH, Düsseldorf (1994)
- [VDI-94] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC); Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.); „*VDI-Wärmeatlas - Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*“; VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 7. Aufl. (1994)

- [WEA-72] Weast, R. C.; „*Handbook of Chemistry and Physics*“; Chemical Rubber Co., Cleveland Ohio, 52. Aufl. (1971–1972)
- [WEI-86] Weirich, W.; Oertel, M.; Winkelmann, U.; „*Nichtporöse Metallmembranen zur selektiven Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen*“; Forschungsbericht BMFT–FB–T 86–206, Bundesministerium für Forschung Technologie, Technologische Forschung und Entwicklung (Dez. 1986)
- [XU-95] Xu, X. L.; et al.; „*Ion Beam Irradiation Effect on Gas Permeation Properties of Polyimide Films*“; Journal of Applied Polymer Science, Bd. 55, Hft. 1, S. 99–105 (1995)
- [YAN-94] Yan, S.; Maeda, H.; Kusakabe, K.; Morooka, S.; „*Thin Palladium Membrane Formed in Support Pores by Metal-Organic Chemical Vapour Deposition Method and Application to Hydrogen Separation*“; Industrial and Engineering Chemistry Research, Bd. 33, Hft. 3, S. 616–622 (1994)
- [YOS-99] Yoshikawa, K.; et al.; „*Development of the Hydrogen Depletion System of Severe Accident Using Hydrogen Permeable Material*“; In „*Proceedings of ICONE7, 7th International Conference on Nuclear Engineering, Tokyo, Japan, April 19–23*“, S. ICONE–7138. JSME (1999)
- [YOU-81] Young, C. L.; „*Hydrogen and Deuterium*“; In „*IUPAC Solubility Data Series*“, Bd. 5/6. Pergamon Press, Oxford (1981)

Nomenklatur

Lateinische Symbole

A	Fläche	m^2
A_∞	Kinetik-Koeffizient	1/s
B	Verformungsparameter	–
c	Konzentration (molare Dichte)	mol/m^3
c_p	isobare Wärmekapazität	$kJ/(kg\ K)$
c_v	isochore Wärmekapazität	$kJ/(kg\ K)$
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
E	Aktivierungsenergie	J/mol
J	diffusiver Molenstrom	mol/s
k	reduzierte Wärmeleitfähigkeit	–
K	Gleichgewichtskonstante	–
M	Molgewicht	g/mol
n	Anzahl Komponenten	–
n_O	verfügbare Sauerstoffmenge	–
\dot{n}	Molenstrom	mol/s
N	Normalzustand	–
p	Druck, Partialdruck	bar
p_s	Siededruck	Pa
Q	Permeabilität	$mol/(m^2\ s\ Pa^{0,5})$
r	Radialkoordinate	m
R	Reaktionsgeschwindigkeit	$mol/(m^3\ s)$
R_m	allgemeine Gaskonstante (8,31451)	J/(mol K)
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
v	Geschwindigkeit	m/s
v	Diffusionsvolumen	–
V	Volumen	m^3
x	Konzentration (Molenbruch)	–
X	Wasseranteil in Poren	–
y	Konzentration (Molenbruch, Gas)	–
z	z-Koordinate	m

Griechische Symbole

α_{ij}	idealer Trennfaktor Q_i/Q_j	–
δ	Wasserfilmdicke	m
Δ	Differenz	–
$\Delta \bar{H}_r$	Reaktionsenthalpie	J/mol
Δr	Austauschweite	m
η	dynamische Viskosität	Pa s
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
λ_0	Ostwaldkoeffizient	–
ξ	Umsatzgrad	–
ρ	Dichte	kg/m ³
ϑ	Temperatur	°C
ψ	Porosität	–

Indizes

∞	außerhalb der Grenzschicht
0	gasseitige Wasserfilmoberfläche
1	Mangandioxidoberfläche
ab	Abflußseite (Permeat)
ad	adsorbiert
B	Behälter
B0	Abbaubeginn im Behälter
Fluid	Gas
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
i, j	Komponente
Kern	Kern der Einheitszelle
konv.	konvektiv
m	Mischung
M	Membran
max	maximaler Wert
MnO	Manganoxid
MnO ₂	Mangandioxid
n	Laufzahl
nachher	nach Ablauf der Reaktion
N ₂	Stickstoff
Partikel	Mangandioxid

Pd	Palladium
Pulver	Mangandioxidpulver
r	radiale Richtung
R	Rest (der Mischung)
Schütt.	Schüttung
zu	Zufluß-, Druckseite
z	z-Richtung (Zylinderachse)
Zelle 1	in Zelle 1
vorher	vor Beginn der Reaktion

Exponenten

*	Gesamtmenge
'	auf eine Strecke bezogen
"	auf eine Fläche bezogen
alt	Wert des vorangegangenen Zeitschrittes
g	gasförmig
l	flüssig
l→g	Verdampfung

Abkürzungen

GRS	Gesellschaft für Reaktorforschung und Sicherheitstechnik
HSES	Ausfall der Hauptspeisewasserversorgung und aller aktiven Einspeisesysteme
HSHDDE	Ausfall der Hauptspeisewasserversorgung, Ausfall der Hochdruckeinspeisung, Ausfall der automatischen Druckentlastung
HSND	Ausfall der Hauptspeisewasserversorgung und der Niederdruckeinspeisesysteme
HSRE	Ausfall der Hauptspeisewasserversorgung und der Reaktorschnellabschaltung
HSREDE	Ausfall der Hauptspeisewasserversorgung, der Reaktorschnellabschaltung und der Druckentlastung
HWDB	Ausfall der Hauptwärmesenke und Druckbegrenzung
HWESDE	Ausfall der Hauptwärmesenke, aller Einspeisesysteme und der Druckentlastung
KoKa	Kondensationskammer
MELCOR	modulares Programm zur Modellierung des Ablaufs von Störfällen in Leichtwasserreaktoren

NW	Nennweite
NoKo	Notkondensator
RALOC	Programm zur Berechnung von Radiolyse und lokalen Konzentrationen im Containment
RDB	Reaktordruckbehälter
SAR	Steuerstabantriebsraum
SHB	Sicherheitsbehälter (Containment)
SWR	Siedewasser Reaktor

Chemische Substanzen

Ag ₂ O	Silberoxid
AgNO ₃	Silbernitrat
CH ₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
Cr	Chrom
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
KMnO ₄	Kaliumpermanganat
MnO	Manganoxid (Manganosit)
MnO ₂	Mangandioxid
Mn(OH) ₂	Mangan(II)hydroxid (Pyrochroit)
Mn ₂ O ₃	Dimangantrioxid
Mn ₃ O ₄	Trimangantetroxid (Hausmannit)
N ₂	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid
Ni	Nickel
Pd	Palladium
[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂	Tetraamminpalladium(II)-chlorid
Pt	Platin
T	Tritium
Zr	Zirkonium
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid

Anhang A

Meßwerte der Versuche mit Mangandioxid mit 1 % Katalysator

Versuch Nr.	Temperatur (°C)	Dampfgehalt (%)	Druck (bar)		H ₂ -Konz. (%)		Umsatz (mol/kg)
			Start	Ende	Start	Ende	
1 a	80,0	0,00	4,50	4,20	17,0	8,4	6,2
2 a	80,0	0,00	4,50	4,10	30,0	19,4	8,4
3 a	80,0	10,53	4,50	4,10	17,0	10,1	5,3
4 a	80,0	10,53	4,50	4,00	30,0	22,5	6,8
5 a	135,0	0,00	4,50	4,30	17,0	5,2	7,1
6 a	135,0	10,53	4,50	4,05	17,0	7,0	6,3
7 a	135,0	0,00	5,20	5,00	17,0	5,7	9,0
8 a	80,0	0,00	7,50	6,9	17,0	9,0	7,0
9 a	80,0	0,00	7,50	6,95	30,0	20,1	9,1
10 a	80,0	6,32	7,50	6,8	17,0	10,7	5,9
11 a	80,0	6,32	7,50	6,65	30,0	22,4	8,1
12 a	135,0	0,00	7,50	7,02	17,0	5,4	8,3
13 a	135,0	5,00	7,50	7,50	17,0	7,2	6,8
14 a	135,0	15,00	7,50	7,50	17,0	6,3	7,4
15 a	135,0	41,73	7,50	6,90	17,0	7,2	7,2
16 a	135,0	0,00	7,50	7,10	30,0	17,1	9,6
17 a	135,0	41,73	7,50	6,50	30,0	20,5	8,5

Tabelle A.1.: Ergebnisse der Versuche an MnO₂ mit 1 % Ag₂O

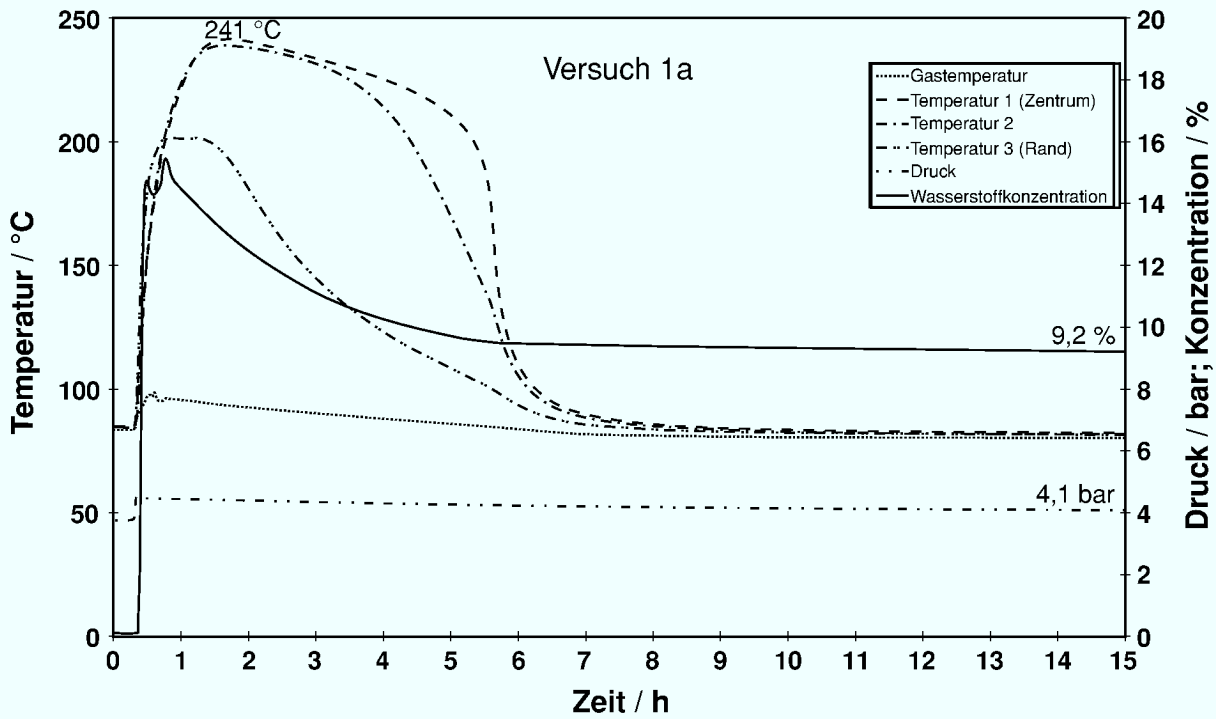


Abbildung A.1.: Druck: 4,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 355 g

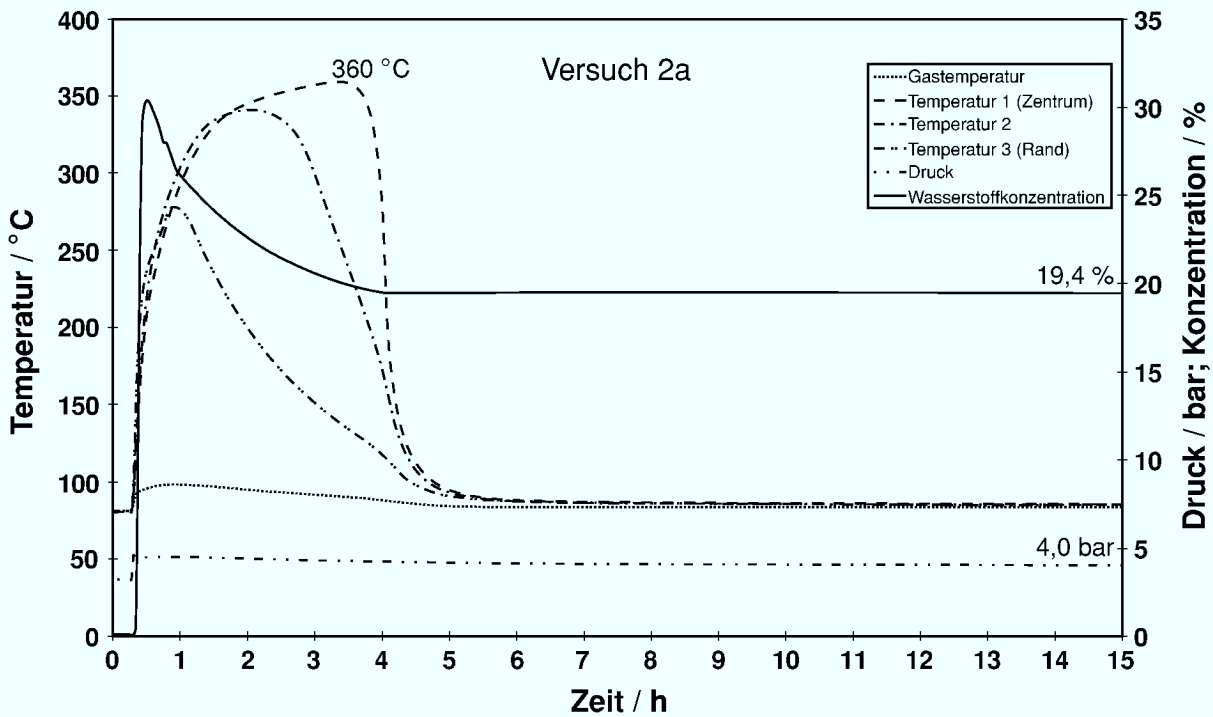


Abbildung A.2.: Druck: 4,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 30 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 355 g

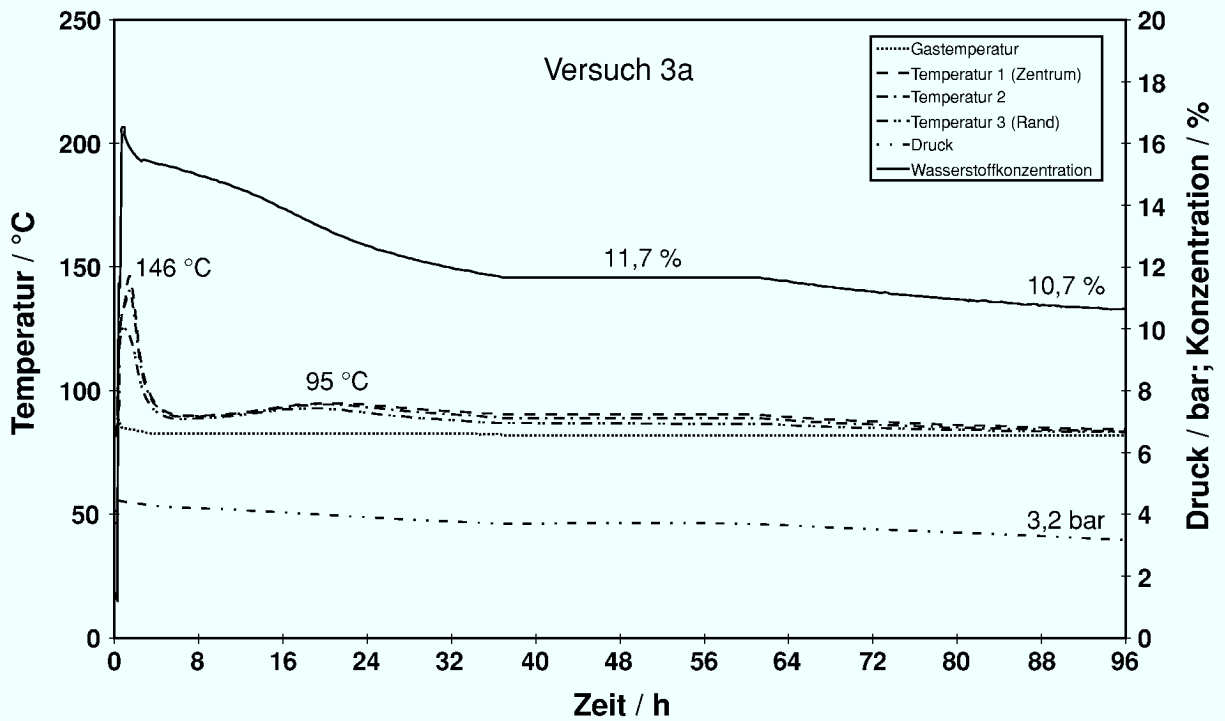


Abbildung A.3.: Druck: 4,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 10,5 % (Sattdampf); Mangandioxidmenge: 355 g

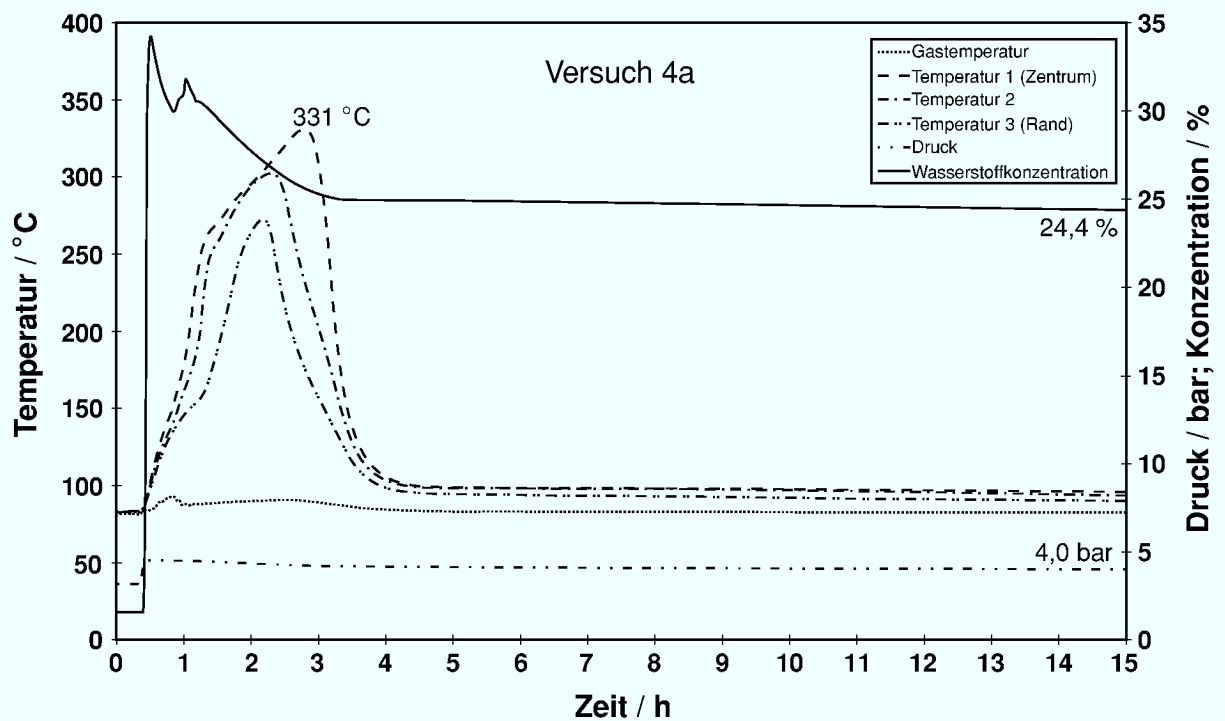


Abbildung A.4.: Druck: 4,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 30 %; Wasserdampfgehalt: 10,5 % (Sattdampf); Mangandioxidmenge: 355 g

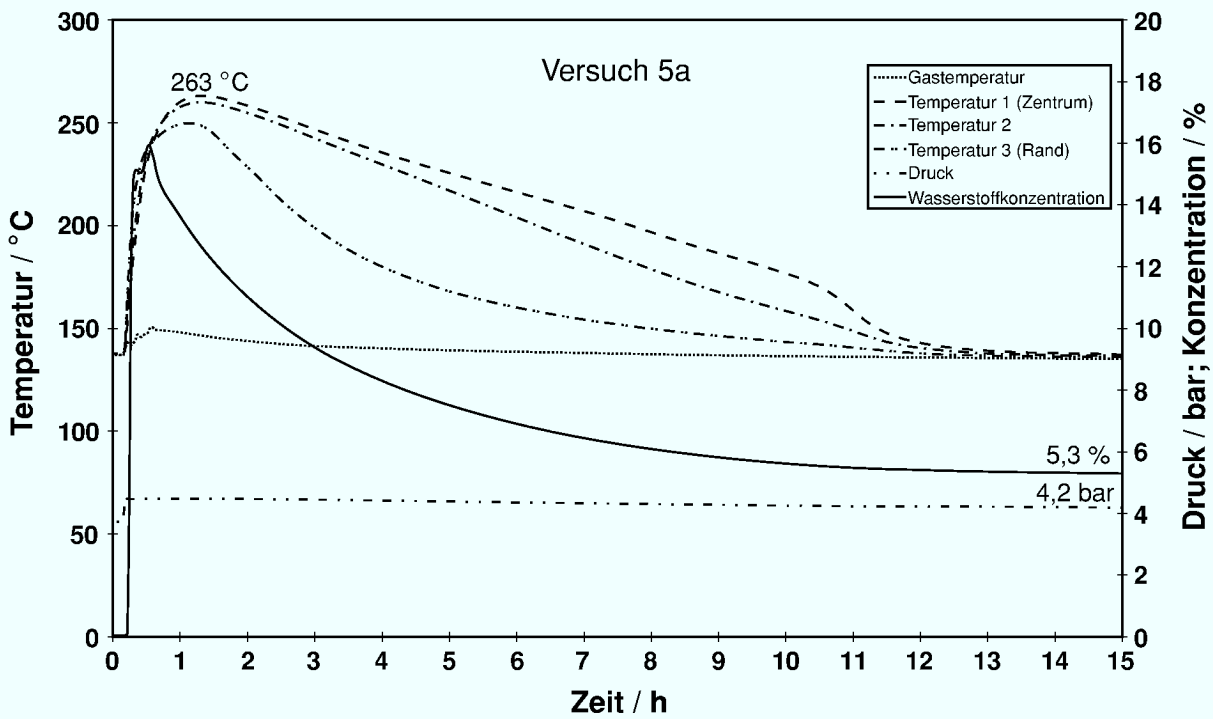


Abbildung A.5.: Druck: 4,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 355 g

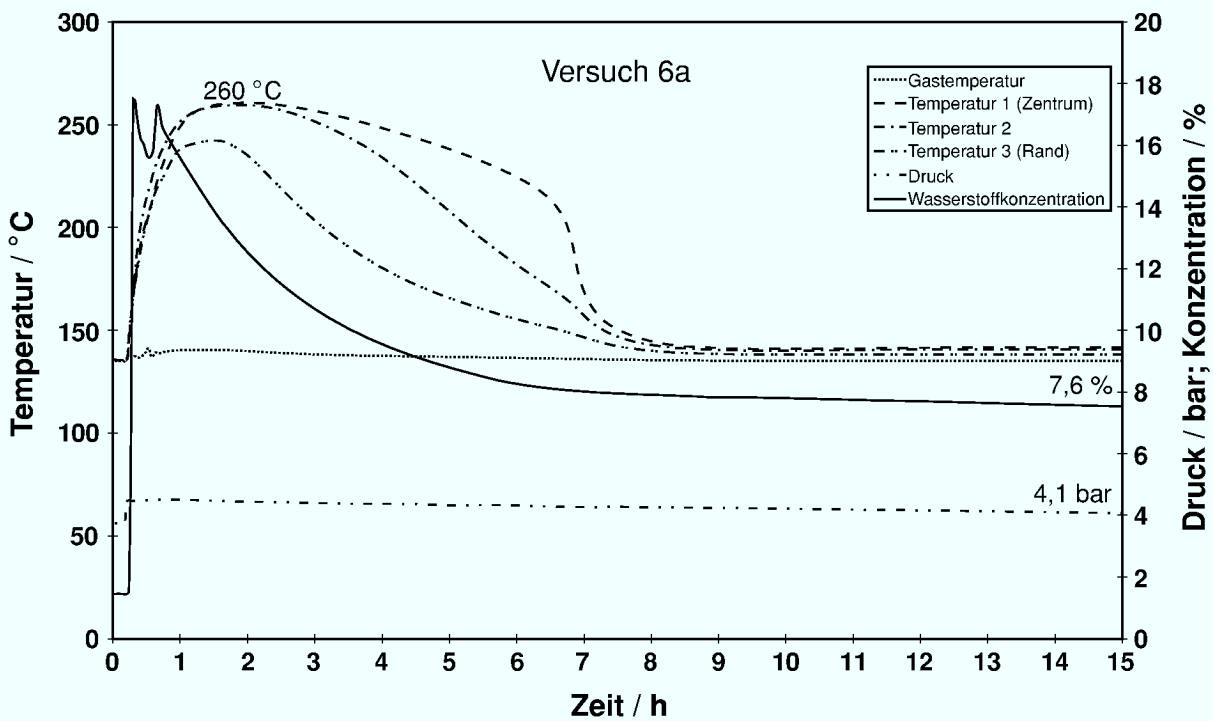


Abbildung A.6.: Druck: 4,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 10,5 %; Mangandioxidmenge: 355 g

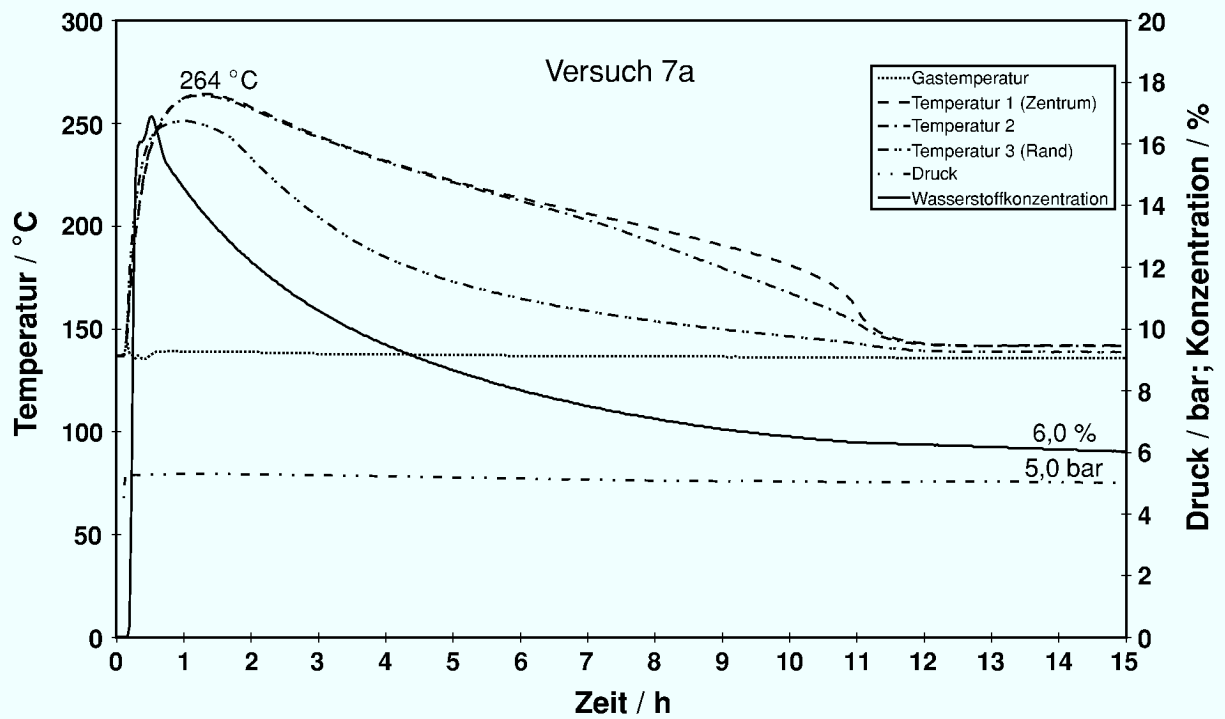


Abbildung A.7.: Druck: 5,2 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 355 g

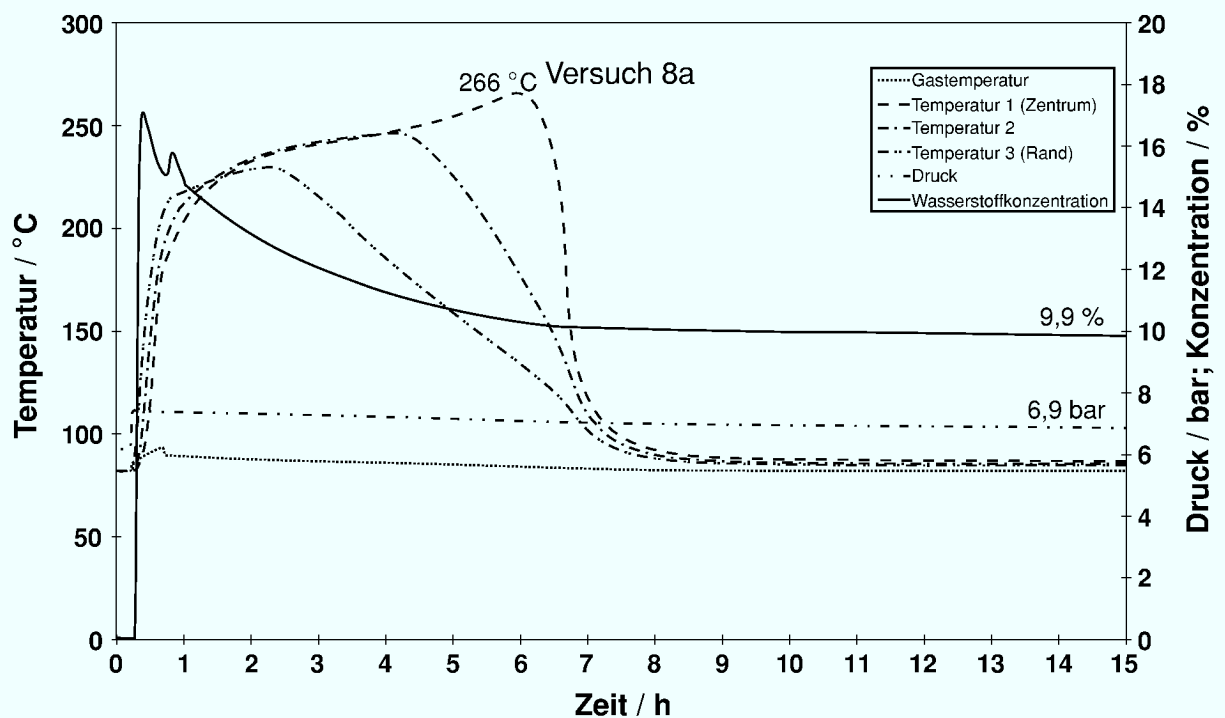


Abbildung A.8.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 500 g

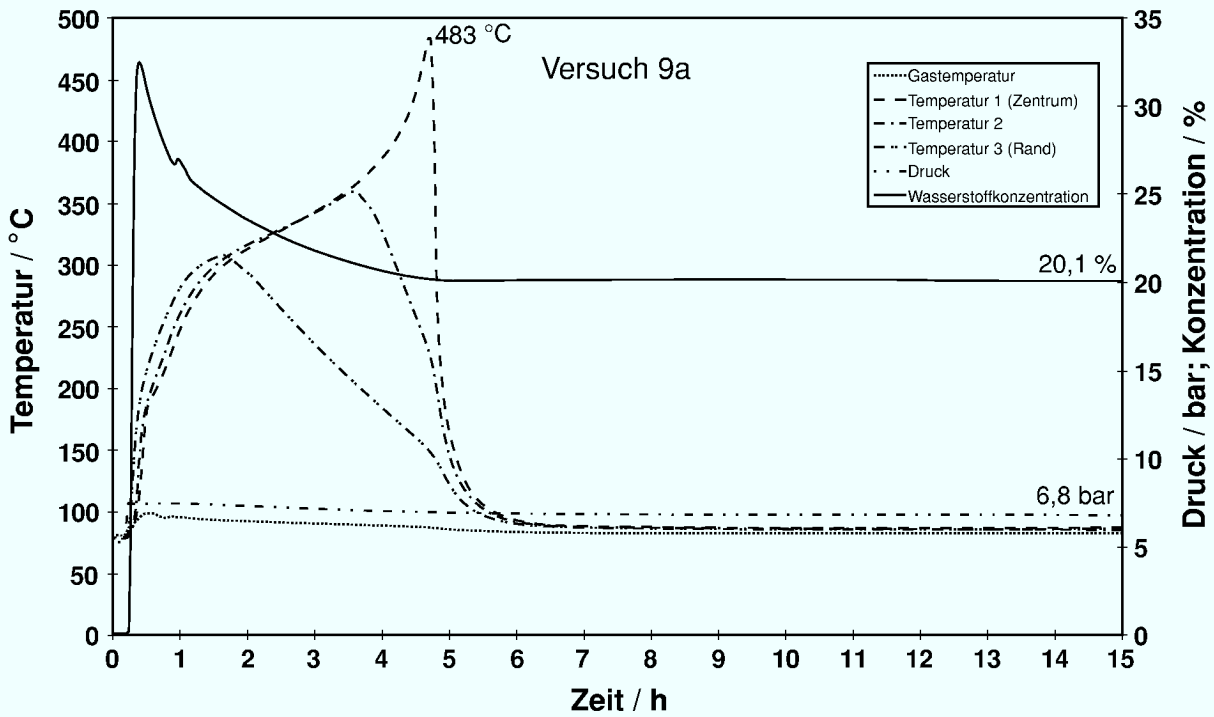


Abbildung A.9.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 30 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 500 g

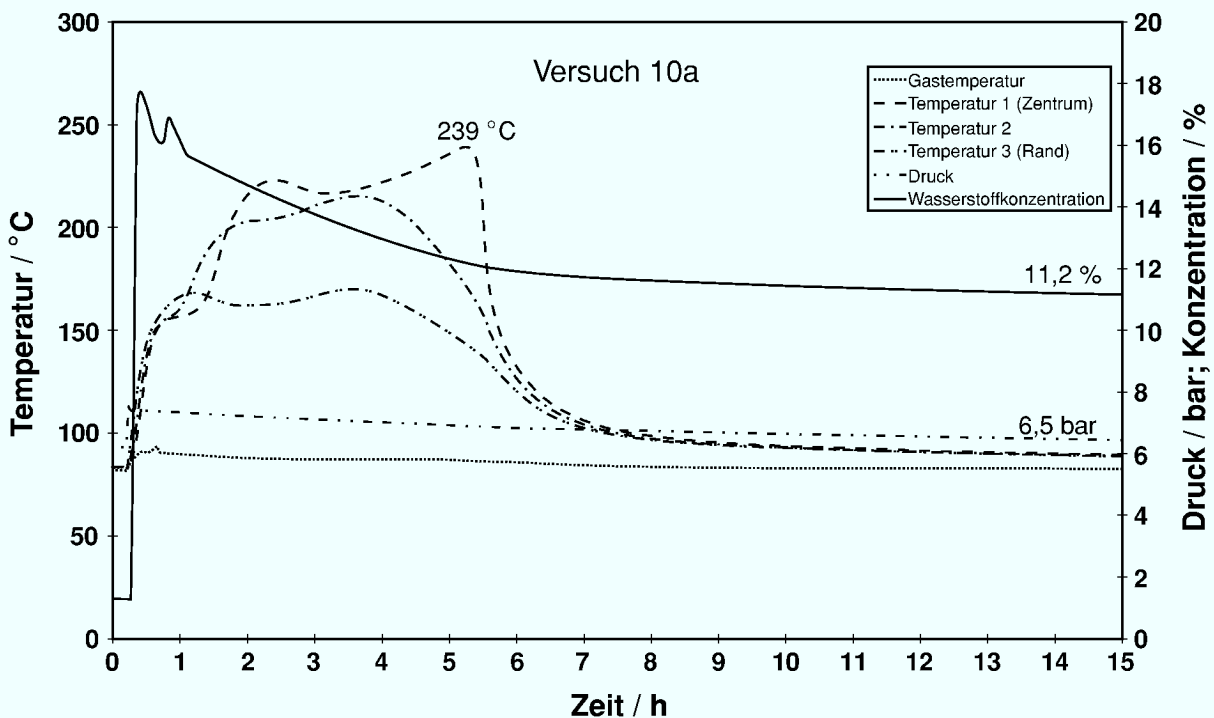


Abbildung A.10.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 6,3 % (Sattdampf); Mangandioxidmenge: 500 g

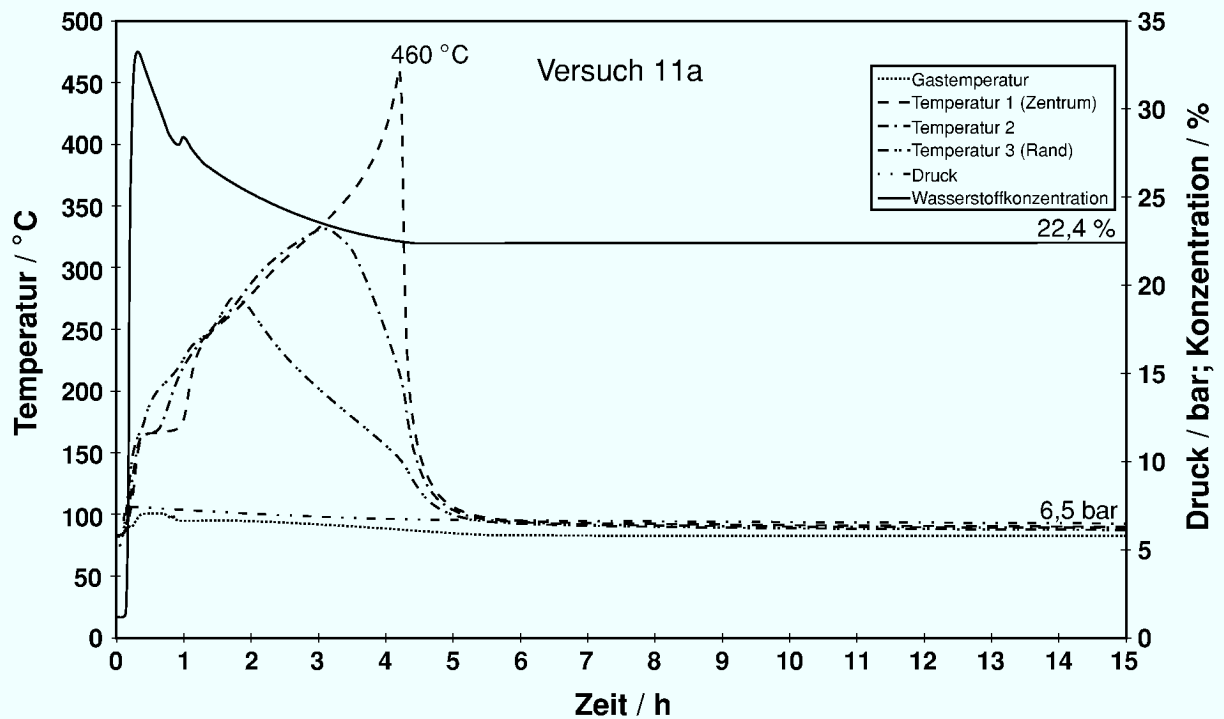


Abbildung A.11.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 30 %; Wasserdampfgehalt: 6,3 % (Sattdampf); Mangandioxidmenge: 500 g

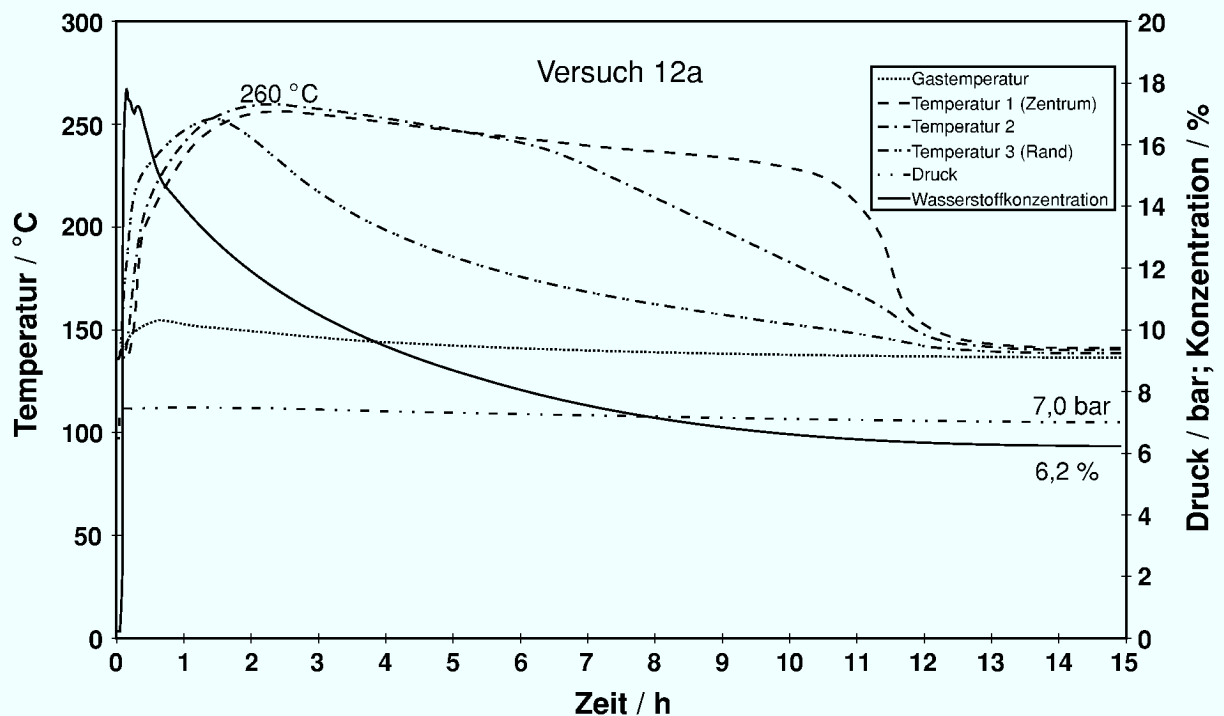


Abbildung A.12.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 500 g

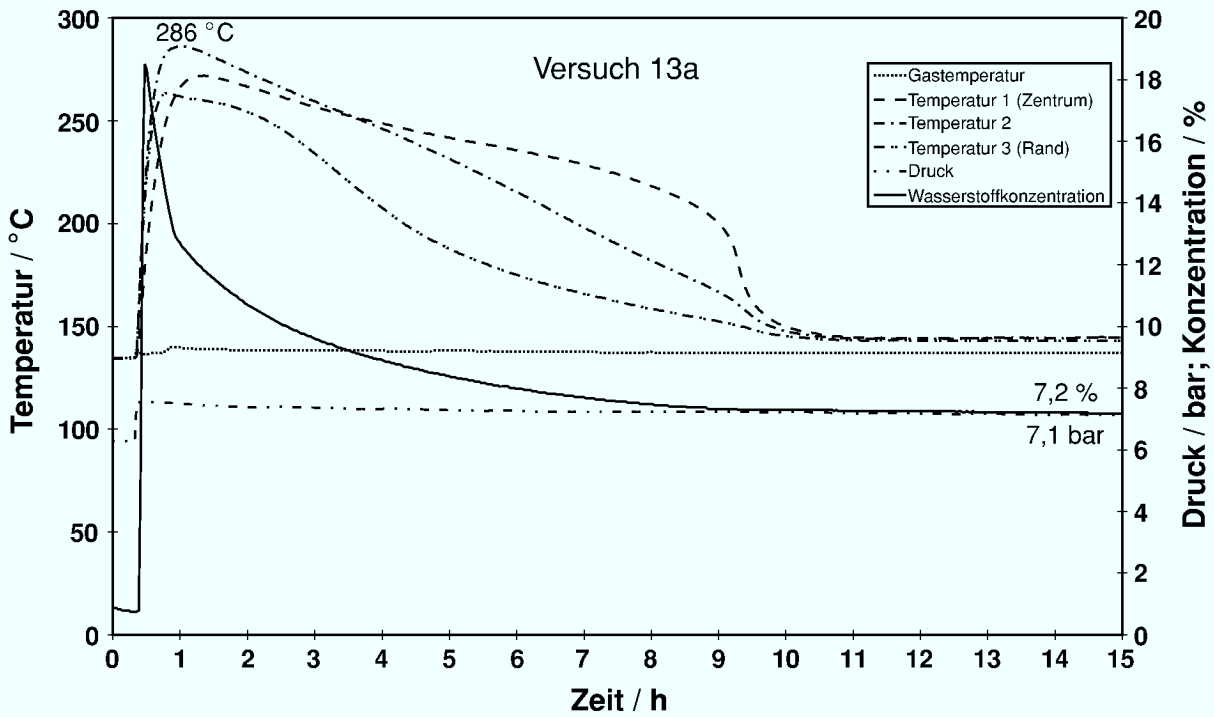


Abbildung A.13.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 5 % (trocken); Mangandioxidmenge: 500 g

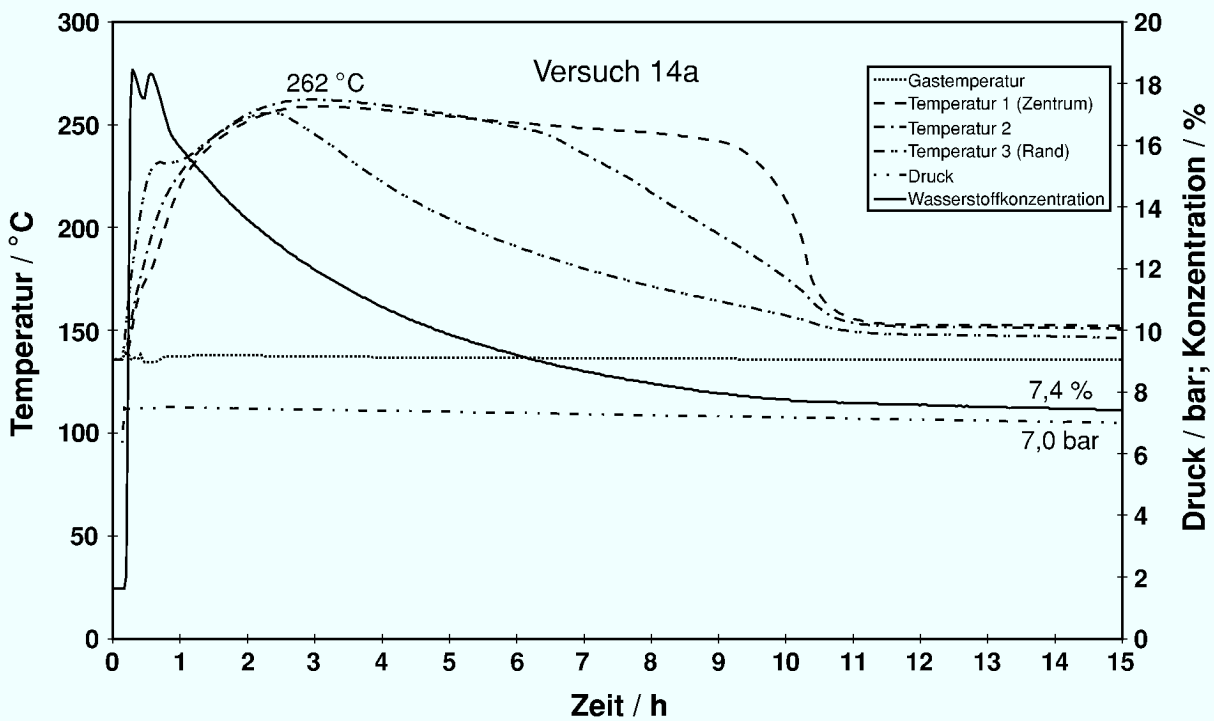


Abbildung A.14.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 15 % (trocken); Mangandioxidmenge: 500 g

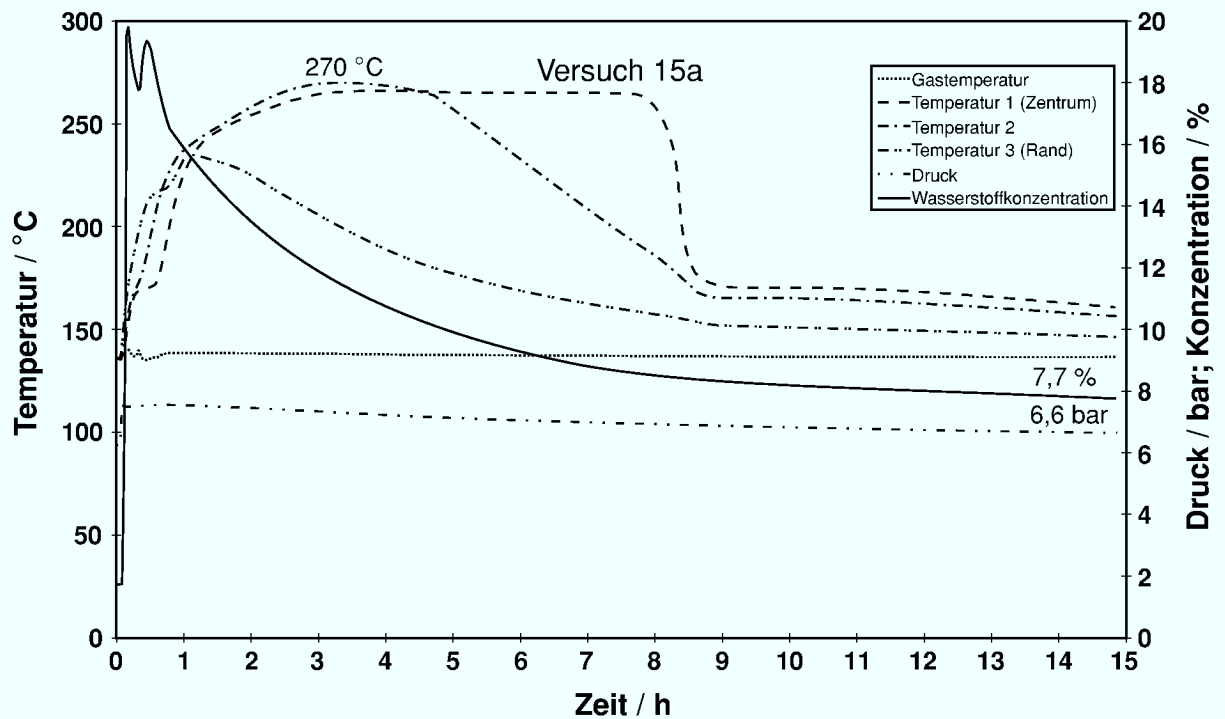


Abbildung A.15.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 41 % (Sattdampf); Mangandioxidmenge: 500 g

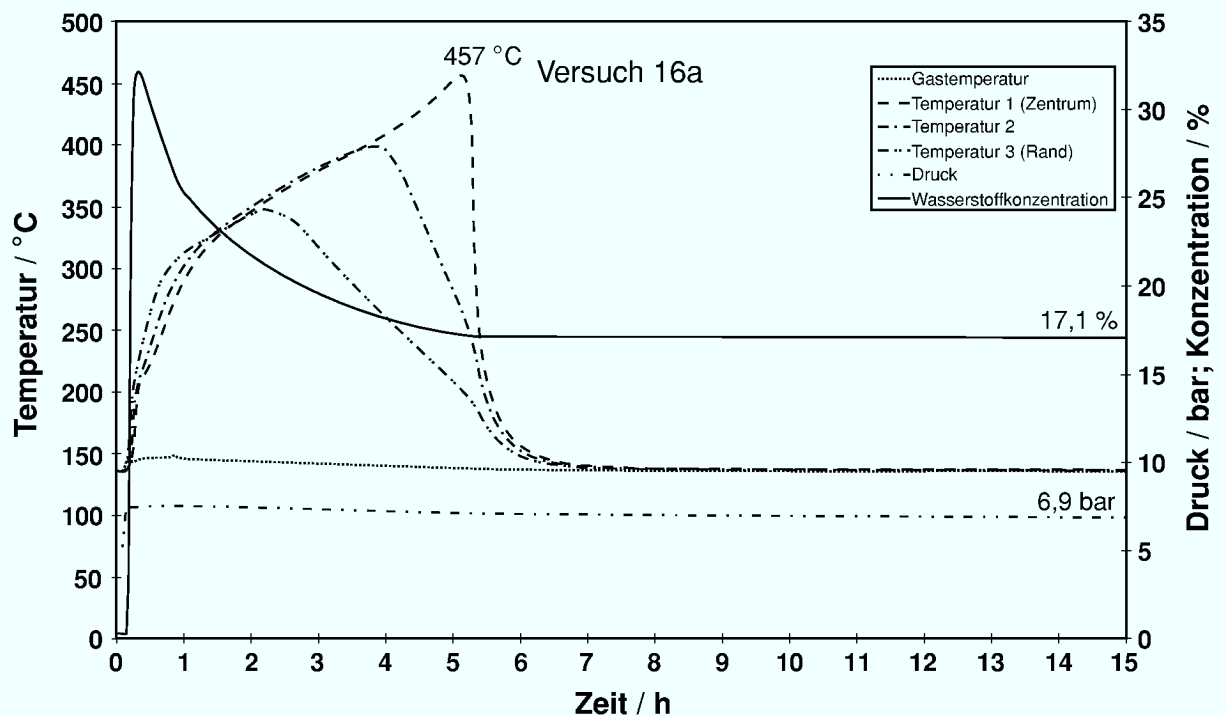


Abbildung A.16.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 30 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 500 g

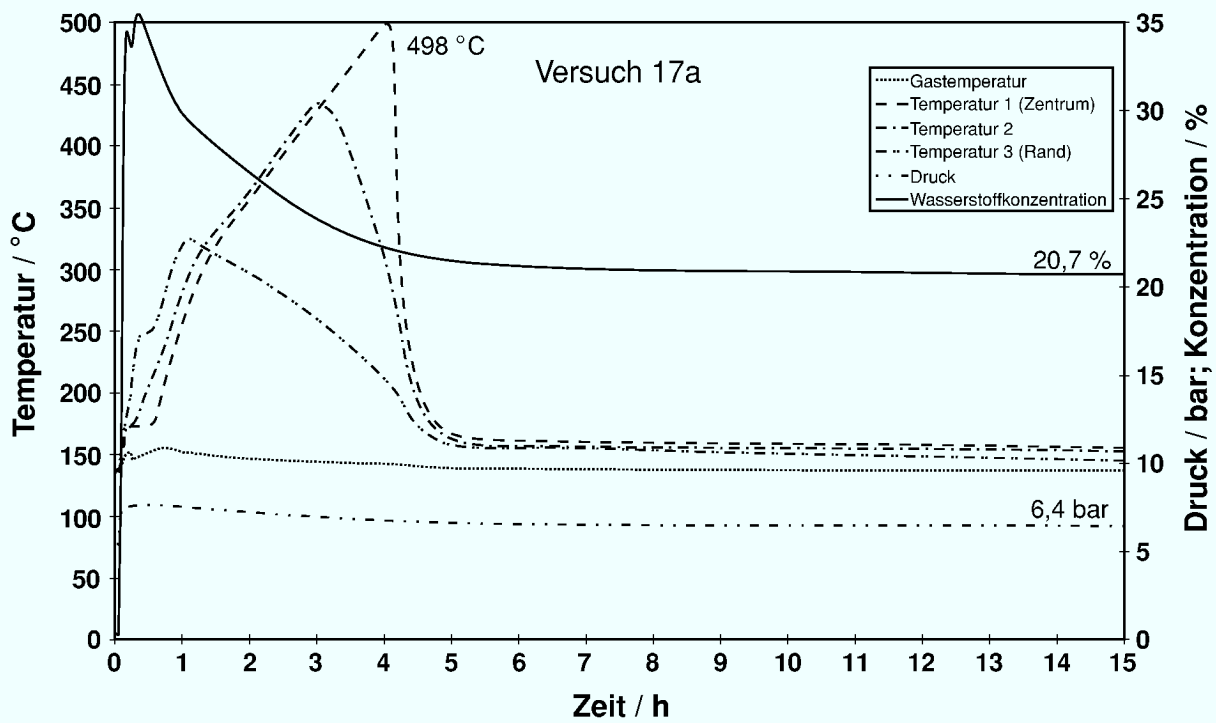


Abbildung A.17.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 30 %; Wasserdampfgehalt: 41,7 % (Sattdampf); Mangandioxidmenge: 500 g

Anhang B

Vergleich der Meßwerte der Versuche mit Mangandioxid
mit 1 %, 5 % und 10 % Katalysatorgehalt

Versuch Nr.	Temperatur (°C)	Dampfge- halt (%)	Druck (bar)		H ₂ -Konz. (%)		Umsatz (mol/kg)
			Start	Ende	Start	Ende	
1 a	80,0	0,00	4,50	4,20	17,0	8,4	6,2
1 b	80,0	0,00	4,50	4,20	17,0	7,8	6,6
1 c	80,0	0,00	4,50	4,20	17,0	7,1	7,0
3 a	80,0	10,53	4,50	4,10	17,0	10,1	5,3
3 b	80,0	10,53	4,50	4,10	17,0	10,0	5,3
3 c	80,0	10,53	4,50	4,10	17,0	8,9	6,0
8 a	80,0	0,00	7,50	6,9	17,0	9,0	7,0
8 b	80,0	0,00	7,50	6,9	17,0	8,9	7,1
8 c	80,0	0,00	7,50	6,9	17,0	8,8	7,1
10 a	80,0	6,32	7,50	6,8	17,0	10,7	5,9
10 b	80,0	6,32	7,5	6,8	17,0	10,2	5,9
10 c	80,0	6,32	7,50	6,8	17,0	10,5	5,9
12 a	135,0	0,00	7,50	7,02	17,0	5,4	8,3
12 b	135,0	0,00	7,50	7,30	17,0	3,8	9,3
12 c	135,0	0,00	7,50	7,30	17,0	3,7	9,3
15 a	135,0	41,73	7,50	6,90	17,0	7,2	7,2
15 b	135,0	41,73	7,50	6,75	17,0	7,1	8,1
15 c	135,0	41,73	7,50	6,40	17,0	7,2	6,9
16 a	135,0	0,00	7,50	7,10	30,0	17,1	9,6
16 b	135,0	0,00	7,50	7,30	30,0	16,5	9,7
16 c	135,0	0,00	7,50	7,30	30,0	18,4	8,4

Tabelle B.1.: Ergebnisvergleich der Versuche an MnO₂ mit 1 %, 5 % und 15 % Ag₂O

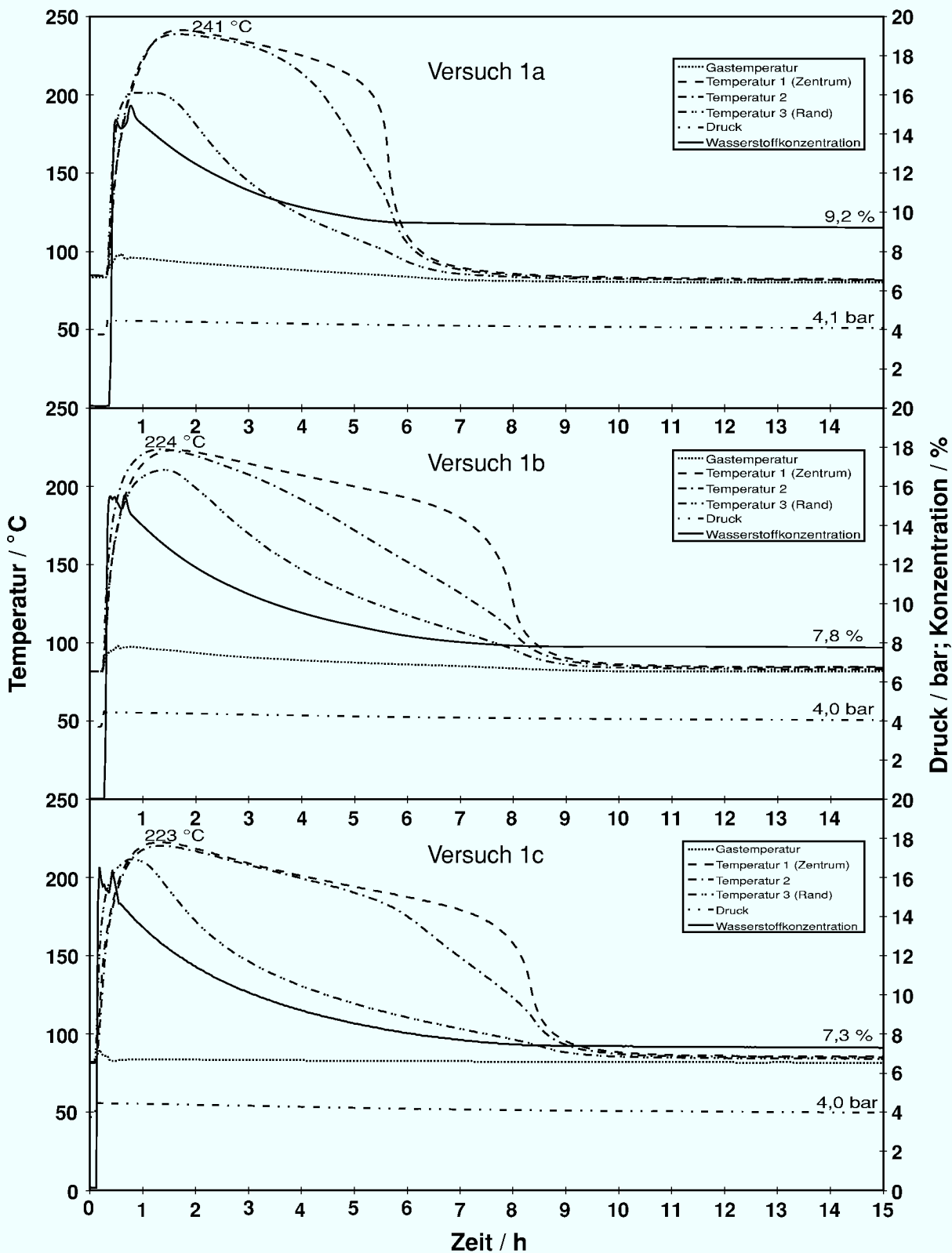


Abbildung B.1.: Druck: 4,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 355 g, mit a: 1 %, b: 5 % und c: 10 % Katalysatorgehalt

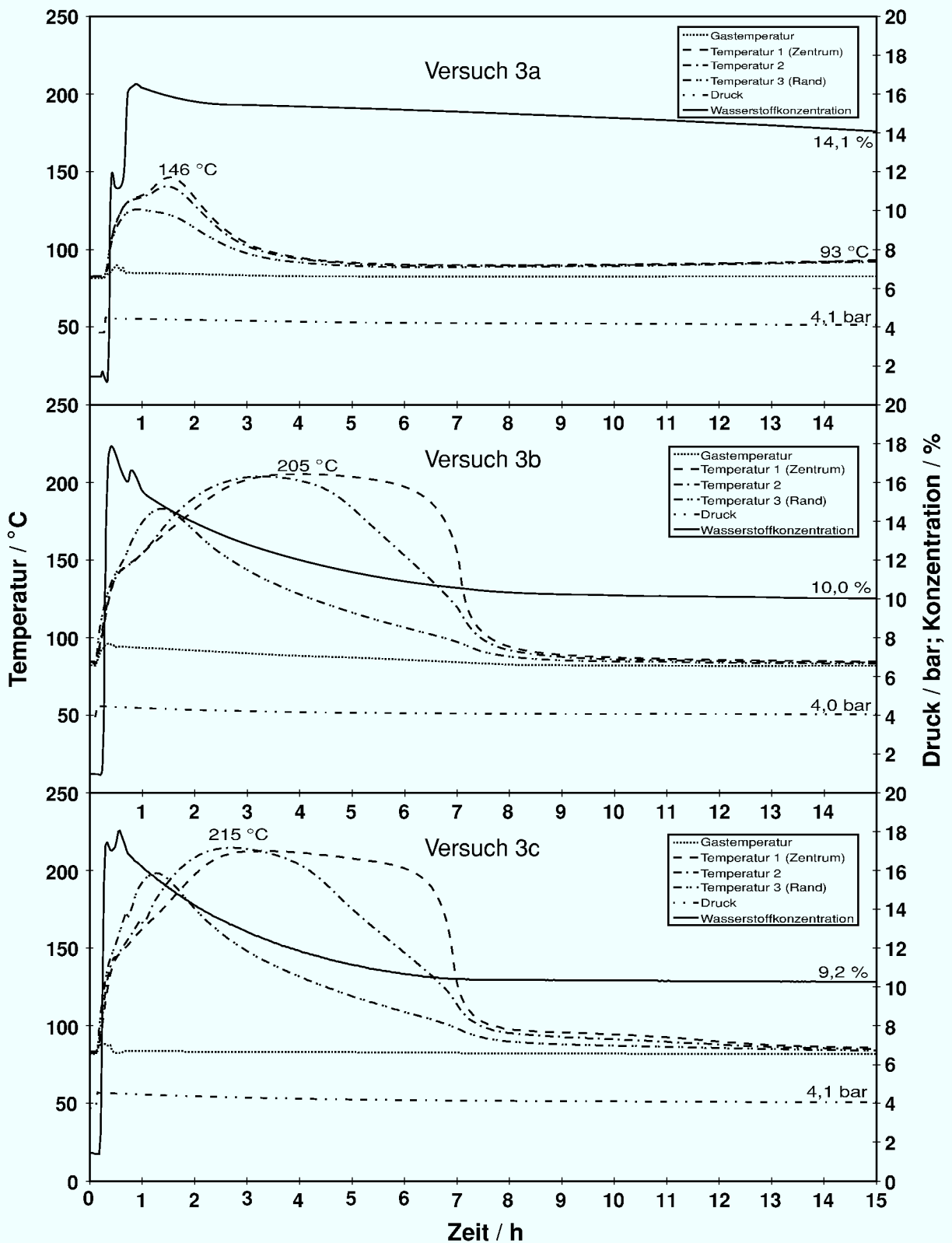


Abbildung B.2.: Druck: 4,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 10,5 % (Sattdampf); Mangandioxidmenge: 355 g, mit a: 1 %, b: 5 % und c: 10 % Katalysatorgehalt

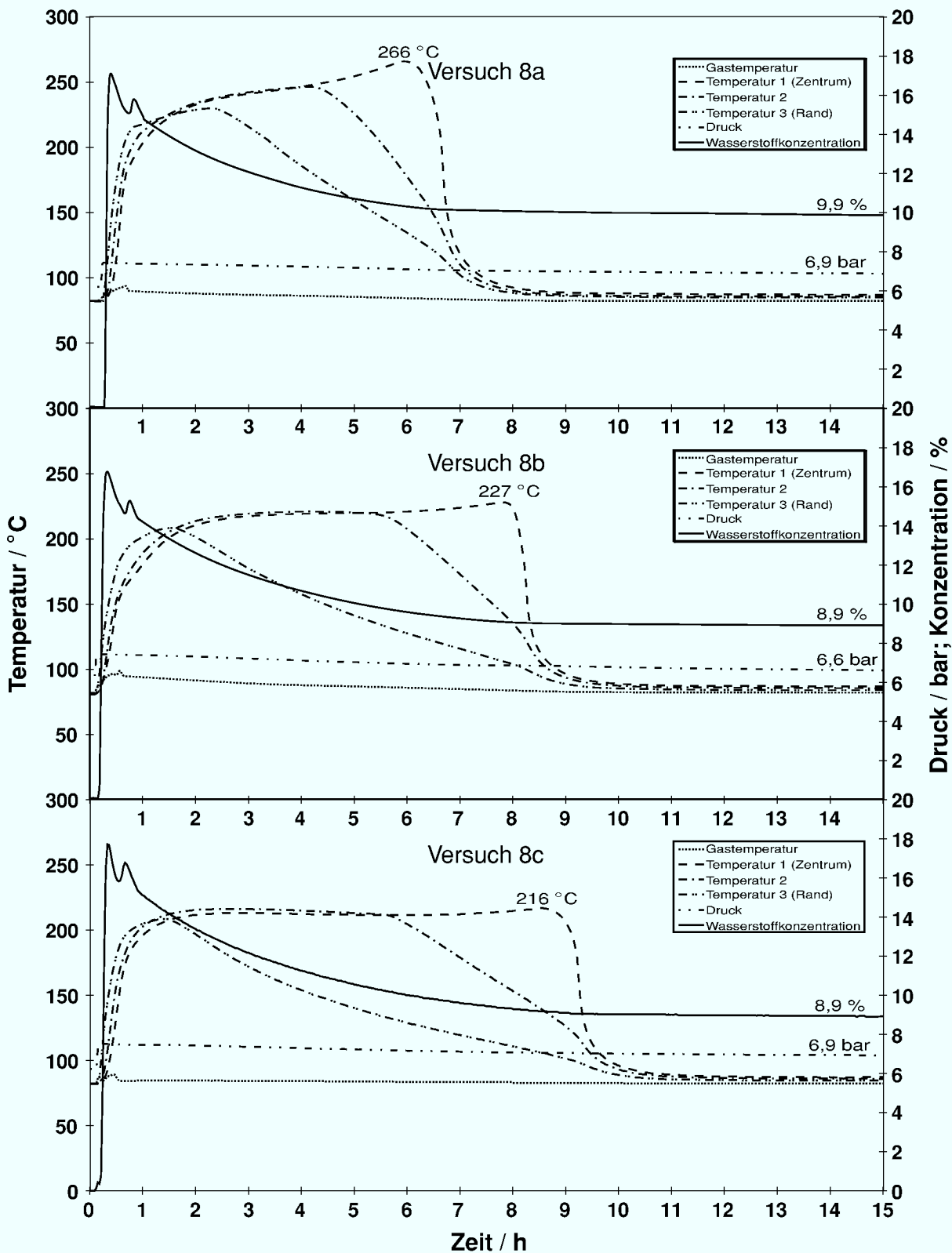


Abbildung B.3.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 500 g, mit a: 1 %, b: 5 % und c: 10 % Katalysatorgehalt

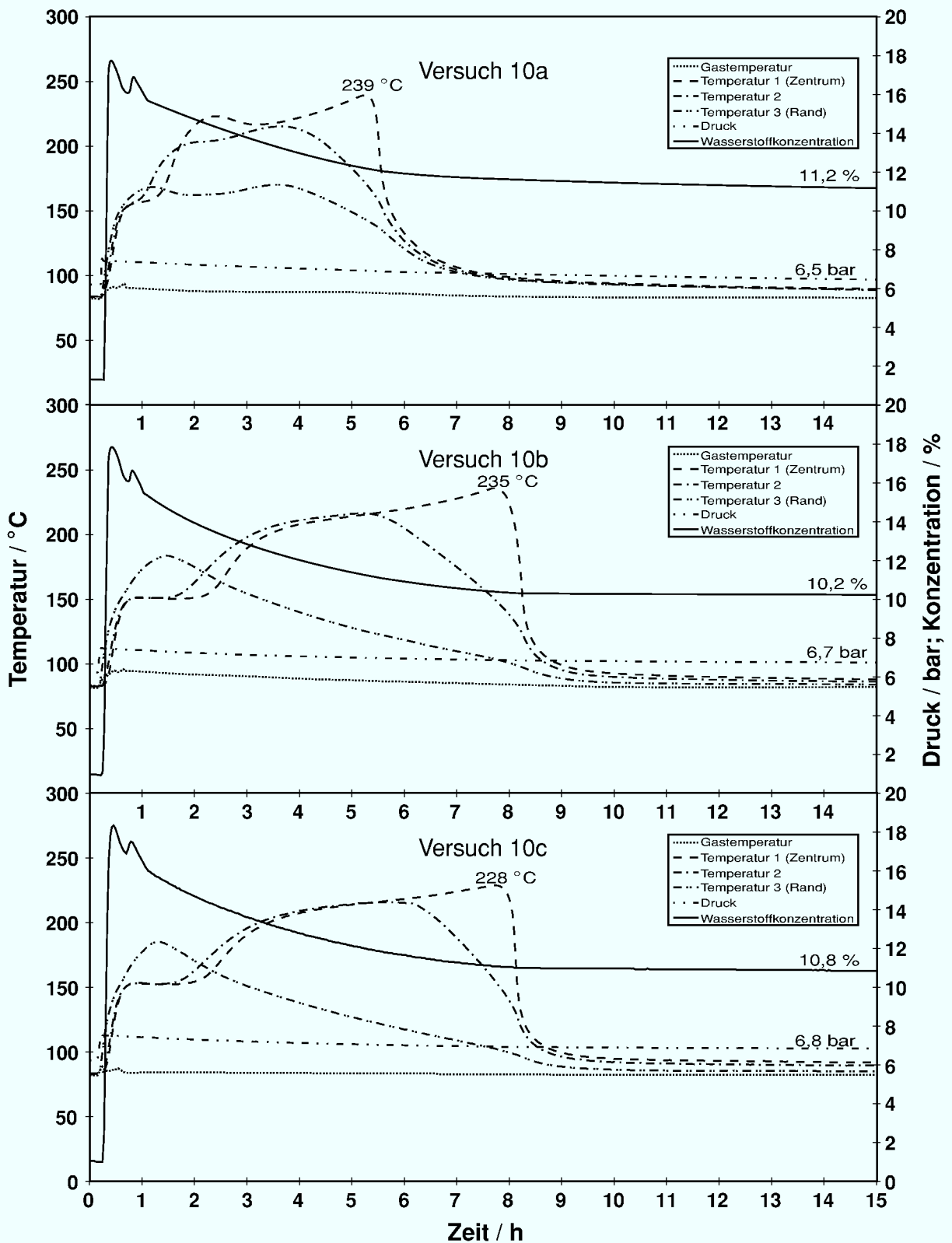


Abbildung B.4.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 80 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 6,3 % (Sattdampf); Mangandioxidmenge: 500 g, mit a: 1 %, b: 5 % und c: 10 % Katalysatorgehalt

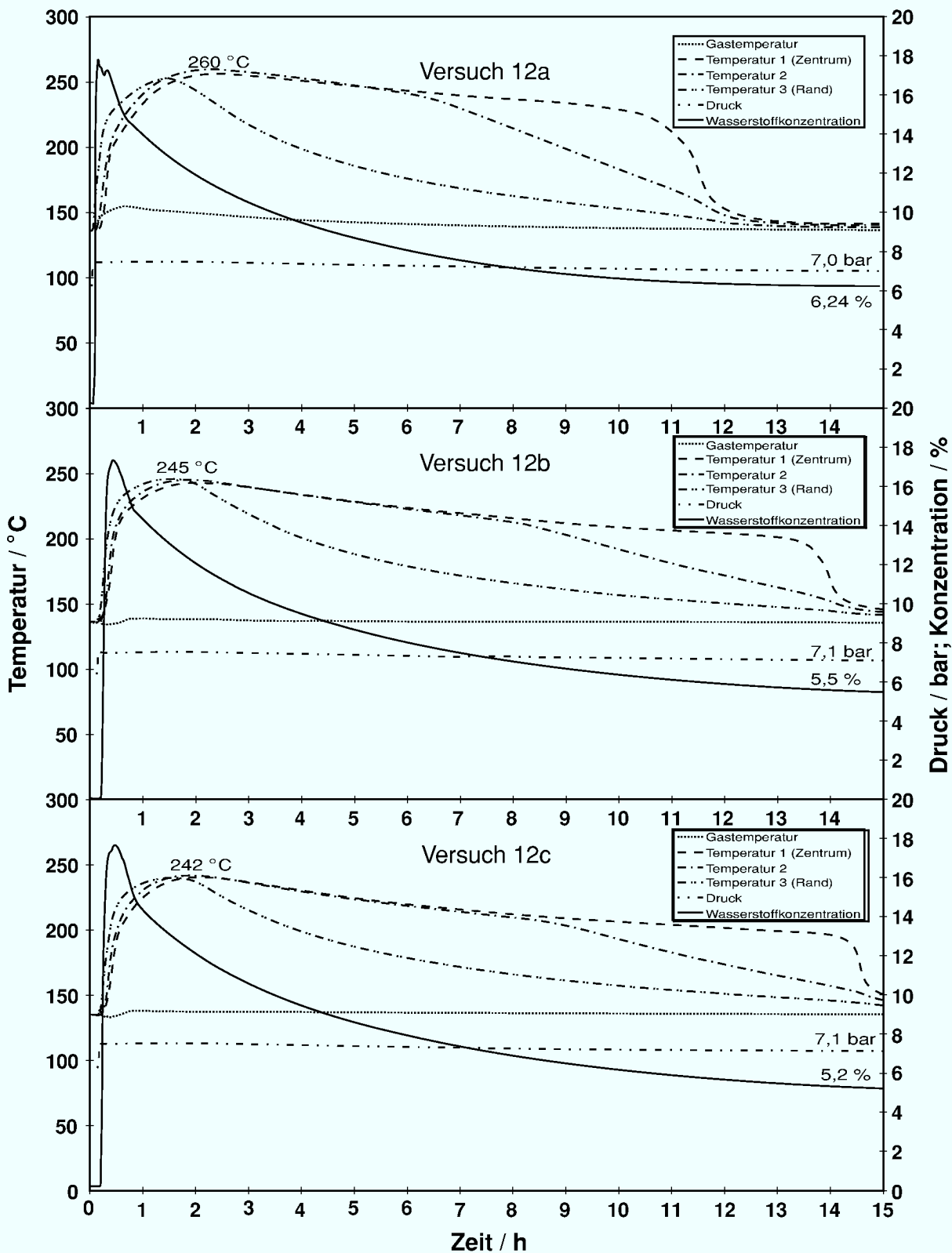


Abbildung B.5.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 500 g, mit a: 1 %, b: 5 % und c: 10 % Katalysatorgehalt

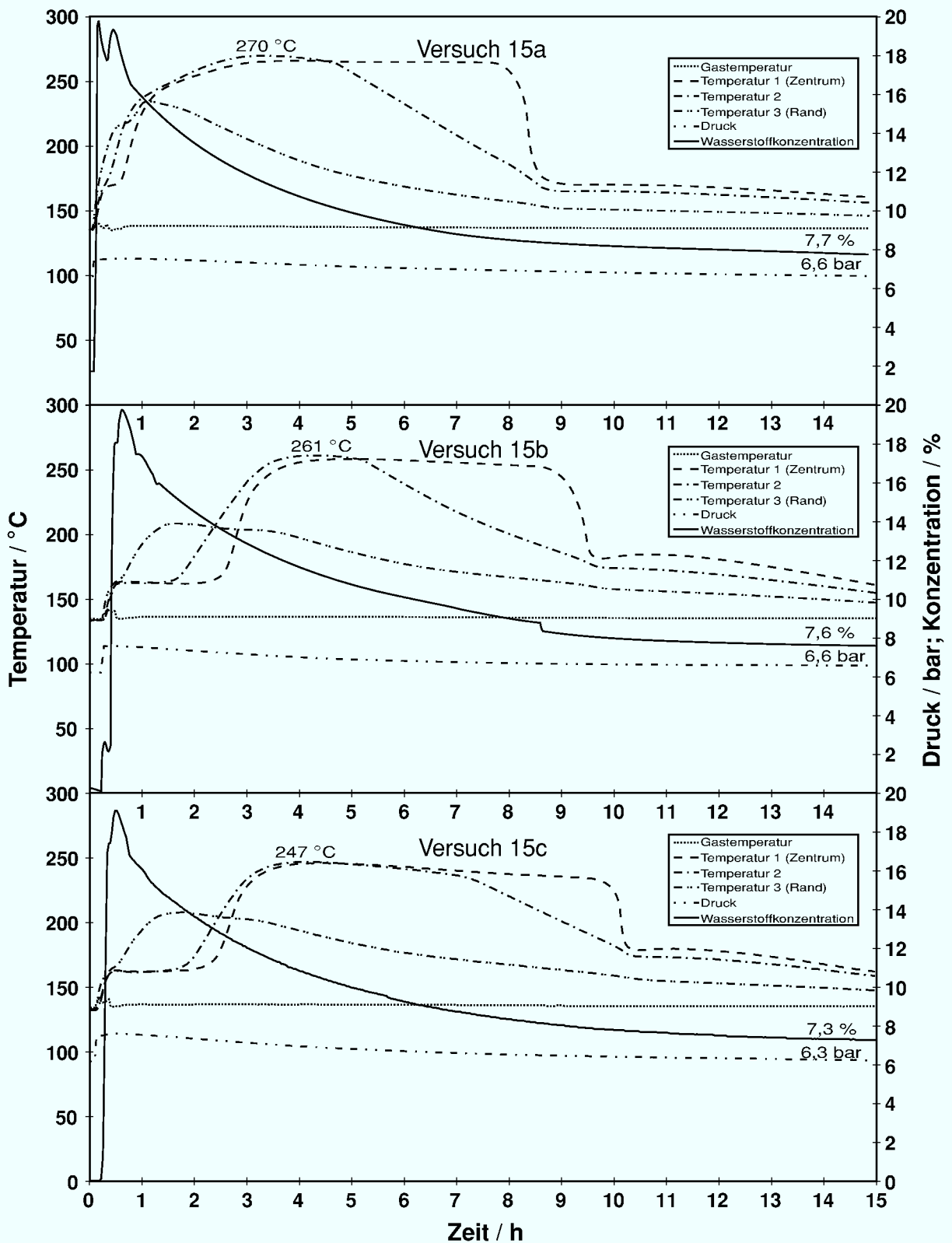


Abbildung B.6.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 17 %; Wasserdampfgehalt: 41,7 % (Sattdampf); Mangandioxidmenge: 500 g, mit a: 1 %, b: 5 % und c: 10 % Katalysatorgehalt

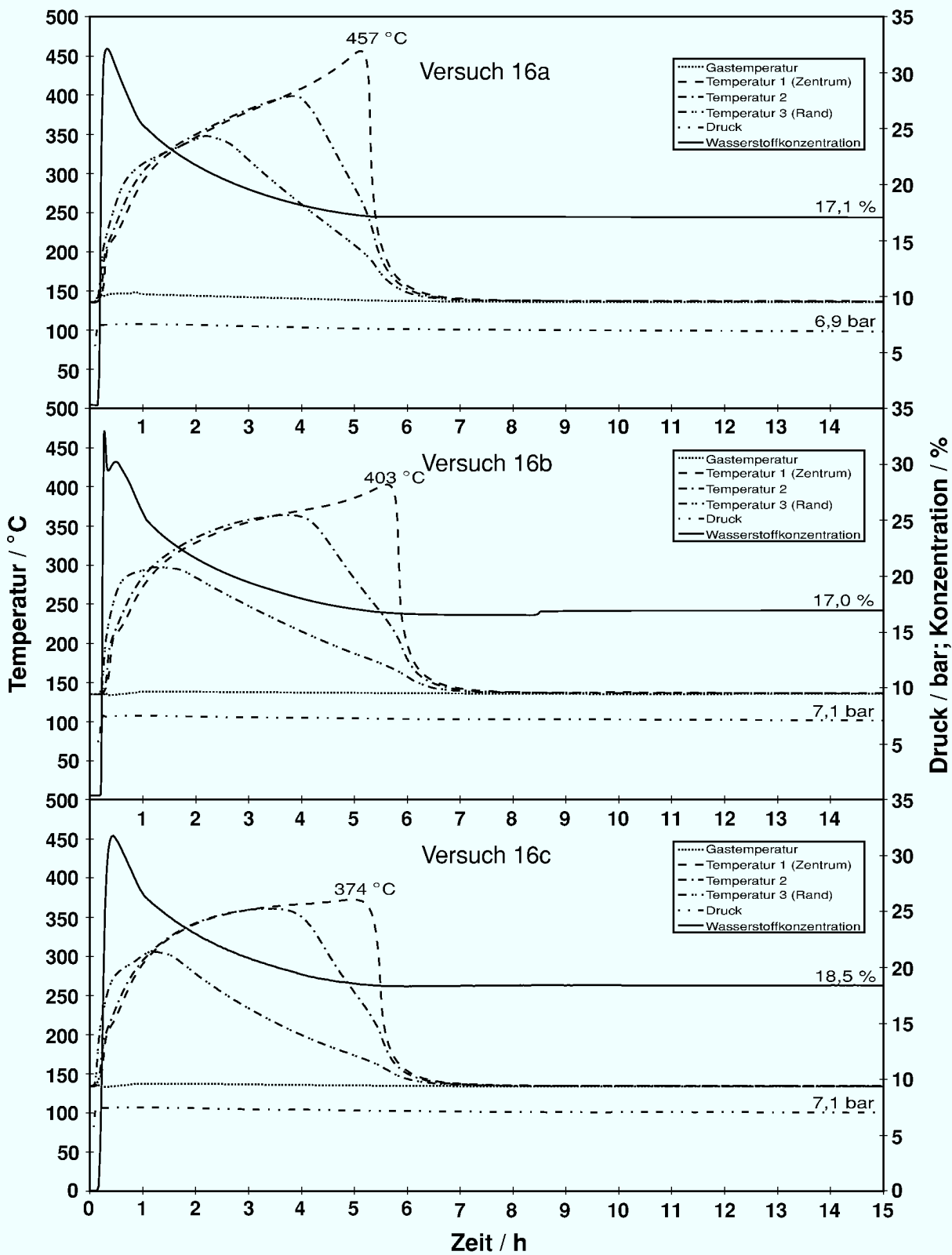


Abbildung B.7.: Druck: 7,5 bar; Temperatur: 135 °C; Anfangswasserstoffgehalt: 30 %; Wasserdampfgehalt: 0 % (trocken); Mangandioxidmenge: 500 g, mit a: 1 %, b: 5 % und c: 10 % Katalysatorgehalt

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik des Forschungszentrums Jülich. An dieser Stelle danke ich allen, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben, zuallererst meinen Eltern, die mir meine Ausbildung ermöglichten und mir immer zur Seite standen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Kurt Kugeler, für die Motivation und Perspektive, die er mir gab. Herr Prof. Dr. Elmar Achenbach übernahm bereitwillig das Korreferat und half mir mit seinen Anmerkungen in der Schlußphase meiner Arbeit, sie in die vorliegende Form zu bringen. Dafür bin ich ihm sehr dankbar.

Herrn Dr. Peter Bröckerhoff danke ich ganz herzlich für seine stetige Hilfsbereitschaft und Betreuung meiner Arbeit. Ebenso gebührt Herrn Günter Schlienkamp mein Dank für seine Unterstützung beim Aufbau und Betrieb meiner Versuchsanlage.

Auch Herrn Dr. Werner von Lensa, Herrn Dr. Ernst-Arndt Reinecke und allen anderen Kollegen danke ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen, die Unterstützung und Hilfe, die mir meine Zeit am Forschungszentrum in schöner Erinnerung bleiben lassen.

Dem Verband der Elektrizitätswirtschaft (VDEW - e. V.) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für das im Rahmen des Programms zur Förderung des nuklearen Nachwuchses gewährte Stipendium.