

**EUR 4047 d**

**TEIL II**

**KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN**

**ENTWICKLUNG EINES VERFAHRENS  
ZUR KONZENTRIERUNG UND TROCKNUNG  
VON FLÜSSIGEM RADIOAKTIVEM ABFALL  
BEI NIEDRIGEN TEMPERATUREN UND KLEINEN  
TEMPERATURDIFFERENZEN**

von

**K. JESSNITZER und H.J. LEHMANN**  
(Leybold-Heraeus)

**1970**



**Bericht abgefaßt von**  
**Leybold-Heraeus GmbH & Co KG, Köln - Deutschland**

**Euratom-Vertrag Nr. 009-65-2 WASD**

## HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 6,20	FF 9,45	FB 85,—	Lit. 1.060	Fl. 6,20
------------------------	---------	---------	------------	----------

verkauft.

**Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.**

Gedruckt von Van Muysewinkel, Brüssel  
Luxemburg, Juli 1970

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

## **EUR 4047 d**

### TEIL II

ENTWICKLUNG EINES VERFAHRENS ZUR KONZENTRIERUNG UND TROCKNUNG VON FLÜSSIGEM RADIOAKTIVEM ABFALL BEI NIEDRIGEN TEMPERATUREN UND KLEINEN TEMPERATURDIFFERENZEN von K. JESSNITZER und H.J. LEHMANN (Leybold-Heraeus)

Kommission der Europäischen Gemeinschaften  
Bericht abgefaßt von Leybold-Heraeus GmbH & Co, Köln (Deutschland)  
Euratom-Vertrag Nr. 009-65-2-WASD  
Luxemburg, Juli 1970 - 62 Seiten - 22 Abbildungen - FB 85,—

Der vorliegende Bericht betrifft Arbeiten an einem Verfahren zur Behandlung von radioaktiven Abwässern durch Eindampfung bis zu einem trockenen Endprodukt. Um gute Trenneffekte zu erreichen, erfolgt die Verdampfung

## **EUR 4047 d**

### PART II

DEVELOPMENT OF A METHOD OF CONCENTRATING AND DRYING LIQUID RADIOACTIVE WASTE AT LOW TEMPERATURES AND SMALL TEMPERATURE DIFFERENTIALS by K. JESSNITZER and H.J. LEHMANN (Leybold-Heraeus)

Commission of the European Communities  
Report prepared by Leybold-Heraeus GmbH & Co. KG, Köln (Germany)  
Euratom Contract No. 009-65-2 WASD  
Luxembourg, July 1970 - 62 Pages - 22 Figures - FB 85,—

This report deals with work on a process for the treatment of radioactive effluents by vaporisation until a dry end product is obtained. In order to achieve good separation effects, the vaporisation is carried out in vacuo i.e., at

## **EUR 4047 d**

### PART II

DEVELOPMENT OF A METHOD OF CONCENTRATING AND DRYING LIQUID RADIOACTIVE WASTE AT LOW TEMPERATURES AND SMALL TEMPERATURE DIFFERENTIALS by K. JESSNITZER and H.J. LEHMANN (Leybold-Heraeus)

Commission of the European Communities  
Report prepared by Leybold-Heraeus GmbH & Co. KG, Köln (Germany)  
Euratom Contract No. 009-65-2 WASD  
Luxembourg, July 1970 - 62 Pages - 22 Figures - FB 85,—

This report deals with work on a process for the treatment of radioactive effluents by vaporisation until a dry end product is obtained. In order to achieve good separation effects, the vaporisation is carried out in vacuo i.e., at

## **EUR 4047 d**

### PART II

DEVELOPMENT OF A METHOD OF CONCENTRATING AND DRYING LIQUID RADIOACTIVE WASTE AT LOW TEMPERATURES AND SMALL TEMPERATURE DIFFERENTIALS by K. JESSNITZER and H.J. LEHMANN (Leybold-Heraeus)

Commission of the European Communities  
Report prepared by Leybold-Heraeus GmbH & Co. KG, Köln (Germany)  
Euratom Contract No. 009-65-2 WASD  
Luxembourg, July 1970 - 62 Pages - 22 Figures - FB 85,—

This report deals with work on a process for the treatment of radioactive effluents by vaporisation until a dry end product is obtained. In order to achieve good separation effects, the vaporisation is carried out in vacuo i.e., at

unter Vakuum, also bei Temperaturen unter 100° C. Die einzelnen Stufen des Verfahrens sind:

- Eindampfung der Lösung in einem Rieselfilmverdampfer bei Verdampfungstemperaturen von 20 bis 50° C,
- Einfrieren des Konzentrats und Herstellung eines Granulates,
- Gefriertrocknung.

Nach der Entwicklung eines betriebsfähigen Verdampfers bis zum Ende des 2. Vertragsjahres wurden im vergangenen dritten Vertragsjahr einige ausgewählte Einfrierverfahren und der Gefriertrockenschritt untersucht und verbessert. Die Arbeiten führten auch beim Einfrieren zu betriebssicheren Verfahren. Der Dekontaminationsfaktor, d.h. das Verhältnis der spezifischen Aktivität des Verdampferkonzentrats zu der des Kondensates, wurde mit Hilfe von radioaktiven Tracern für den Gefriertrockenschritt bestimmt.

---

temperatures below 100° C. The individual stages in the process are as follows:

- vaporisation of the solution in a wetted wall evaporator at vaporisation temperatures of 20 to 50° C,
- freezing of the concentrate and production of a granulate freeze drying.

After an operational boiler had been developed by the end of the second year of the contract, a few selected freezing processes and the freeze-drying step were investigated and improved. This work also produced reliable freezing processes. The decontamination factor, i.e., the ratio of specific activity of the boiler concentrate to that of the condensate, was determined for the freeze drying step with the aid of radioactive tracers.

---

temperatures below 100° C. The individual stages in the process are as follows:

- vaporisation of the solution in a wetted wall evaporator at vaporisation temperatures of 20 to 50° C,
- freezing of the concentrate and production of a granulate freeze drying.

After an operational boiler had been developed by the end of the second year of the contract, a few selected freezing processes and the freeze-drying step were investigated and improved. This work also produced reliable freezing processes. The decontamination factor, i.e., the ratio of specific activity of the boiler concentrate to that of the condensate, was determined for the freeze drying step with the aid of radioactive tracers.

---

temperatures below 100° C. The individual stages in the process are as follows:

- vaporisation of the solution in a wetted wall evaporator at vaporisation temperatures of 20 to 50° C,
- freezing of the concentrate and production of a granulate freeze drying.

After an operational boiler had been developed by the end of the second year of the contract, a few selected freezing processes and the freeze-drying step were investigated and improved. This work also produced reliable freezing processes. The decontamination factor, i.e., the ratio of specific activity of the boiler concentrate to that of the condensate, was determined for the freeze drying step with the aid of radioactive tracers.

**EUR 4047 d**

TEIL II

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

ENTWICKLUNG EINES VERFAHRENS  
ZUR KONZENTRIERUNG UND TROCKNUNG  
VON FLÜSSIGEM RADIOAKTIVEM ABFALL  
BEI NIEDRIGEN TEMPERATUREN UND KLEINEN  
TEMPERATURDIFFERENZEN

von

K. JESSNITZER und H.J. LEHMANN  
(Leybold-Heraeus)

1970



Bericht abgefaßt von  
Leybold-Heraeus GmbH & Co KG, Köln - Deutschland

Euratom-Vertrag Nr. 009-65-2 WASD

## ZUSAMMENFASSUNG

Der vorliegende Bericht betrifft Arbeiten an einem Verfahren zur Behandlung von radioaktiven Abwässern durch Eindampfung bis zu einem trockenen Endprodukt. Um gute Trenneffekte zu erreichen, erfolgt die Verdampfung unter Vakuum, also bei Temperaturen unter 100° C. Die einzelnen Stufen des Verfahrens sind:

- Eindampfung der Lösung in einem Rieselfilmverdampfer bei Verdampfungstemperaturen von 20 bis 50° C,
- Einfrieren des Konzentrats und Herstellung eines Granulates,
- Gefriertrocknung.

Nach der Entwicklung eines betriebsfähigen Verdampfers bis zum Ende des 2. Vertragsjahres wurden im vergangenen dritten Vertragsjahr einige ausgewählte Einfrierverfahren und der Gefriertrockenschritt untersucht und verbessert. Die Arbeiten führten auch beim Einfrieren zu betriebssicheren Verfahren. Der Dekontaminationsfaktor, d.h. das Verhältnis der spezifischen Aktivität des Verdampferkonzentrats zu der des Kondensates, wurde mit Hilfe von radioaktiven Tracern für den Gefriertrockenschritt bestimmt.

## SCHLAGWORTER

WASTE DISPOSAL  
SOLUTION  
SEPARATION PROCESSES  
STEAM  
EVAPORATION  
VACUUM  
TEMPERATURE  
PHASE DIAGRAMS  
SOLUTIONS  
FREEZING

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	7
2. Stand der Arbeiten zu Beginn des Berichtszeitraumes	9
2.1 Verdampfer	9
2.2 Einfrierverfahren	9
2.2.1 Sprengeisverfahren	10
2.2.2 Plattenfrosterverfahren	10
2.2.3 Sprüheisverfahren	10
2.2.4 Softeisverfahren	12
2.3 Gefriertrocknung	12
3. Arbeiten während des Berichtszeitraumes	13
3.1 Verdampfer	13
3.2 Einfrieren	13
3.2.1 Kälteversorgung	14
3.2.2 Sprüheisverfahren	14
3.2.3 Sprengeisverfahren	16
3.2.4 Plattenfrosterverfahren	28
3.2.5 Softeisverfahren	37
3.2.6 Zusammenfassung und Vergleich der Einfrierverfahren	45
3.2.6.1 Diskontinuierliche Verfahren	45
3.2.6.2 Kontinuierliche Verfahren	46

	Seite
3.3 Gefriertrocknung	47
3.3.1 Meß- und regeltechnische Einrichtungen	47
3.3.2 Versuche	48
3.3.2.1 Einfluß des Druckes auf die Trockenzeit	49
3.3.2.2 Einfluß der Temperatur	51
3.3.2.3 Einfluß der Form des Trockengutes	53
3.3.2.4 Restfeuchtigkeitsgehalt des trockenen Produktes	55
3.3.3 Dekontaminationsfaktor beim Gefriertrockenschritt	55
3.3.4 Konstruktive Änderungen für einen aktiven Betrieb	58
3.4 Gesamtprozeß	59
4. Fortsetzung des Versuchsprogramms	61
4.1 Verdampfer	61
4.2 Einfrieren	62
4.3 Gefriertrocknung	62
4.4 Gesamtanlage	62



VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

Abb. Nr.		Seite
1.	Verfahrensschritte	17
2.	Zuordnung verschiedener Einfrier- und Gefriertrocknungsverfahren	11
3.	Kältemittelschema der zentralen Kälteversorgung	15
4.	Sprengeisapparatur - Bedienungsseite	17
5.	Sprengeisapparatur - Seitenansicht	17
6.	Sprengeisapparatur - Schema	19
7.	Versuche mit der Sprengeisapparatur bei konstanter Salzkonzentration (200 g $\text{NaNO}_3/1$ )	21
8.	Optimierung der Einstellung der Sprengeisapparatur	22
9.	Salzdurchsätze bei optimaler Ein- stellung der Sprengeisapparatur	24
10.	Zustandsdiagramm für das System $\text{H}_2\text{O}-\text{NaNO}_3$ (Ausschnitt)	24
11.	Plattenfroster mit Mühle und Kühltruhe	29
12.	Schema des Plattenfrosters	30

Abb. Nr.		Seite
13.	Temperaturverlauf im Inneren einer Eisplatte	33
14.	Salzdurchsätze beim Plattenfroster	34
15.	Ergebnisse der Mahlversuche mit Platteneis	36
16.	Vorrichtung zum Zerteilen von Softeis	40
17.	Vorrichtung zum Aushärten von Softeis	41
18.	Vorrichtung zum Aushärten von Softeis (Schema)	42
19.	Trocknungsverlauf bei der Sublimations- trocknung	50
20.	Druckanstiege am Ende der Sublimations- trocknung	52
21.	Meßergebnisse bei einem typischen Ge- friertrockenversuch	54
22.	Verteilung des Energiebedarfs des Ge- samtprozesses	60

1. Einleitung \*)

Mit fortschreitender Entwicklung der Kerntechnik fallen zunehmend größere Mengen radioaktiver Abfälle in wässriger Lösung an. Um die Lagerung dieser Mengen zu bewältigen, muß ihr Volumen soweit wie möglich verkleinert und die Beweglichkeit der Radionuklide eingeschränkt werden.

Hierfür wurde ein Verfahren zur Verarbeitung radioaktiver wässriger Abfalllösungen zu einem trockenen Endprodukt entwickelt. Die einzelnen Stufen dieses Verfahrens zeigt Abbildung 1.

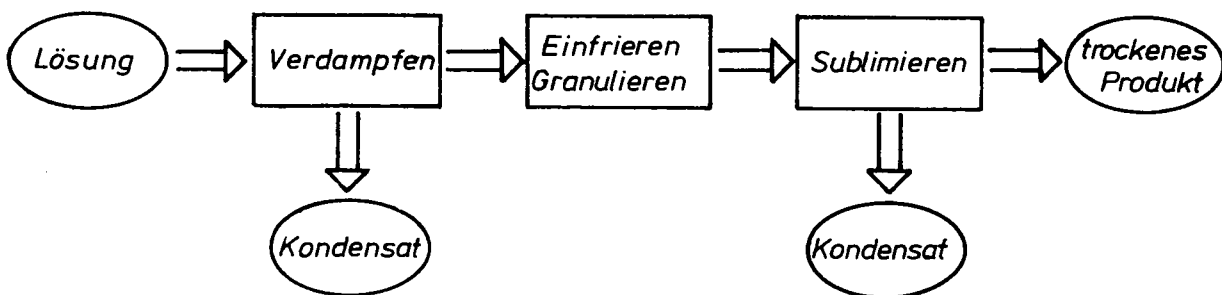


Abb. 1 Verfahrensschritte

Dieses Verfahren unterscheidet sich von anderen bekannten Verfahren, die ebenfalls ein trockenes Endprodukt erzielen, wesentlich dadurch,

- daß das Abtrennen des Wassers aus dem Gut bei niedrigeren Temperaturen erfolgt und damit das unerwünschte Mitverdampfen leicht flüchtiger Stoffe eingeschränkt wird;
- daß die Phasentrennung vom Verfahren her besser ist;
- daß die Abhängigkeit von der chemischen Beschaffenheit der zu verarbeitenden Lösung geringer ist.

---

\*) Manuskript erhalten am 8. Januar 1970

Die Lösung wird zunächst in einem Rieselfilmverdampfer vorkonzentriert. Da er unter Vakuum arbeitet, liegt die Siedetemperatur unter 100 °C. Die Eindampfung wird soweit getrieben, daß noch alle Salze im Konzentrat gelöst bleiben. Anschließend wird das Konzentrat in eine für die Gefriertrocknung geeignete Form gebracht, d.h. es wird ein Eisgranulat hergestellt mit möglichst gleichmäßiger Korngröße. Dieses Eisgranulat wird auf einer Temperatur unterhalb seines eutektischen Punktes gehalten, bis es in der Trockenkammer dem jeweiligen Arbeitsvakuum ausgesetzt ist. Dieser Druck ist primär vom Eutektikum der Lösung bestimmt. Er liegt auf jeden Fall aber unterhalb des Tripelpunktes von Wasser (4,78 Torr). Bei der anschließenden Wärmezufuhr über geeignete Heizflächen geht das Wasser direkt vom festen in den dampfförmigen Zustand über.

## 2. Stand der Arbeiten zu Beginn des Berichtszeitraumes

### 2.1 Verdampfer

Für einen einwandfreien Betrieb des gewählten Verdampfer-typs, eines Rieselfilmverdampfers, ist die Flüssigkeits-aufgabe entscheidend. Systematische Verbesserungen an den Aufgabeköpfen führten zu einer befriedigenden Beaufschla-gung aller Rohre bei gleichmäßiger Filmbildung. Die opti-malen Betriebsbedingungen wurden durch Ermittlung der Verdampfungsleistung bei Änderung folgender Parameter er-mittelt:

- Temperatur in der siedenden Lösung zwischen 20 und 50 °C
- Temperaturdifferenz zwischen Wand und Flüs-sigkeit von 3 bis 10 °C
- Endkonzentration von 10 bis 200 g  $\text{NaNO}_3$ /l

Beim Salzgehalt des Konzentrats von 150 g/l wurde eine Verdampfungsleistung von 50 l/h erreicht. Der Dekonta-minationsfaktor betrug dabei ohne zusätzliche Tröpfchen-abscheider etwa  $10^5$ . Als Salz wurde Natriumnitrat ver-wendet,

### 2.2 Einfrierverfahren

Aus einer Gruppe von vorgeschlagenen Einfrierverfahren wurden diejenigen ausgewählt, die für praktische Versu-che und für eine Weiterentwicklung in Hinblick auf Durch-satz und Betrieb unter radioaktiven Bedingungen geeignet erschienen:

- a) Spreng eisverfahren
- b) Plattenfrosterverfahren
- c) Sprühe isverfahren
- d) Softe isverfahren

Es handelt sich bei a) und b) um diskontinuierliche, bei c) und d) um kontinuierliche Verfahren. Verfahren c) und d) wurden mit Vorrang verfolgt, da sie für größere Durchsätze im Zusammenhang mit neuartigen kontinuierlichen Gefriertrockenverfahren (Fördertrocknung) infrage kommen (vgl. Abbildung 2).

#### 2.2.1 Spreng eisverfahren

Das Verfahren konnte soweit verbessert werden, daß es bis zu einer Salzkonzentration von 150 g/l ein gefrier-trockenfähiges Produkt lieferte, wonach der Bau einer automatisch arbeitenden Anlage für Reihenversuche vor allem zur Ermittlung der Standzeit des Faltenbalges interessant wurde.

#### 2.2.2 Plattenfrosterverfahren

Aufgrund von Vorversuchen, unter anderem mit einer für andere Aufgaben gebauten Apparatur, war der Entwurf für eine Versuchsanlage erarbeitet worden.

#### 2.2.3 Sprühe isverfahren

Wenig befriedigende Versuchsergebnisse, die ein Apparat mit seitlicher Luftrückführung erbrachte, führten zu einem Konzept mit konzentrischer Luftführung. Nach mehreren Modellversuchen im Kühlraum, wo eine Lufttemperatur von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $-60^{\circ}\text{C}$  eingestellt werden konnte, wurde eine entsprechende Apparatur entwickelt.

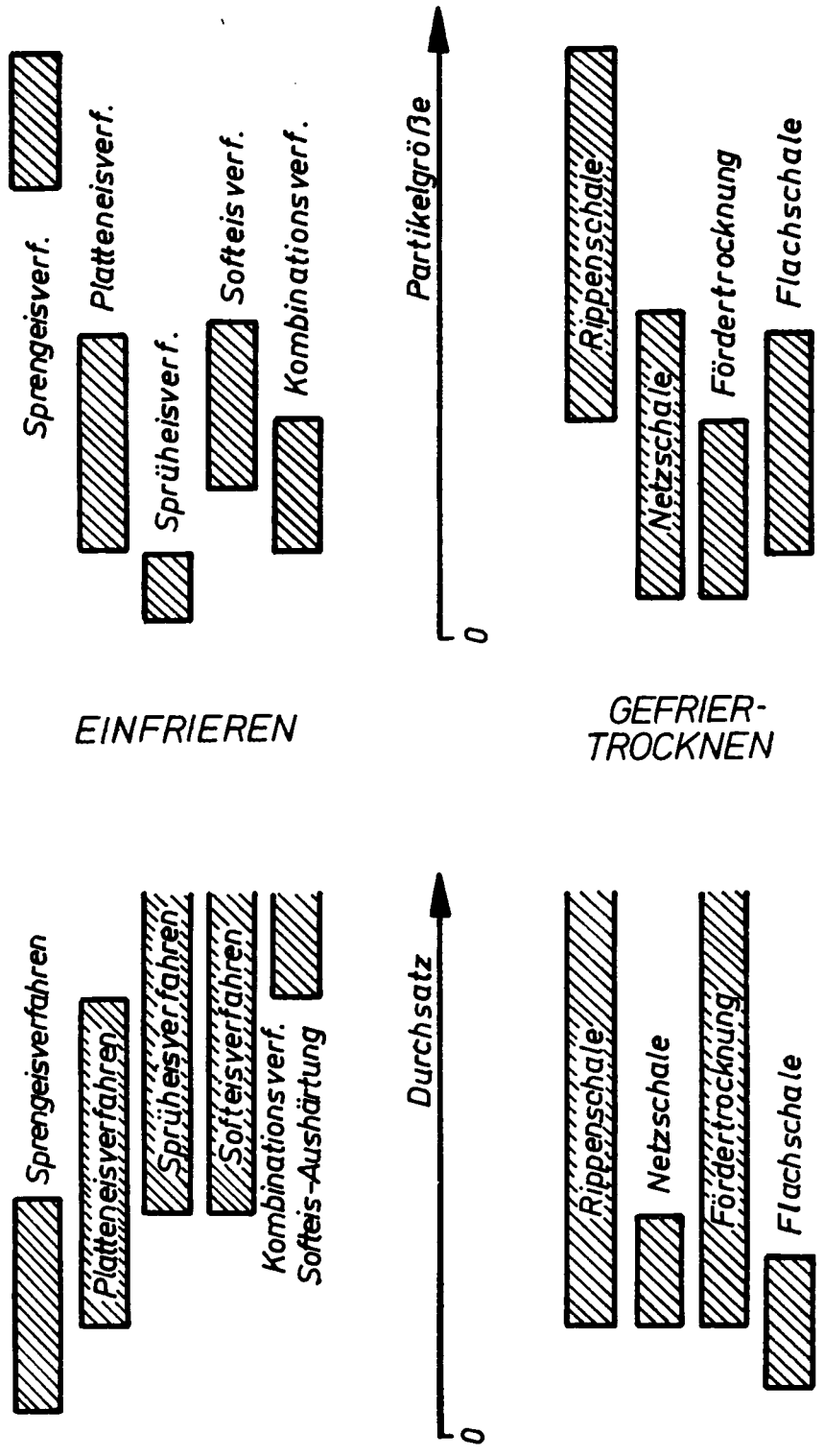


Abb. 2 Zuordnung verschiedener Einfrier- und Gefrier-trocknungsverfahren

#### 2.2.4 Softeisverfahren

Durch Zusatz organischer Bindemittel, wie beispielsweise Gelatine, wurde ein gleichmäßiges Arbeiten der Softeisapparatur erreicht. Mehrere Möglichkeiten für die Gewinnung eines einheitlichen Granulates aus dem Softeiszwischenprodukt wurden in Betracht gezogen.

#### 2.3 Gefriertrocknung

Für die Versuche stand eine diskontinuierlich arbeitende Labor-Gefriertrocknungsanlage zur Verfügung. Die Beschickung der Anlage erfolgt chargenweise mit Schalen, die das Gut aufnehmen. Die Trockenleistung hatte sich als weitgehend unabhängig vom Schalentyp und von der Korngrößenverteilung des Salzeises erwiesen. Der Dekontaminationsfaktor wurde wie beim Verdampfer mit einem inaktiven Tracer zu etwa  $10^3$  ermittelt. Nach Abschluß dieser Voruntersuchungen wurde beschlossen, die Auswirkung verschiedener Heizprogramme auf die Trocknungszeit zu untersuchen. Deshalb wurde eine besondere Wägevorrichtung zur kontinuierlichen Messung der Sublimationsgeschwindigkeit gebaut.



### 3. Arbeiten während des Berichtszeitraumes

#### 3.1 Verdampfer

Bei Versuchen mit Salzlösung wurden im Feedstrom zunehmend Korrosionsteilchen festgestellt, die in den Aufgabeköpfen zur Verstopfung einzelner Kanäle führten und die Ausbildung eines einwandfreien Flüssigkeitsfilms verhinderten. Die Störungen konnten nur durch Spülvorgänge beseitigt werden. Es wurde deshalb beschlossen, alle Verdampferteile aus rostfreiem Stahl anzufertigen.

Da die Verdampferversuche, abgesehen von den Schwierigkeiten durch Korrosion, bereits zufriedenstellende Ergebnisse geliefert hatten, wurden die umfangreichen Umbauarbeiten bis auf weiteres zugunsten anderer Verfahrensschritte zurückgestellt.

#### 3.2 Einfrieren

Während des Berichtszeitraumes wurden die Einfrierverfahren mit Vorrang untersucht, um sie dem Entwicklungsstand der anderen Verfahrensschritte anzupassen. Dabei wurde neben der Vervollkommnung der diskontinuierlichen Verfahren - Plattenfroster - bzw. Sprengeisverfahren - an der Entwicklung von Sprüheis- und Softeisverfahren gearbeitet; als kontinuierliche Verfahren kommen sie, wie schon erwähnt, für größere Durchsätze infrage. Außerdem können sie ein besonders gleichmäßiges Produkt in Kugel- oder Zylinderform liefern, so daß sie sich sowohl für die Trocknung in Schalen als auch für die kontinuierliche Dünnschichtfördertrocknung besonders eignen (vgl. Abbildung 2).

### 3.2.1 Kälteversorgung

Bisher konnten für die jeweiligen Einfrierversuche die beiden zur Gefrier-trockenanlage bzw. zum Versuchsplattenfroster gehörenden Kühlsysteme mitbenutzt werden. Der vorgesehene gleichzeitige Betrieb mehrerer Einfrierverfahren sowie der Gefriertrocknungsanlage machte den Einsatz einer zusätzlichen Kälteanlage erforderlich.

Es wurde eine Kältemaschine gewählt, deren Kälteleistung mit 5700 kcal/h bei einer Verdampfungstemperatur von  $-35^{\circ}\text{C}$  für die geplanten Aufgaben ausreichend bemessen war. Sie wurde auf ein verfahrbares Gerüst montiert. Diese zentrale Kälteversorgung bot die Möglichkeit, nicht nur die verschiedenen Einfrieranlagen einzeln oder gleichzeitig zu betreiben, sondern auch eine Heißgasabtauung für den Plattenfroster bei gleichzeitigem Kältebetrieb der anderen Einfrieranlagen durchführen zu können. Ein vereinfachtes Leitungsschema zeigt Abbildung 3.

### 3.2.2 Sprüheisverfahren

Das Sprüheisverfahren wurde anfangs mit den bereits im vorigen Bericht beschriebenen Modellen II und III bei konzentrischer Luftführung untersucht. Es wurden Wege zur Beherrschung der Strömung im Einfrierraum aufgezeigt. Diese Versuche erfolgten mit Kunststoffteilchen verschiedener Abmessungen, deren spezifisches Gewicht bei dem von Salzeis lag. Es zeigte sich, daß im Modell II max. 43 % und im Modell III 36 % der eingebrachten Menge nach 5 sec. noch schwebten. Der Rest war entweder nach oben oder nach unten aus dem Reaktionsraum

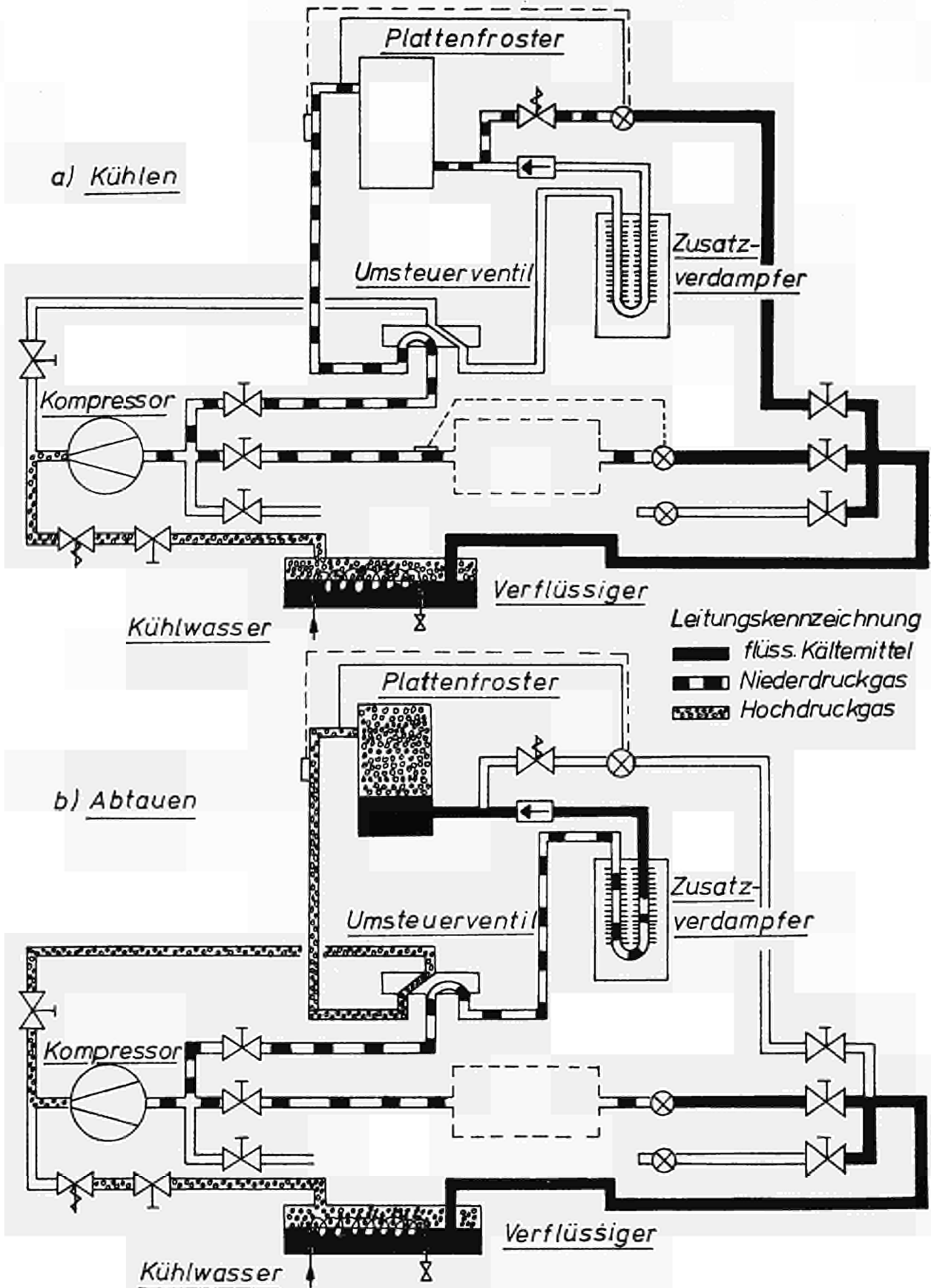


Abb. 3 Kältemittelschema der zentralen Kälteversorgung

herausgetragen worden. Diese Ergebnisse stellten gegenüber den ersten Erprobungen zwar einen Fortschritt in Richtung auf das gestellte Ziel dar, doch konnte die tatsächliche Eignung nur in Versuchen mit Flüssigkeit geklärt werden. Sie wurden zuerst mit dem Modell II durchgeführt, das bis zu diesem Zeitpunkt etwas bessere Ergebnisse geliefert hatte. Die Einstellung der Luftzufuhr erfolgte nach den besten Ergebnissen der Versuche mit Kunststoffgranulat. Die günstigsten Werte für Düsenstellung und Flüssigkeitsvordruck wurden in Versuchen mit reinem Wasser ermittelt. Dabei konnten max. 53 % der eingesetzten Menge als Produkt wieder aufgefangen werden. Bei den folgenden Versuchen mit Salzlösung verringerte sich diese Menge jedoch mit wachsender Salzkonzentration. Bereits bei 80 g/l Salzgehalt wurde nur noch 1 % der eingesetzten Menge wieder aufgefangen.

Da dieses Verfahren ohne Änderungen in der Konzeption keine besseren Ergebnisse erwarten ließ, wurde es schließlich zugunsten anderer Einfrierverfahren zurückgestellt.

### 3.2.3 Sprengeisverfahren

In den bisherigen Versuchen wurde das Sprengeisverfahren, bei dem eine bis zu 10 mm dicke Eisschicht an einem Metallfaltenbalg gebildet und anschließend durch Verformung des Balges abgesprengt wird, als prinzipiell geeignetes Einfrierverfahren erkannt. Deshalb wurde zur Erprobung dieses Verfahrens und der dafür benötigten Bauteile eine selbsttätig arbeitende Apparatur gebaut und betrieben. Abbildungen 4 und 5 zeigen den Aufbau dieser Anlage.

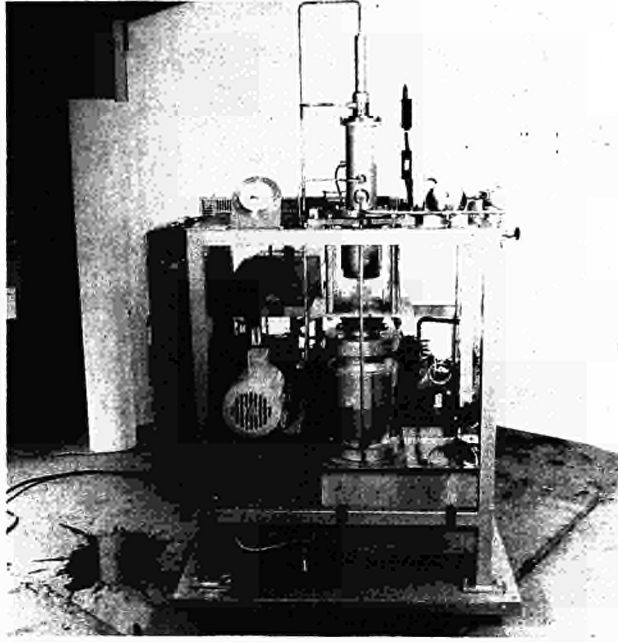


Abb. 4 Sprengeisapparatur - Bedienungsseite

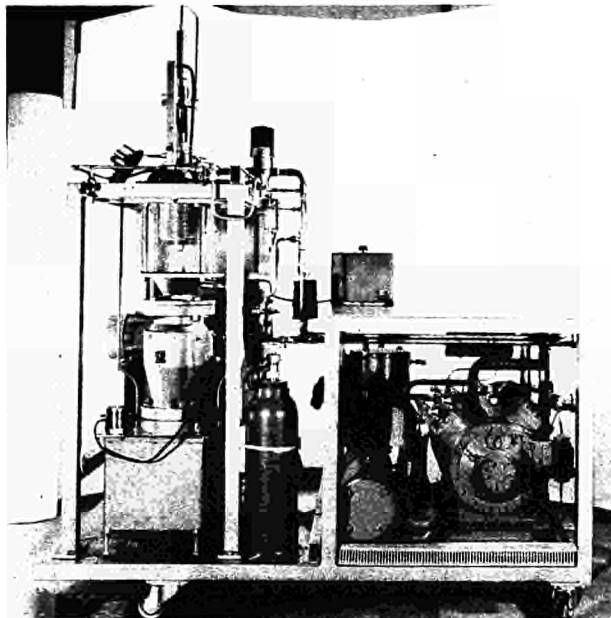


Abb. 5 Sprengeisapparatur - Seitenansicht

Abbildung 6 zeigt das Apparateschema der Sprengemaschine. Wichtigstes Bauteil der Apparatur ist der Metallfaltenbalg (122 mm Durchmesser, 170 mm Höhe, 0,3 mm Wandstärke). Der Balg kann durch eine an dem unteren Boden befestigte innenliegende Hubstange gedehnt oder zusammengepreßt werden. Die Durchführung der Hubstange durch den Deckel des Balges ist mit zwei doppelten Lippendichtungen nach außen abgedichtet. Zwischen diese Dichtungen wird als Sperrgas Kältemittel eingegeben, dessen Druck an einem Manometer kontrolliert werden kann. Der Kolben am oberen Ende der Hubstange kann beidseitig mit Drucköl von, je nach Einstellung des Drosselventils, 50 bis 100 atü beaufschlagt werden, was einer Kraft von maximal 1200 kp entspricht. Die Umsteuerung des Ölkreislaufes geschieht durch ein Magnetventil. Die Außenwand des Anfrieres bildet ein Zylinder aus Plexiglas, der es ermöglicht, den Anfriervorgang zu beobachten. Nach unten kann der Anfrieres durch ein preßluftgesteuertes Schlauchventil (NW 100) verschlossen werden, dessen Öffnung über dem Feedbehälter liegt. Die Feedlösung wird durch eine Pumpe in den Anfrieres bis in Höhe eines Überlaufs gefördert. Zur Kühlung des Faltenbalges beim Anfrieren wird aus einem Verteilerring flüssiges Kältemittel aus dem zentralen Kälteaggregat gleichmäßig gegen die Innenseiten des Balges gespritzt. Es verdampft dort und kühlt dabei den Balg. Die Schaltung des Schlauchventils, der Wasserpumpe, der Ventile des Kältemittelkreislaufes und des Magnetventils der Ölhydraulik erfolgt über einige Einzelrelais und ein Zeitschaltwerk mit drei Programmscheiben. Die Umlaufzeiten des Zeitschaltwerkes können durch Änderung der Übersetzung seines Getriebes stufenweise variiert werden. Folgende Einstellungen sind möglich: 6; 7,5; 9; 11,8; 15 min.

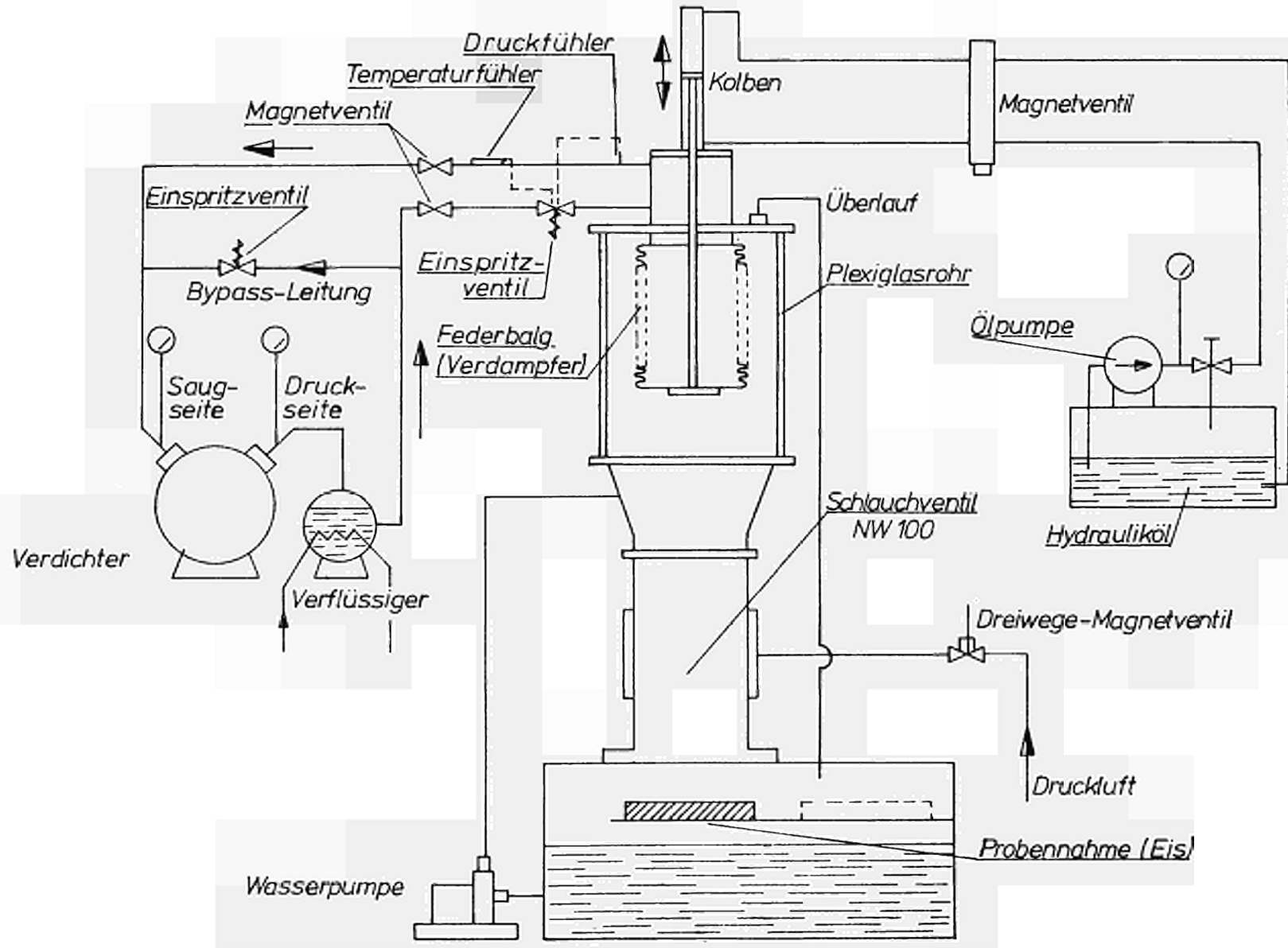


Abb. 6 Sprengeisapparatur - Schema

Um eine Verunreinigung des Kältekreislaufes mit Luft oder Wasser bei einem Balgbruch zu verhindern, ist an den Balginnenraum ein Druckwächter angeschlossen. Er kontrolliert den Kältemitteldruck während des Absprengens, der bei normalem Betrieb unter 400 Torr liegt. Bei Zusammenbruch des Vakuums im Leckfall schaltet er die Kältemaschine und die Hilfsaggregate über das Hauptschütz ab. Die Gesamthubzahl kann an einem Zählwerk abgelesen werden. Einen Arbeitstakt der Apparatur zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1 Schema eines Arbeitstaktes

	Feed- pumpe	Hubstange	Schlauch- ventil	Kältemittelventil	
				Einspr.	Absaugung
Grund- stellung	aus	oben	auf	zu	auf
Füllen	ein	oben	zu	zu	auf
Anfrieren	aus	oben	zu	auf	auf
Wasser- ablauf	aus	oben	auf	auf	auf
Nach- frieren	aus	oben	auf	auf	auf
Absaugen	aus	oben	auf	zu	auf
Abspren- gen	aus	oben unten	auf	zu	zu
Grund- stellung			wie oben		

Kältemaschine und Hydraulikpumpe laufen unabhängig von dieser Schaltung ständig.



Nach Fertigstellung der Anlage wurden Funktionsversuche unternommen. Wie bei den Versuchen an der alten Apparatur konnte Verdampferkonzentrat bis zu Salzgehalten von 200 g/l eingefroren und - bei entsprechend stärkerem Hydraulikdruck - abgesprengt werden. Weitere Versuche dienten dazu, die beste Einstellung der Apparatur zu finden.

Die Zahl der Hubbewegungen, die der Balg pro Arbeitstakt ausführte, sollte aus Gründen der Lebensdauer so niedrig wie möglich gehalten werden. Sie wurde also so eingestellt, daß gerade noch ein vollständiges Absprengen des Eises erzielt wurde. Die Hubzahl pro Arbeitstakt nahm mit der Salzkonzentration und mit der Dicke des angefrorenen Eises zu.

Die Taktzeit, d.h. die Durchlaufzeit des Programmes, konnte ebenfalls variiert werden. Untersucht wurde der Einfluß dieser Veränderungen auf zwei Größen.

Einmal war natürlich der Durchsatz pro Zeit ( $D_t$ ) wichtig. Er nahm mit längeren Taktzeiten ab (Abb. 7).

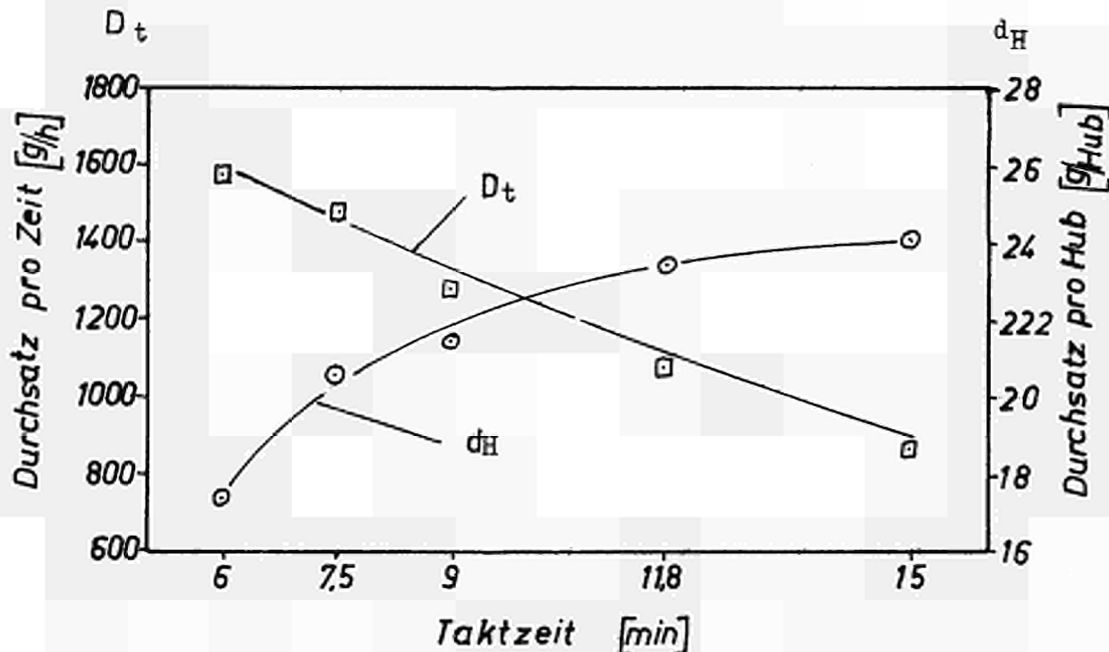


Abb. 7 Versuche mit der Sprengeisapparatur bei konstanter Salzkonzentration (200 g  $\text{NaNO}_3$ /l)

Zum anderen interessierte auch die während der - beschränkten - Lebensdauer des Balges insgesamt erzeugte Eismenge. Da die Lebensdauer eines solchen Bauteiles von der Lastwechselzahl abhängt, die hier im Mittel - bei gleichen thermischen und mechanischen Belastungen - gleich der Gesamthubzahl ist, wurde die pro Hub erzeugte Eismenge ( $d_H$ ) als Vergleichswert verwendet. Für 200 g/l Salzgehalt sind diese Werte ebenfalls in Abb. 7 dargestellt. Sie nehmen mit längeren Taktzeiten zu.

Es mußte also zwischen maximalem zeitlichen Durchsatz und maximaler pro Hub erzeugter Eismenge ein Optimum gefunden werden. Wo dieses Optimum jeweils liegt, hängt von den Gewichten ab, die man beiden Zielen gibt.

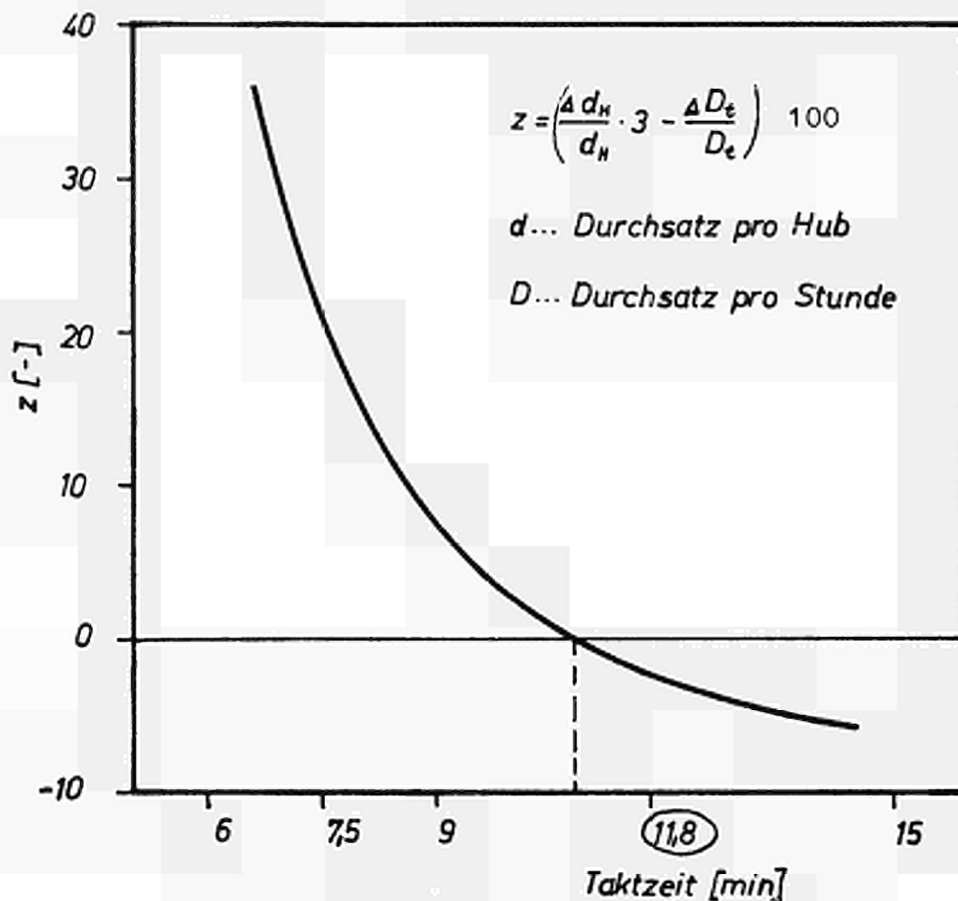


Abb. 8 Optimierung der Einstellung der Sprengeisapparatur

Bei den beschriebenen Versuchen wurde die prozentuale Zunahme des Durchsatzes pro Hub mit dem Faktor 3 versehen und dieser Wert mit der ebenfalls in Prozent ausgedrückten Abnahme der Durchsätze pro Stunde verglichen (Abb. 8)

Als "Optimum" wurde die Taktzeit betrachtet, die dem Punkt am nächsten lag, an dem sich beide Werte gerade ausgleichen. Bei der Konzentration 200 g/l ergab sich 11,8 min als günstigste Taktzeit. Entsprechend wurde bei den Versuchen mit verschiedenen anderen Salzkonzentrationen verfahren. Tabelle 2 zeigt die entsprechenden Einstellungen und die damit erzielbaren Durchsätze.

Tabelle 2 Versuche mit der Sprengeisapparatur bei verschiedenen  $\text{NaNO}_3$ -Konzentrationen

Salzkonzentration	$\text{gNaNO}_3/\text{l}$	25	50	75	100	150	200
Optimale Taktzeit	min	4	4	6	7,5	9	11,8
Anfrierzeit	min	2	2,5	3	3,75	4,5	5,6
Nachfrierzeit	min	1	1,5	2	2,75	3,5	4,6
Notwendige Hubzahl pro Takt	-	5	6	7	8	9	9
Eisdurchsatz	g/h	3000	2550	2120	1800	1330	1075
Salzdurchsatz	g/h	73,2	121,5	148	163,5	174	179

Den Kurvenverlauf der verarbeitbaren Salzmengen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration im Verdampferkonzentrat bei optimaler Arbeitstakteinstellung zeigt Abbildung 9.

Eine weitere Versuchsreihe galt dem Ausmaß der Konzentrationsänderung der Lösung beim Anfrieren. Abbildung 10

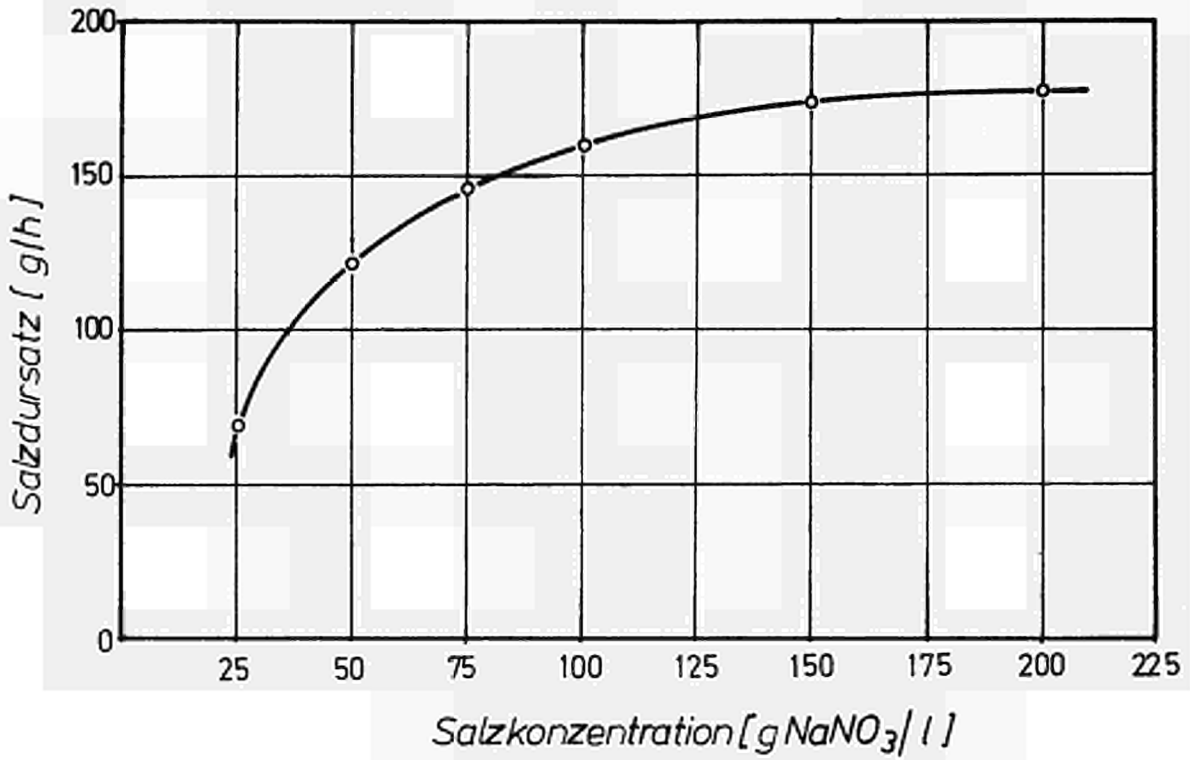


Abb. 9 Salzdurchsätze bei optimaler Einstellung der Sprengeisapparatur

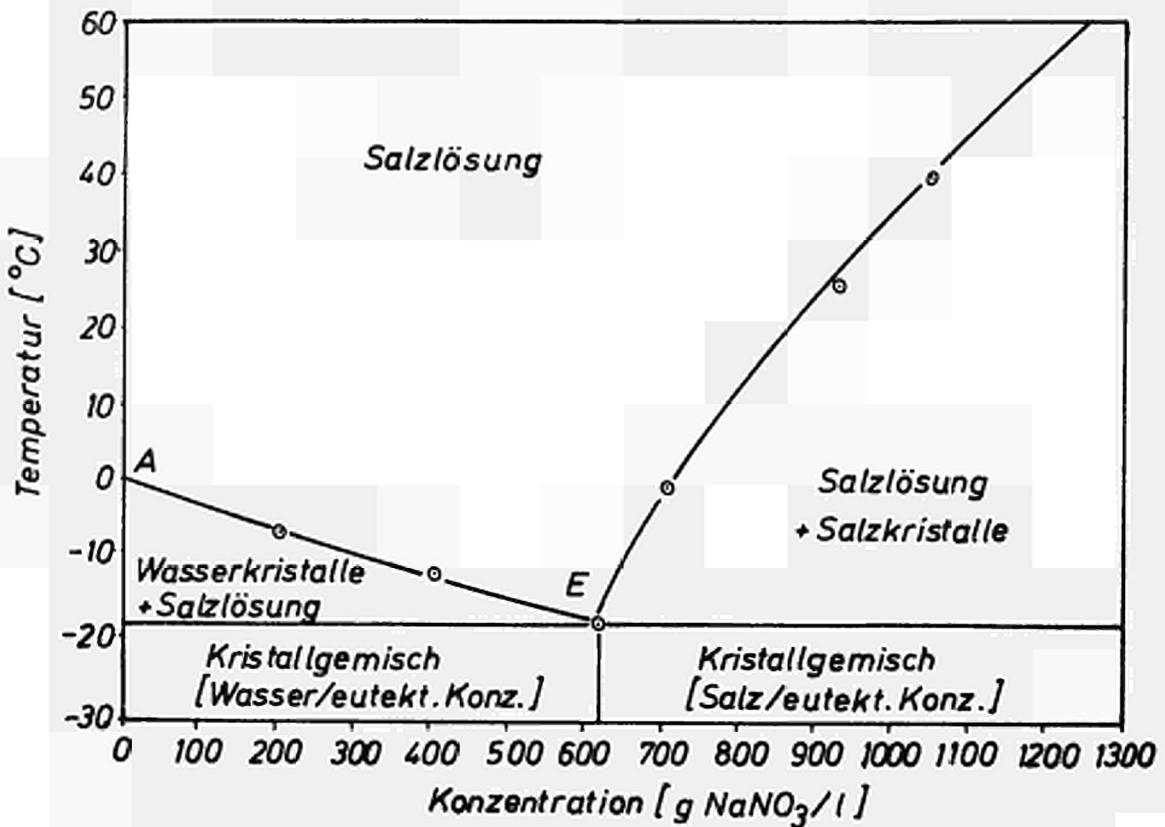


Abb. 10 Zustandsdiagramm für das System H<sub>2</sub>O-NaNO<sub>3</sub> (Ausschnitt)

zeigt einen Ausschnitt des Zustandsdiagramms des Systems  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaNO}_3$  für konstanten Druck.

Bei Abkühlung einer Lösung mit einer Konzentration, die kleiner ist als die des Eutektikums (478 g/l), friert zuerst Wasser aus, während sich die Konzentration der Restlösung entsprechend dem Gibbs schen Phasengesetz entlang der Linie A-E in Richtung E ändert. Da beim Sprengeisverfahren nur ein Teil der im Einfrierraum vorhandenen Lösung ausgefroren wird, war bei den zu untersuchenden Konzentrationen bis zu 200 g/l auf jeden Fall mit einem abgereicherten Eis zu rechnen. Im Grenzfall, bei genügend langsamer Abkühlung und gutem Stoffaustausch in der Lösung, war reines Wassereis zu erwarten. Ein solches Ergebnis hätte das Sprengeisverfahren unbrauchbar gemacht, da das Eis und nicht die Restlösung weiterverarbeitet wird.

Die Auslegung der Apparatur erlaubte jedoch bei Temperaturen des verdampfenden Kältemittels bis hinab zu  $-60^\circ\text{C}$  eine starke Unterkühlung der Balgwand und damit der angrenzenden Flüssigkeitsschicht. Erwartungsgemäß wurden deshalb nur geringe Abreicherungen festgestellt. Diese Konzentrationsmessungen wurden über die Dichte vorgenommen und hatten einen mittleren Meßfehler von  $\pm 2\%$ . Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Konzentrationen der Feedlösung.

Die Werte für die Abweichung der Salzkonzentration im Eis bezogen auf die Konzentration im Feed streuen. Eine Abhängigkeit von der Feedkonzentration konnte nicht festgestellt werden. Der höchste ermittelte Wert ist 4,1 %. Dieser Wert ist nach unserer Auffassung so niedrig, daß der Einfluß der Abreicherung auf den Betrieb der Sprengeisapparatur vernachlässigt werden kann.

Entsprechend den theoretischen Überlegungen ergaben dagegen langsames Anfrieren oder starke Durchwirbelung der Lösung beim Anfrieren Abreicherungen bis zu 20 %.

Tabelle 3 Abreicherung des Sprengnisses

Dichte (g/cm <sup>3</sup> )		Konzentration (gNaNO <sub>3</sub> /l)		Abreicherung(%)
Feed	Eis	Feed	Eis	
1,0150	1,0148	25,3	24,9	1,6
1,0149	1,0147	25,2	24,7	2,1
1,0155	1,0153	26,0	25,6	1,5
1,0328	1,0321	52,4	51,4	1,9
1,0319	1,0308	50,5	49,4	2,2
1,0310	1,0307	49,9	49,3	1,2
1,0477	1,0461	75,4	72,9	3,3
1,0474	1,0463	75,0	73,3	2,3
1,0480	1,0465	75,9	73,5	2,4
1,0628	1,0618	99,3	97,7	1,6
1,0648	1,0622	102,5	98,4	4,1
1,0639	1,0628	101,1	99,3	1,8
1,0944	1,0934	149,7	148,1	2,4
1,0874	1,0864	138,6	136,9	1,2
1,0947	1,0926	150,2	146,9	2,2
1,1264	1,1247	201,6	199,0	1,3
1,1242	1,1204	198,1	191,8	3,1
1,1249	1,1230	199,2	196,2	1,5

Anschließend an diese grundlegenden Versuche wurden Dauerversuche gefahren, um die Standzeiten einzelner Bauteile, vor allem jedoch des Faltenbalges, bestimmen zu können. Bei diesen längeren, ununterbrochenen Betriebszeiten zeigte sich, daß an einigen Teilen des Balges angefrorenes Eis nicht abgesprengt werden kann. Es wuchs dort zu Dicken an, die den Betrieb behinderten.

Typisch für diesen Vorgang waren die folgenden zwei Stellen:

- a) das untere Balgende an der starren Endscheibe.  
Ein Teil des unerwünschten Eises konnte durch Absprengstifte entfernt werden. Es zeigte sich allerdings, daß ihre Wirksamkeit wegen der großen Zähigkeit des Salzeises auf die unmittelbare Umgebung des Eingriffs begrenzt blieb. Andererseits konnte die Zahl der Absprengstifte nicht beliebig erhöht werden, da sie Eis im Anfriererraum zurückbehalten und so den Durchsatz verringern. Aufgrund der Versuche mit verschiedenen Einbauten erwiesen sich drei Absprengstifte als günstigste Lösung.
  
- b) das obere Balgende und der obere Abschluß des Anfriererraumes.  
Eisreste, die beim letzten Absprengvorgang im Anfriererraum verblieben waren, wurden beim erneuten Füllen nach oben getragen und froren dort unregelmäßig fest. Das führte zu Verstopfungen des Überlaufs.

Es stellte sich in Versuchen heraus, daß die Erhöhung der Feedtemperatur die einfachste Lösung der Anfrierprobleme darstellt. Ursprünglich sank die Feedtemperatur nach einer Anlaufzeit von 1 bis 2 Stunden wegen der Kühlung durch den Rücklauf auf etwa  $0^{\circ}\text{C}$  ab. In den Feedbehälter wurde deshalb eine elektrische Beheizung mit Thermostat eingebaut. Versuche zeigten, daß etwa  $+10^{\circ}\text{C}$  die niedrigste Temperatur ist, bei der die Feedflüssigkeit Sprengeisreste noch vollständig auftaut und die Eiswülste soweit beseitigt, daß der Betrieb störungsfrei verläuft. Die Verminderung des Durchsatzes durch die Erhöhung der Feedtemperatur war kleiner als 10 % und wurde zugunsten geringerer Betriebsstörungen in Kauf genommen.

Eine Unterbrechung des Dauerbetriebes ergab sich durch den Ausfall der Kältemaschine. Sie ist zur Kühlung auf Zufuhr von Kältemitteldampf angewiesen und überhitzte sich bei dem intermittierenden Betrieb der Sprengemaschine, so daß Wicklungen des Antriebsmotors durchbrannten. Um einen erneuten Ausfall der Kältemaschine zu vermeiden, wurde ein Schalter zur Öltemperaturüberwachung angeschlossen und eine dauernde Kältemittelzufuhr durch einen Bypass sichergestellt. Bis zum Ende des Berichtsjahres wurde eine Hubzahl von 39 000 ohne Balgbruch erreicht. Eine Kontamination äußerer Apparateteile trat, abgesehen von einem geringfügigen Leck nach einem Sprung des Plexiglaszylinders um den Anfrierraum, nicht auf.

#### 3.2.4 Plattenfrosterverfahren

Zur weiteren Erprobung des Plattenfrosterverfahrens wurde auf der Basis des im vorigen Bericht vorgeschlagenen Entwurfs eine Anlage gebaut bzw. zusammengestellt. Abbildung 11 zeigt eine Ansicht der Apparatur und Abbildung 12 das zugehörige Schema.

Über einer Gefriertruhe mit 500 l Inhalt sind senkrecht Wärmetauscherplatten mit einem Abstand von 20 mm zueinander in einem Gerüst angeordnet. Die Wärmetauscherplatten - flache kastenförmige Hohlräume in den Abmessungen 180 x 500 x 25 mm mit Einbauten zur Führung der Kältemittelströmung - bilden beim Kühlen die Verdampfer des Kältemittelkreislaufes. Darunter hat die Abdeckung der Kühltruhe eine Öffnung, durch welche die fertige Eisplatte nach dem Antauen in die Kühltruhe rutscht. An dieser Stelle ist eine Mühle angeordnet, mit der die Eisplatte gemahlen wird. Die weiteren Arbeitsgänge wie Sie-



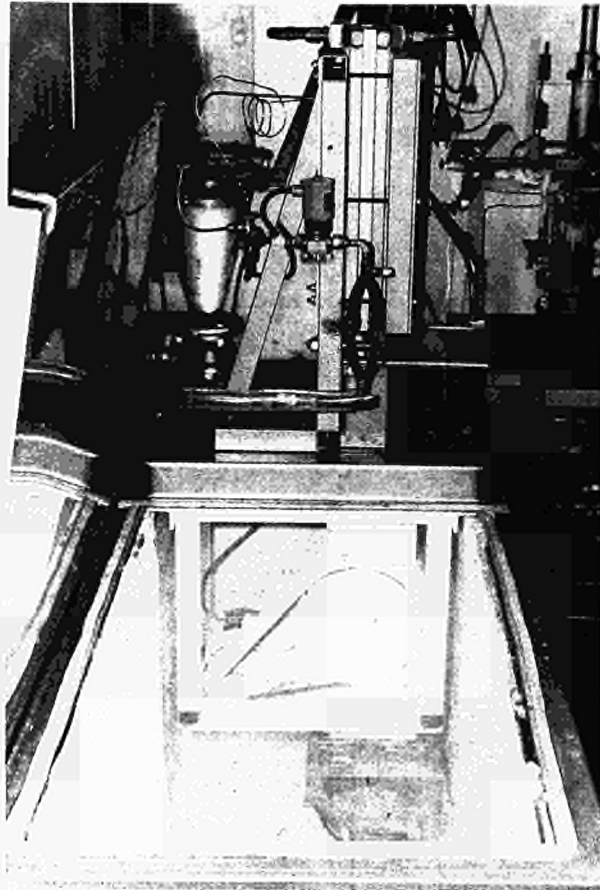


Abb. 11 Plattenfroster mit Mühle und Kühltruhe

ben und Abfüllen der gewünschten Fraktion in vorgekühlte Rippenschalen werden ebenfalls in der Truhe vorgenommen.

Der Ablauf dieses Verfahrens war in Hinblick auf eine Automatisierbarkeit des Prozesses folgendermaßen geplant:

- a) Vorkühlen der Wärmetauscherplatten,
- b) Verschließen der unteren Spaltöffnung,
- c) Eingießen der konzentrierten Salzlösung (ca. 1100 ccm),
- d) Frieren der Salzlösung zu einer Salzeisplatte,

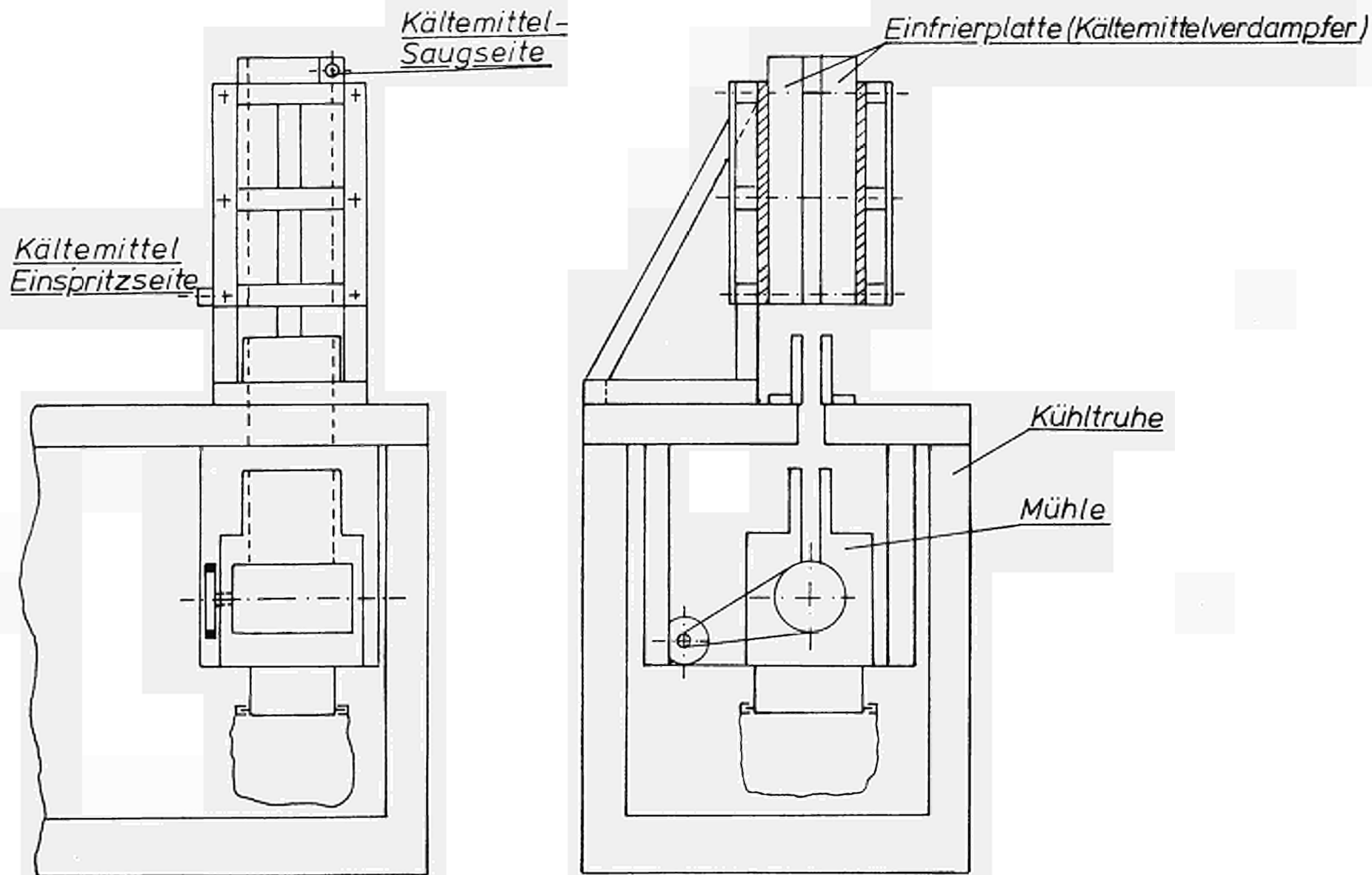


Abb. 12 Schema des Plattenfrosters

- e) Antauen der Grenzschicht der Salzeisplatte,
- f) Herunterrutschen der Platte bis auf einen Anschlag, so daß sich die oberen 50 mm der Platte noch im Bereich des Kühlspaltes befinden,
- g) Anfrieren des zurückgebliebenen Plattenteils, der damit den Verschluß nach Ziffer b) des Verfahrensablaufs darstellt,
- h) Abtrennen des nach unten herausragenden Plattenteils auf eine dem unter f) genannten Anschlag entsprechende Länge mit Hilfe eines elektrisch beheizten Messers,
- i) Einfüllen weiterer Salzlösung,
- k) Einfrieren zu einer neuen Salzeisplatte,
- l) Weiterer Verfahrensablauf gemäß den vorgenannten Ziffern e) bis k).

In den Versuchen mit der Plattenfrosterapparatur wurden zwei Ziele verfolgt:

- Verringerung der beim Abtauen entstehenden Flüssigkeitsmenge
- Vergrößerung des Durchsatzes.

Der Abtauflüssigkeit wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da sie zur Ursache von Störungen wurde. Sie blockierte z.B. die ursprünglich direkt unter der Einfriervorrichtung platzierte Mühle durch Anfrieren am Rotor. Auch an anderen Stellen - so im Aufgabeschacht - führte sie zu unerwünschter Eisbildung und damit schließlich zum Verstopfen.

Die Verringerung der Abtauflüssigkeitsmenge konnte durch folgende Maßnahmen erreicht werden:

- a) Gleichmäßiger Wärmeübergang beim Abtauen, wodurch gleichzeitig auch für das Einfrieren günstige Voraussetzungen geschaffen werden, da das Kältemittel sowohl beim Kühlen als auch beim Abtauen durch dieselben Wärmetauscherplatten strömt;
- b) Ausbildung des Abtrennmessers, so daß die Wärmezufuhr auf die Schnittfuge beschränkt bleibt;
- c) Möglichst tiefe Nachfriertemperatur und damit niedrige Temperaturen beim und nach dem Abtauen.

Maßnahme a) wurde durch Änderung der Einbauten in den Wärmetauscherplatten und Vergrößerung der Rohrleitungsquerschnitte erreicht.

Maßnahme b) führte trotz Erprobung verschiedener Trennmesser zu keinem befriedigenden Ergebnis. Für die Versuche wurde deshalb die untere Öffnung des Einfrierraumes mit einer Platte verschlossen.

Maßnahme c) war - bei vorgegebener Kälteleistung der Anlage - wegen der asymptotischen Annäherung der Eistemperatur an die Grenztemperatur (ca.  $-58^{\circ}\text{C}$ ) nur durch erheblich längere Nachfrierzeiten zu erreichen. Dem entgegen stand die zweite Forderung nach Vergrößerung des Durchsatzes. Zur Lösung des Problems wurden Versuche unternommen, bei denen jeweils die Vorkühltemperatur der Kühlflächen ( $-45^{\circ}\text{C}$ ), Einfülltemperatur ( $+15^{\circ}\text{C}$ ) und Konzentration der Lösung, sowie natürlich die Kälteleistung der Anlage konstant waren. Variiert wurde nur die Nachfrierzeit, also die Nachfriertemperatur, von der aus das Abtauen vorgenommen wurde. Gemessen wurde die Temperatur im Inneren der Platte und die Menge der beim Abtauen entstehenden Flüssigkeit.

Einen für diese Messungen typischen Temperaturverlauf zeigt Abbildung 13.

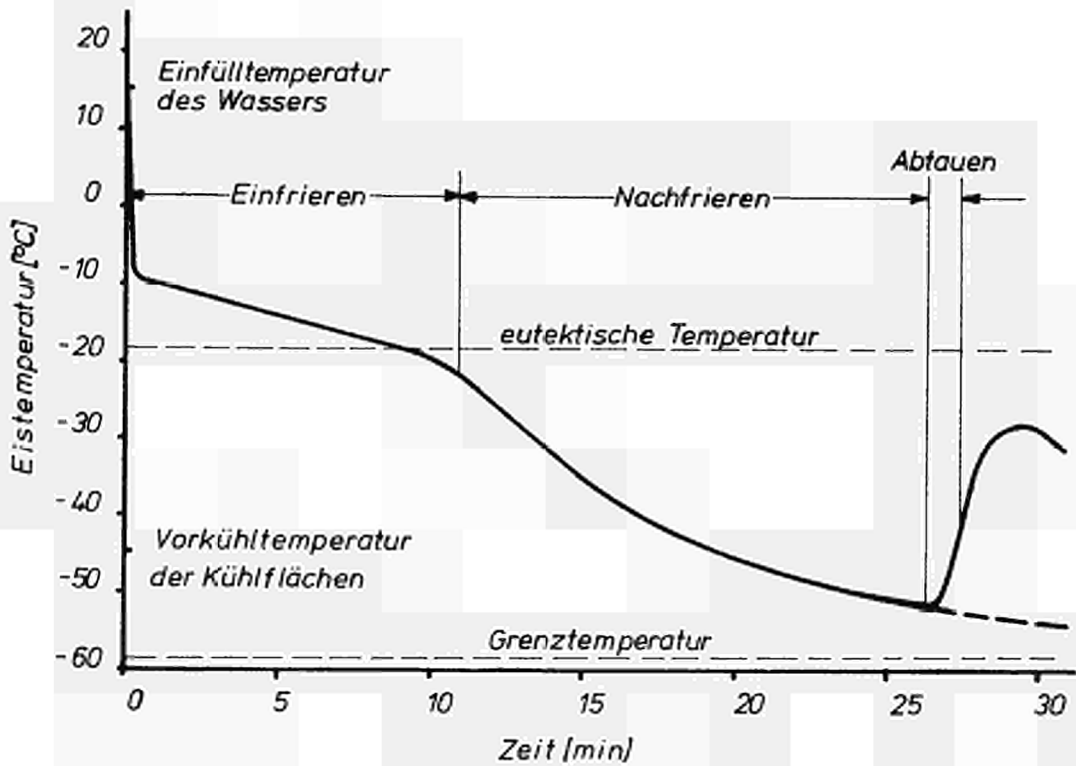


Abb. 13 Temperaturverlauf im Inneren einer Eisplatte

Die Ergebnisse der Messungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Das Eis muß auf mindestens  $-35^{\circ}\text{C}$  gefroren sein, damit nach dem anschließenden Abtauen die mittlere Temperatur noch unter der eutektischen Temperatur von  $-18,5^{\circ}\text{C}$  liegt.
- Bei Herabsetzung der Nachfrieretemperatur von  $-35^{\circ}\text{C}$  auf  $-45^{\circ}\text{C}$  nimmt die Abtauflüssigkeit um etwa 12 % ab, dagegen die Einfrierzeit um ca. 30 % zu.

Bei tieferen Nachfrieremperaturen fällt die Verringerung der Flüssigkeitsmenge gegenüber der beträchtlichen Verlängerung der Einfrierzeit nicht mehr ins Gewicht.

Für die weiteren Versuche wurde deshalb  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  als günstigste Nachfrieretemperatur festgelegt. Die Temperatur der Eisplatte nach dem Abtauen betrug dann etwa  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Die unter diesen Bedingungen ermittelten Salzdurchsätze zeigt Abbildung 14.

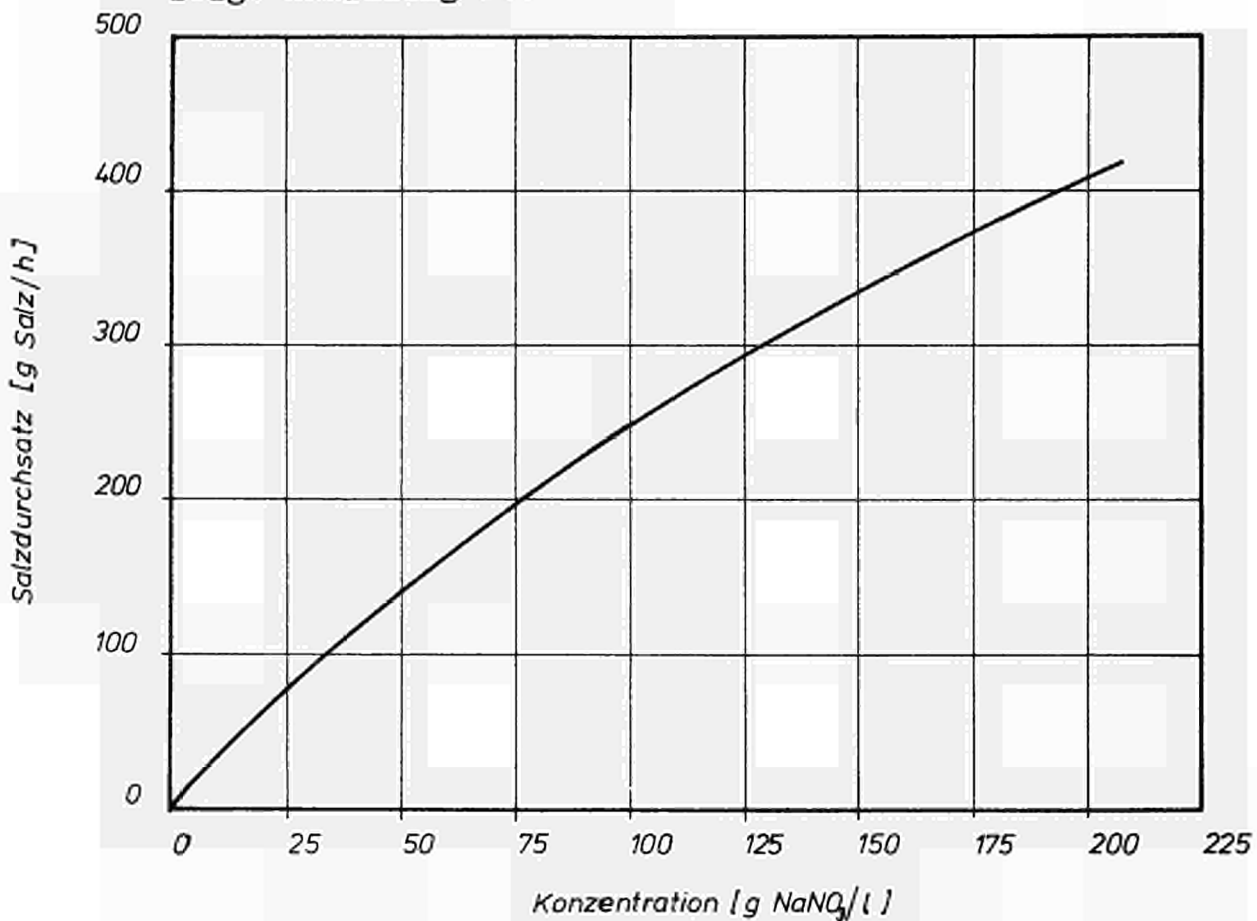


Abb. 14 Salzdurchsätze beim Plattenfroster

Anschließend an die Versuche zur Herstellung einer Eisplatte wurde die Wirksamkeit der Mühle und die Beschaffenheit des von ihr erzeugten Granulates untersucht. Diese Arbeiten (Zerkleinern, Sieben, Abfüllen usw.) werden

bei etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, damit das Eis nicht auf-taut. Dadurch wurde ein gekühlter Raum erforderlich. Ge-wählt wurde eine Kühltruhe, die Platz für die benötigten Geräte bot, allerdings zum Arbeiten geöffnet werden muß-te. Die Erwärmung durch die Umgebungsluft konnte durch eine zusätzliche Kühlung mit Kohlendäuseis ausgeglichen werden.

Die Nachteile in der Bedienung wurden gegenüber dem Ar-beiten in einem Kühlraum in Kauf genommen, da Versuche mit radioaktiven Tracern vorgesehen waren und eine Kon-tamination des vorhandenen Kühlraumes nicht zulässig war. Die Eisplatten wurden in einer Kammbrechermühle zerklei-nernt. Bei verschiedenen Konzentrationen des Eises wurden an der Mühle der Abstand zwischen Zähnen und Schlagleiste und die Drehzahl des Rotors variiert. Für verschiedene Einstellungen wurde die Korngrößenverteilung bestimmt.

Das Ziel war, eine möglichst geringe Menge des für die Gefriertrocknung unerwünschten Feinanteils zu erzeugen (vgl. Kap. Gefriertrocknung). Zur Untersuchung der Korn-verteilung des gemahlten Eises diente eine Prüfsiebma-schine, die ebenfalls in der Kühltruhe aufgestellt wurde. So wurde gegenüber einer Handsiebung die Gefahr des Auf-tauens des Eises vermindert und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sichergestellt. Die Eismenge für einen Siebvorgang (Dauer ca. 1 Minute) betrug 100 g. Die ein-zelnen Fraktionen wurden außerhalb der Kühltruhe mit einer Laborwaage gewogen.

Abbildung 15 zeigt einige Kornverteilungen als Mittel-werte verschiedener Einzelmessungen für die in Hinblick auf das Feinkorn optimale Mühleneinstellung.

Die größten Stücke hatten Abmessungen von etwa  $20 \times 20 \times 5$  mm; der größte Teil der Körner kann als "Spitzkorn" charakterisiert werden.

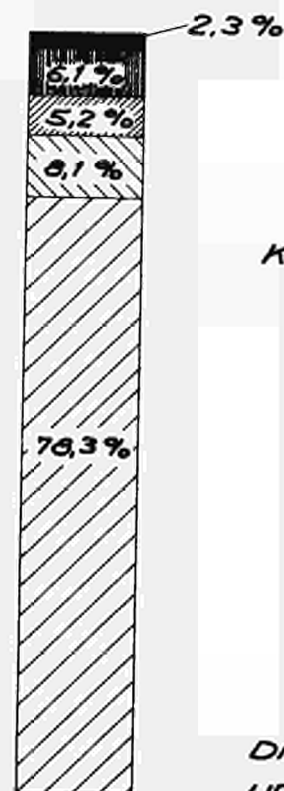
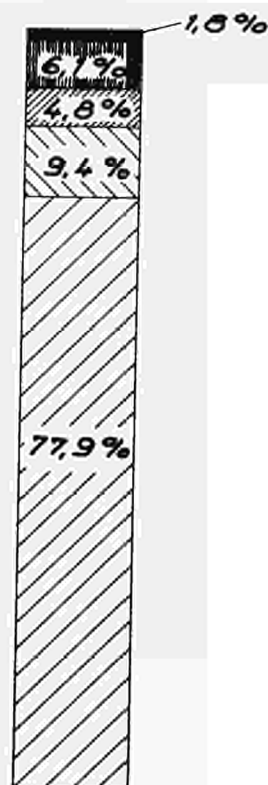
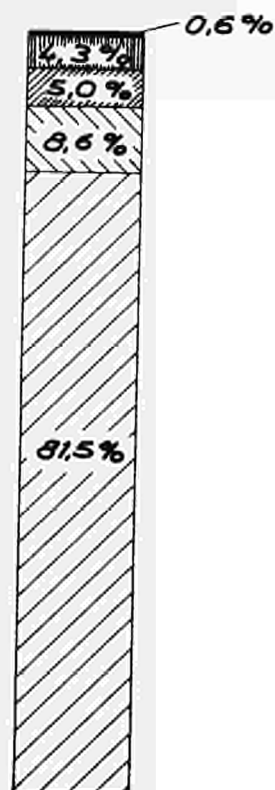
Wassereis

50 g/l

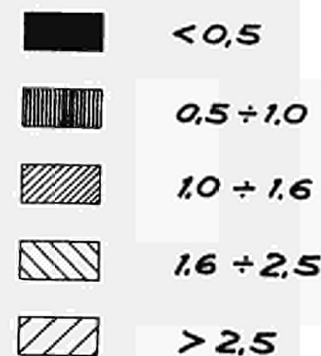
100 g/l

200 g/l

Salzkonzentration



Kornklassen [mm]



Die Fraktion >2,5 mm umfaßt vorwiegend Stücke von 10-20 mm Länge und 5-10 mm Stärke.

Abb. 15 Ergebnisse der Mahlversuche mit Platteneis



Der Anteil der Fraktion kleiner 1 mm, die vor der Gefrier-trocknung unbedingt abgetrennt werden muß, da sie die Dampfwege verstopft und leicht ausgeblasen wird, liegt bei allen Konzentrationen unter 10 % der Einsatzmenge.

### 3.2.5 Softeisverfahren

Dieses Einfrierverfahren basiert auf einem Zwischenprodukt, das man erhält, wenn die Ausgangslösung nur zum Teil eingefroren wird und während des Einfriervorganges, z.B. durch mechanische Vorrichtungen, die Bildung großer Eiskristalle verhindert wird. Bei Temperaturen, die im allgemeinen zwischen  $-10^{\circ}$  und  $-15^{\circ}\text{C}$  liegen hat man dann ein Gemisch aus Eis und Lösung. Bei Verwendung geeigneter Ausgangsstoffe entsteht so das aus der Lebensmittelerzeugung bekannte Softeis. Für das vorliegende Problem interessierten die beiden Tatsachen:

- daß die Softeismasse leicht formbar und pumpfähig ist und dadurch die Herstellung von Stückchen in für den weiteren Prozess geeigneter Form und Größe erleichtert wird und
- daß bereits der größte Teil gefroren ist.

Für Versuche stand eine handelsübliche Maschine zur Verfügung, deren Aufbau und Funktion bereits früher beschrieben wurde. Sie ergab mit organischen Lösungen (Milch, Kaffeelösung) den gewünschten Softeislösungsbrei. Aus einer  $\text{NaNO}_3$ -Lösung entstand dagegen ein Produkt, das je nach Temperatur entweder halbflüssig war und sich leicht in Flüssigkeit und Eis trennte oder Eisklumpen bildet und an den Oberflächen des Behälters oder des Förderorgans festfriert.

Basierend auf früheren Versuchen wurden zur Verbesserung der Ergebnisse Zuschlagsstoffe eingesetzt. Angestrebt wurde eine Verdickungswirkung und die gute Bindung der Eiskristalle in der Restlösung. Da ohne Untermischung von Luft mit keinem

Zusatzmittel eine wesentliche Verbesserung der Eisbeschaffenheit erzielt werden konnte, war zusätzlich eine gute Bindung der Luftbläschen anzustreben.

Nach Vorversuchen ausgewählt und untersucht wurden:

- Stärke
- Zellulose
- handelsüblicher Zellulosekleister
- Natriumalginat

Neben den primären Auswirkungen der Binde- und Verdickungseigenschaften auf das Softeisprodukt wurde die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, die Beständigkeit gegen Elektrolyte hoher Konzentration sowie die Auswirkung auf das Trockenprodukt untersucht. Es ergab sich, daß die Zellulosearten die günstigsten Eigenschaften haben. Sie werden mit unterschiedlicher Viskosität gehandelt und sind damit an die jeweilige Zusammensetzung der zu verarbeitenden Lösung anpaßbar.

Von den untersuchten Zellulosearten war Hydroxyäthylzellulose besonders geeignet. Sie löst sich in Wasser jeder Temperatur, besitzt eine gute Beständigkeit gegenüber Elektrolyten von der infrage kommenden Konzentration (d.h. sie flockt nicht aus), ist wenig anfällig gegenüber Mikroorganismen und liefert Softeis, welches sich am ehesten in der gewünschten Weise weiterverarbeiten läßt. Die unter 1 % liegenden einzusetzenden Mengen wirken sich bei einem Preis von ca. 13,-- DM/kg wenig auf die Betriebskosten aus und vergrößern außerdem die aufzubewahrende Wastemenge nicht wesentlich.

Das Herstellen ca. 3 mm dicker Softeisstränge mit direkt an der Austragsvorrichtung der Softeismaschine angebrachten Düsen bereitete keine Schwierigkeiten.

Zum Aufteilen der Softeisstränge in kurze Stückchen wurde deshalb eine Apparatur gebaut, die in Abbildung 16 dargestellt ist. Sie besteht aus einem Vorratsbehälter mit einer Lochscheibe als Boden und einem Kolben zum Komprimieren der Masse. Unter der Lochscheibe wurde eine zweite mit der gleichen Lochteilung angebracht, die über eine am Umfang angreifende Hubstange durch einen Hubmagneten verdreht werden kann. In einer Stellung erlauben die Düsen dem Softeis freien Durchgang. In der anderen sind die Bohrungen der oberen Platte versperrt, die Öffnungen der beweglichen Platte werden durch Kanäle an der Unterseite der oberen Platte mit Druckluft beaufschlagt. In Stellung 1 wird das Eis durch die Öffnungen der Düsen gedrückt und damit in dünne Stränge zerlegt. In Stellung 2 werden die Stränge abgeschert und mit Druckluft ausgeblasen.

Auch mit dieser Apparatur gelang es, ca. 3 mm dicke Softeisstränge herzustellen. Für die Austrittsgeschwindigkeit des Softeises aus den Düsen wurde mit Rücksicht auf den folgenden Abschervorgang ein möglichst niedriger Wert angestrebt. Es ergab sich jedoch, daß die normale Austrittsgeschwindigkeit (etwa 4 m/sec.) nur auf etwa 2,5 m/sec. verringert werden konnte. Bei Versuchen, die Geschwindigkeit weiter zu verringern, führte die zunehmende Innenreibung der Softeismasse zur Verstopfung der Düsen. Eine anschließende Steigerung des Auspreßdruckes verschlechterte die Konsistenz des Softeises durch Ausscheidung der Luft und des ungefrorenen Anteils.

Mit der verwendeten Apparatur wurden die Stücke ca. 50 mm lang. Angestrebt wurden jedoch - mit Rücksicht auf die Zeit zum Aushärten - Stücke, die etwa genauso lang wie dick sind. Legt man eine Austrittsgeschwindig-

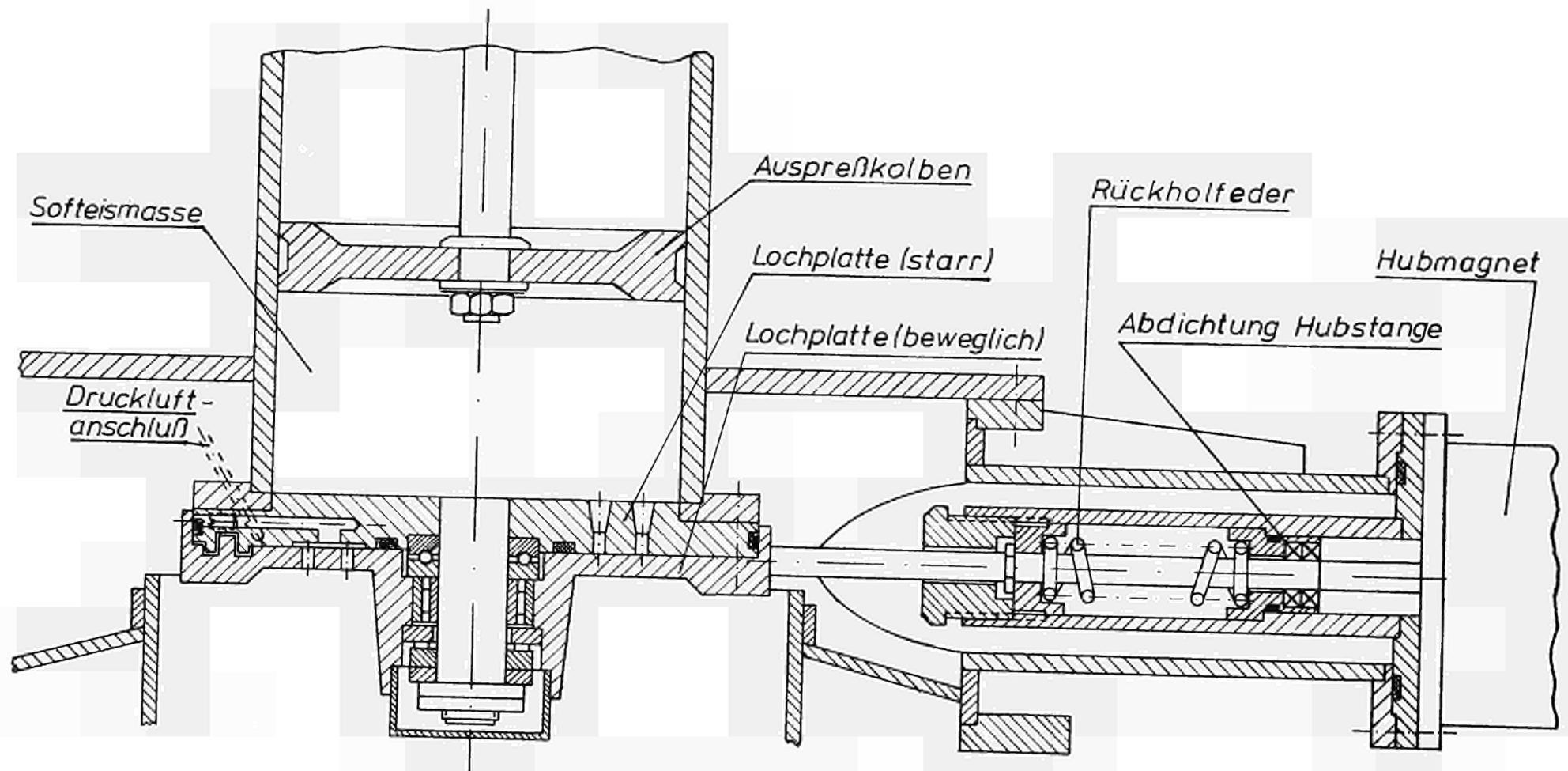


Abb. 16 Vorrichtung zum Zerteilen von Softeis

keit von 2,5 m/sec. zugrunde, so erfordert die Herstellung von 3 - 5 mm langen Softeisteilchen eine Verstellung der Lochscheibe innerhalb  $1/500$  sec. Das erfordert Winkelbeschleunigungen, die nicht zu verwirklichen waren.

Die Aushärtung der Softeisstückchen sollte während des freien Falls im Vakuum durch Teilverdampfung von Wasser erfolgen. Zur Erprobung dieser Vorgänge war unter der Softeiserlegeapparatur ein Glasrohr von 4 m Länge aufgestellt worden. Abbildungen 17 und 18 zeigen den Aufbau der Anlage.

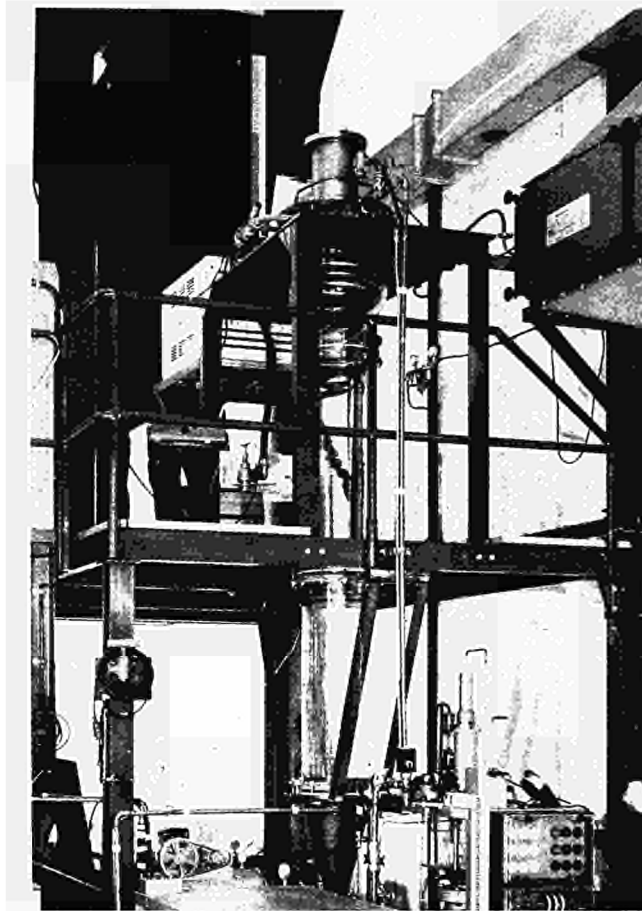
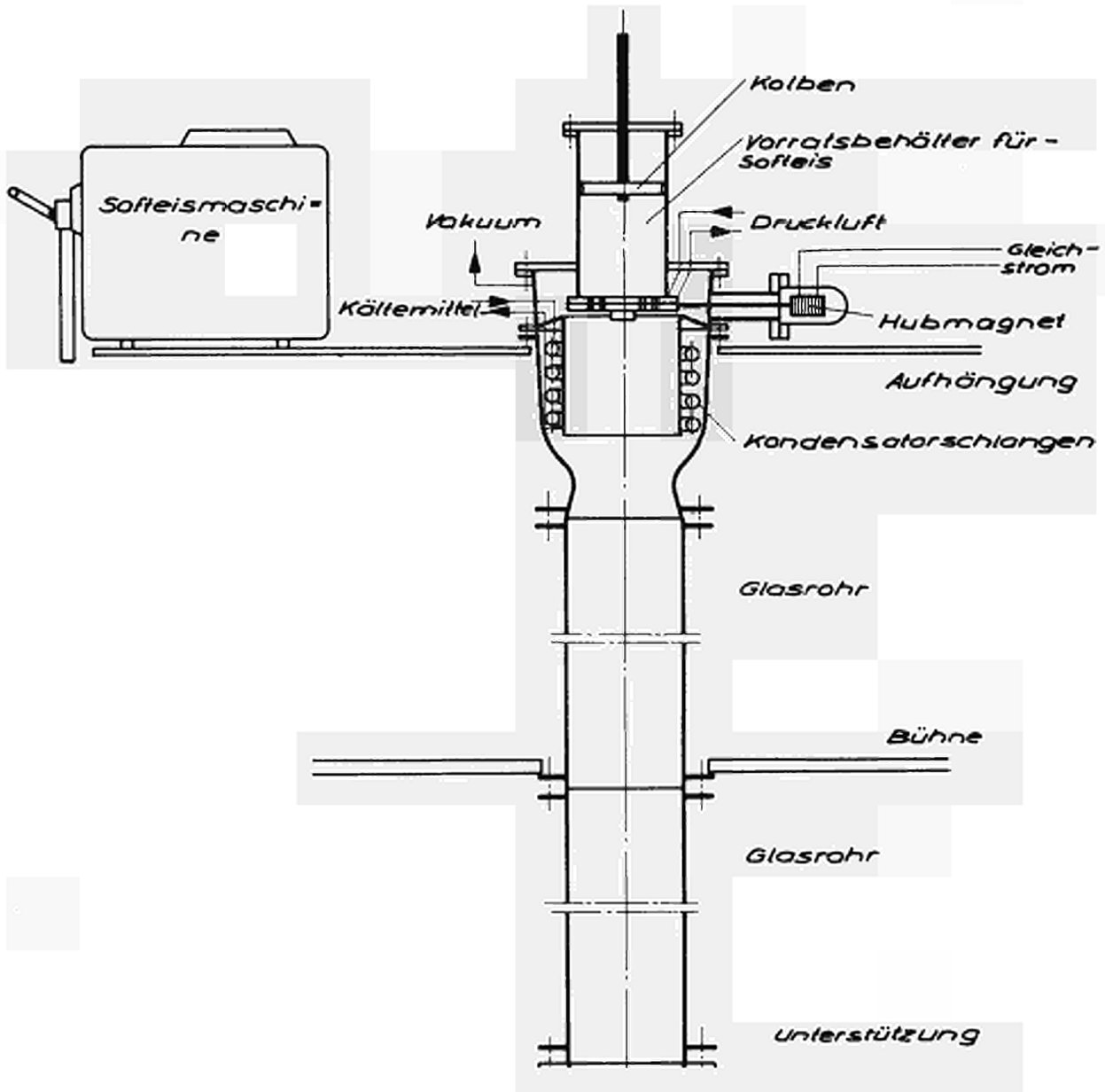


Abb. 17 Vorrichtung zum Aushärten von Softeis



Da die Zerlegung von Softeis auf die ursprünglich vorgesehene und oben beschriebene Weise nicht möglich war, wurden mit einem geänderten Aufsatz Einzelstücke eingegeben. Nach einem Fall von 4 m waren die Stücke noch nicht genügend durchgefroren. An der Oberfläche zeigten sich kleine Flüssigkeitströpfchen. Ziel des Verfahrens waren jedoch Teilchen, die beim Auffangen wenigstens an der Oberfläche hartgefroren und damit förderfähig sind.

Im Labormaßstab wurde das Einfrierverhalten von Softeisteilchen im Vakuum näher untersucht. Die Probe wurde in einen zylindrischen Glaskolben eingebracht, der an eine Vakuumpumpe angeschlossen war. Zur Druckmessung diente ein Röhrenvakuummeter. Um den Einfluß der Umgebungstemperatur auf die Einfrierzeit auszuschalten, befand sich die Probe, in Zylinderstücken von 3 mm Durchmesser und 3 mm Länge, im Kolben auf der Spitze eines Kegels aus Softeis gleicher Temperatur. Der Kolben war in Softeis mit derselben Temperatur ( $-15^{\circ}\text{C}$ ) eingebettet. Es wurden Versuche mit verschiedenen Ausfrierzeiten - gerechnet vom Erreichen des Betriebsvakuumms (ca. 0,5 Torr) bis zur Belüftung des Glaskolbens - durchgeführt. Die Untersuchung der Proben bestätigte - wie schon die Fallversuche im Glasrohr erwarten ließen -, daß das Ausfrieren der zylindrischen Softeisstücke anders verläuft als ursprünglich angenommen. Da die Kühlung durch Sublimation langsam erfolgt, friert entsprechend dem bereits in Kapitel 3.2.3 gezeigten Zustandsdiagramm zuerst Wasser aus. Reste der angereicherten Sole werden dadurch von innen nach außen gepreßt und erscheinen an der Oberfläche als Tröpfchen. Diese angereicherte Lösung hat einen niedrigen Gefrierpunkt und verlängert damit die Ausfrierzeit.

Die ermittelten Ausfrierzeiten für eine Salzkonzentration von 200 g/l lagen zwischen 4 und 10 Sekunden und sind deshalb für das Einfrieren im freien Fall zu lang. Bei 6 m Fallhöhe dauert der freie Fall eines Partikels zylindrischer Form in Luft bei Atmosphärendruck nicht länger als 3 Sekunden bei einer Endgeschwindigkeit von 2 m/sec. Bei geringerem Druck wird die Fallzeit noch kürzer, so daß ein Ausfrieren durch die Verdampfung im Vakuum nicht erreicht werden kann.

Bei einem Fallen in einem kalten Gasstrom treten ähnliche Strömungsprobleme wie bei der Sprüheisapparatur auf. Der Durchmesser des installierten Fallrohres von 300 mm wäre zu klein, um Wandberührung zu vermeiden. Bis auf weiteres wurden daher Arbeiten an diesem Problem zurückgestellt.

Parallele Versuche hatten die kontinuierliche Herstellung von Eisgranulat aus Softeis auf anderem Wege zum Ziel.

- Kugelförmige Teilchen wurden durch Eintropfen von angetautem Softeis in flüssigen Stickstoff erzielt. Die Kügelchen waren, da sie Luft enthielten, leichter als der flüssige Stickstoff und schwammen an der Oberfläche, wo sie sich leicht entnehmen ließen. Der Verbrauch an flüssigem Stickstoff wurde mit etwa 1,5 l/kg Salzeis ermittelt. Da dieser Wert auch durch eine bessere Isolation kaum verringert werden kann - Verdampfungswärme von flüssigem N<sub>2</sub> und Schmelzwärme von Salzlösung besitzen gleiche Größenordnung -, wurde das Verfahren wegen hoher Betriebskosten nicht weiterverfolgt.



- Kleine walzenförmige Stücke wurden in Vorversuchen hergestellt. Der aus der Düse mit 3 mm  $\emptyset$  kontinuierlich austretende Softeisstrang wurde auf ein waagrecht gekühltes Metallband gegeben, das sich unter der Düse vorbeibewegte. Auf der Metallfläche wurde das Softeis bis auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlt und anschließend von einer Walze in Stückchen von 3 bis 5 mm Länge zerlegt. Diese Zerlegung erfolgt im Vergleich zu luftfreiem Eis mit wenig Feinanteil. Da die Apparatur kompakt sein kann, können Wärmeverluste mit wenig Aufwand reduziert werden. Mit nennenswertem Durchsatz wurde eine solche Anlage bisher noch nicht erprobt.

Da auf dieser Basis wegen der geringen erzeugten Mengen keine Gefriertrockenversuche möglich waren, wurden die Schwierigkeiten bei der Erzeugung von Eisstückchen umgangen.

Mit der an der Austragsvorrichtung angebrachten 3 mm-Düse wurde ein kontinuierlicher Softeisstrang produziert. Dieser Strang wurde zwischen die Rippen einer auf  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Schale gespritzt, die mehrmals unter der Düse vorbeigeführt wurde. Durch Schwingungen der Düse in der Querrichtung konnte eine unregelmäßige Füllung erreicht werden, so daß beim Trocknen für den Durchgang des sublimierten Dampfes genügend Platz blieb. Anschließend wurde das Softeis in der Schale auf eine gleichmäßige Temperatur von  $-40^{\circ}\text{C}$  gefroren.

### 3.2.6 Zusammenfassung und Vergleich der Einfrierverfahren

#### 3.2.6.1 Diskontinuierliche Verfahren

Sowohl nach dem Sprengeisverfahren als auch nach dem Plattenfrosterverfahren kann für die Gefriertrocknung

geeignetes Produkt aus einer Salzlösung bis zu 200 g Salz pro Liter hergestellt werden. Die Apparaturen wurden soweit entwickelt, daß die geforderten Durchsätze zu erzielen sind.

Die Sprengeisapparatur liefert ein Produkt für die Trocknung in Schalen. Das Eis zeichnet sich durch besonders wenig Feinanteil aus und bietet so die Voraussetzung für einen hohen Dekontaminationsfaktor beim Trockenvorgang. Das Verfahren erlaubt infolge seiner automatischen Betriebsweise und des abgeschlossenen Flüssigkeitssystems nach den vorliegenden Versuchen auch die sichere Verarbeitung radioaktiver Stoffe.

Nach dem Plattenfrosterverfahren läßt sich ein für die Trocknung in Schalen und - nach Abtrennung unerwünschter Kornfraktionen - ein für die kontinuierliche Trocknung geeignetes Eisprodukt herstellen. Das Problem der Abtauflässigkeit konnte ebenso wie das einer betriebs-sicheren Aufgabe der Eisplatten in die Mühle noch nicht befriedigend gelöst werden. Nach dem Plattenfrosterverfahren kann - im Gegensatz zum Sprengeisverfahren - eine Lösung verarbeitet werden, die Feststoffe enthält.

### 3.2.6.2 Kontinuierliche Verfahren

Sowohl Sprüheisverfahren als auch Softeisverfahren lassen sich in ihrer ursprünglich geplanten Form mit den verfügbaren Mitteln nicht verwirklichen. Die Gründe liegen beim Sprüheisverfahren an dem noch nicht gelösten Problem, bei vernünftigen Durchsätzen Flüssigkeit in gleichgroße Tropfen mit einem Durchmesser von ca. 2 mm zu zerteilen und ohne Wandberührung einzufrieren.

Die Softeisapparatur zeigte nicht den erwarteten Erfolg. Der ungünstige Einfrieremechanismus im Vakuum (Sublima-

tion) erfordert eine zu lange Fallstrecke. Auf eine andere, unter Punkt 3.5 beschriebene Weise konnte in Vorversuchen die Zerlegung von Softeis in kleine zylindrische Stückchen und das Ausfrieren demonstriert werden. Deshalb sollte bei einer Fortführung der Arbeiten dieser Punkt noch untersucht werden, da nach diesem Prinzip kontinuierlich Eisteilchen in einer für die Gefrier-trocknung und hier besonders für kontinuierliche Ver-fahren sehr günstigen Größe und Beschaffenheit anfallen.

### 3.3 Gefriertrocknung

#### 3.3.1 Meß- und regeltechnische Einrichtungen

Für die Gefriertrocknungsversuche stand die schon frü-her beschriebene diskontinuierliche Laboranlage zur Trocknung eines körnigen oder stückigen Gutes in Scha-len zur Verfügung. Bei den Versuchen befand sich das Trockengut in einer quadratischen Rippenschale und wur-de durch eine Heizplatte auf der einen Waagschale be-heizt. Die andere Waagschale nahm Tariergewichte auf. Zur Untersuchung des Trocknungsverlaufes wurden der Kammerdruck, die Temperatur der Schale und das Gewicht des Trockengutes gemessen.

Der Kammerdruck wurde mit einem nach dem Piraniprinzip arbeitenden Röhren-Vakuummeter gemessen und über die Temperatur des Kondensators geregelt. Die Temperatur-messung erfolgte mit Widerstandsthermometern in stabförmigen Hülsen mit 3,5 mm Durchmesser, die an den Meßstellen in Bohrungen gesteckt werden konnten. Außer der Schalen-bodentemperatur wurde auch die Temperatur der Heizplat-te gemessen, um eine Überhitzung beim Aufheizen vermei-den zu können. Beide Temperaturen konnten durch Rege-lung der Heizleistung mit Zweipunktreglern auf einem konstanten Wert gehalten werden. Diese beiden Regler waren in Reihe geschaltet.

Zur Messung des Trockengutgewichtes und damit des Feuchtigkeitsgehaltes wurde eine

Tafelwaage mit einem federnden Meßfühler verwendet. Die Verformung der Feder wurde über Dehnmeßstreifen gemessen. Entsprechend den Vorabschätzungen und Vorversuchen lag die Genauigkeit der Wägeeinrichtung bei  $\pm 2 \%$ . Die Temperatur- und Gewichtsmessungen wurden durch Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Zur Ermittlung des Trocknungsendes kann weder der Gewichts- noch der Temperaturverlauf herangezogen werden, da sich diese Werte gegen Ende der Trocknung ihrem jeweiligen Endwert asymptotisch nähern. Die Änderung der Werte wird schließlich kleiner als der Meßfehler. Das Trocknungsende wurde daher mit Hilfe der sogenannten Druckanstiegsmethode durchgeführt. Hierbei wird während der Trocknung die Verbindung zwischen Kammer und Kondensator bzw. Pumpe mit einem Absperrschieber kurzzeitig unterbrochen. Der durch die weitere Verdampfung von Wasser aus dem Trockengut hervorgerufene Anstieg des Kammerdruckes und die Zeit werden gemessen. Für einen bestimmten Arbeitsdruck und genügend kleine Meßzeiten ist dieser Wert proportional der pro Zeit verdampfenden Wassermenge, also der jeweiligen Abnahme des Trockengutgewichtes. Die Druckanstiege zu verschiedenen Zeitpunkten ergeben eine wenig gekrümmte Kurve, die sich leicht extrapolieren läßt und schnell gegen Null geht.

Erreicht die Kurve den Wert Null oder einen empirisch nach der zulässigen Restfeuchte gefundenen anderen Wert, so ist die Trocknung beendet.

### 3.3.2 Versuche

In den Versuchen sollten Druck, Temperaturverlauf und Produktform so variiert werden, daß eine möglichst kur-

ze Trockenzeit erzielt wird. Die Grenzwerte von Druck und Temperatur sind spezifisch für jedes Trockengut, in diesem Fall also Natriumnitrat in Wasser, und mußten jeweils in Vorversuchen ermittelt werden. Schnelle Trocknung erfordert einen guten Wärmeübergang von der Schale auf das Trockengut. Das ist bei einem möglichst hohen Kammerdruck zu erreichen.

Der Gleichgewichtsdruck, der der eutektischen Temperatur entspricht, darf aber nicht überschritten werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß der gemessene Kammerdruck niedriger ist als der Druck im Inneren des Trockengutes, da das Gut einen nicht zu vernachlässigenden Strömungswiderstand für den Wasserdampf darstellt.

Bei einem Kammerdruck, der dem Gleichgewichtsdruck (0,8 Torr) bei der eutektischen Temperatur (-18,5 °C) einer wässrigen  $\text{NaNO}_3$ -Lösung entspricht, tauen deshalb einzelne Eisteile auf. Die Folge war heftiges Spritzen bei der weiteren Trocknung. Im Laufe der Versuche wurde der Druck also weiter abgesenkt, bis auch bei beschleunigter Trocknung kein Auftauen mehr erfolgte. Damit war der maximale Arbeitsdruck ermittelt. Er betrug 0,5 Torr nach der Anzeige des Röhrenvakuummeters.

### 3.3.2.1 Einfluß des Druckes auf die Trockenzeit

Wegen des besseren Wärmeüberganges hätte bei diesem maximalen Kammerdruck auch die kürzeste Trockenzeit erreicht werden müssen.

Tatsächlich ergab sich jedoch, daß bei 0,3 Torr die Trockenzeit um 6 % kürzer war, bei 0,1 Torr um 20 % länger.

Eine Erklärung für dieses unerwartete Ergebnis lieferte die Untersuchung des Trocknungsverlaufes. Abbildung 19 zeigt den Verlauf der Trocknungsgeschwindigkeit über dem relativen Feuchtegehalt für die Sublimationstrocknung. Dabei bedeutet  $x_0$  den Feuchtegehalt zu Beginn der Trocknung.

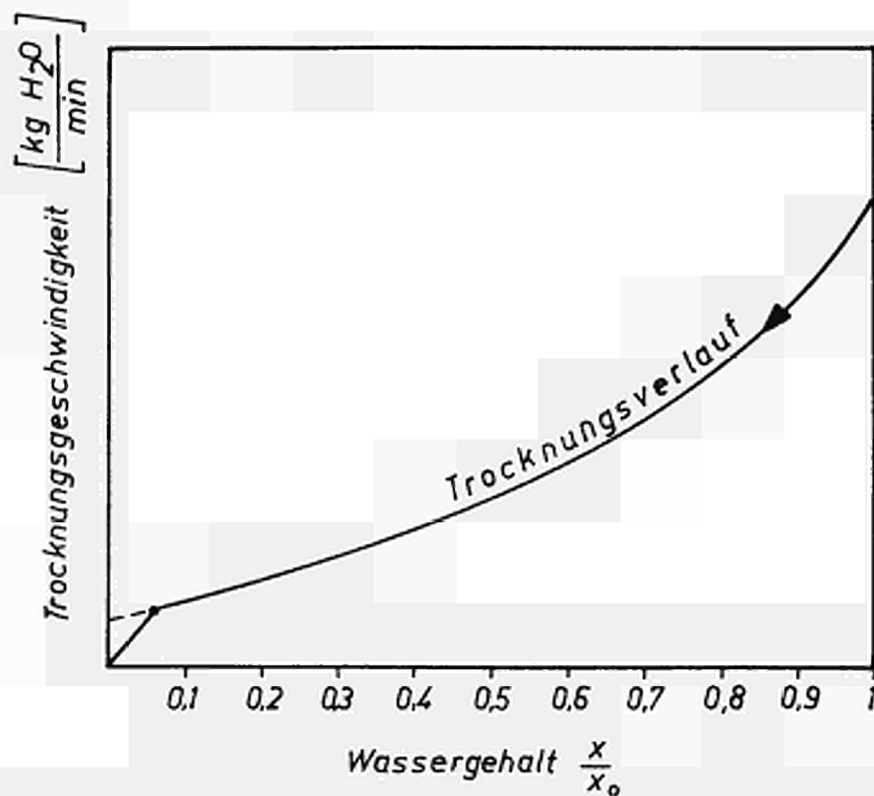


Abb. 19 Trocknungsverlauf bei der Sublimationstrocknung

Der Eisspiegel, d.h. die Fläche, von der aus das Wasser sublimiert, weicht sofort nach Beginn der Trocknung in das Innere des Gutes zurück. Dadurch nimmt die Trocknungsgeschwindigkeit wegen der Widerstände des Poren-

systems und des schlechter werdenden Wärmeüberganges schon am Anfang der Trocknung ab. Für hygroskopische Güter, wie  $\text{NaNO}_3$ , ergibt sich ein Knickpunkt, von dem aus die Kurve einem Punkt mit der Trocknungsgeschwindigkeit Null und der jeweiligen Gleichgewichtsfeuchte zustrebt. Der Abfall der Trocknungsgeschwindigkeit ist auf die Absenkung des Dampfdruckes infolge Adsorption zurückzuführen. In diesem Bereich bewirkt ein niedrigerer Kammerdruck eine Beschleunigung der Trocknung.

Die über der Trockenzeit aufgetragenen Ergebnisse der Druckanstiegsmessungen (Abbildung 20) zeigen dementsprechend, daß die Trocknungsgeschwindigkeit bei niedrigerem Druck erst später abnimmt. So wird sogar eine kürzere Trockenzeit erzielt. Bei weiterer Absenkung des Druckes auf 0,1 Torr überwiegt allerdings die schlechte Wärmeübertragung zu Beginn der Trocknung. Bei der chargenweisen Trocknung in der Laboranlage konnte die Trockenzeit durch Änderung des Arbeitsdruckes von 0,5 auf 0,3 Torr nach ca. 4 h zusätzlich um ca. 15 % verkürzt werden. Kontinuierliche Trocknungsverfahren können dagegen nur mit konstantem Druck gefahren werden.

### 3.3.2.2 Einfluß der Temperatur

Das zu trocknende Gut besteht aus einer eishaltigen Zone und einer wachsenden Schicht eisfreien, also trockenen Produktes. Im Eiskern herrscht die durch den jeweiligen Kammerdruck bestimmte Sublimationstemperatur. Sie wird normalerweise während einer Trocknung nicht geändert. In der eisfreien Schicht findet man zeitlich und örtlich veränderliche Temperaturen. Die interessierende höchste Temperatur des Trockengutes weist - vor allem bei fortgeschrittener Trocknung - nur einen geringen Unterschied zur Heizflächentemperatur auf, ist aber immer niedriger. Daher wurde zur Regelung der Trocknung die

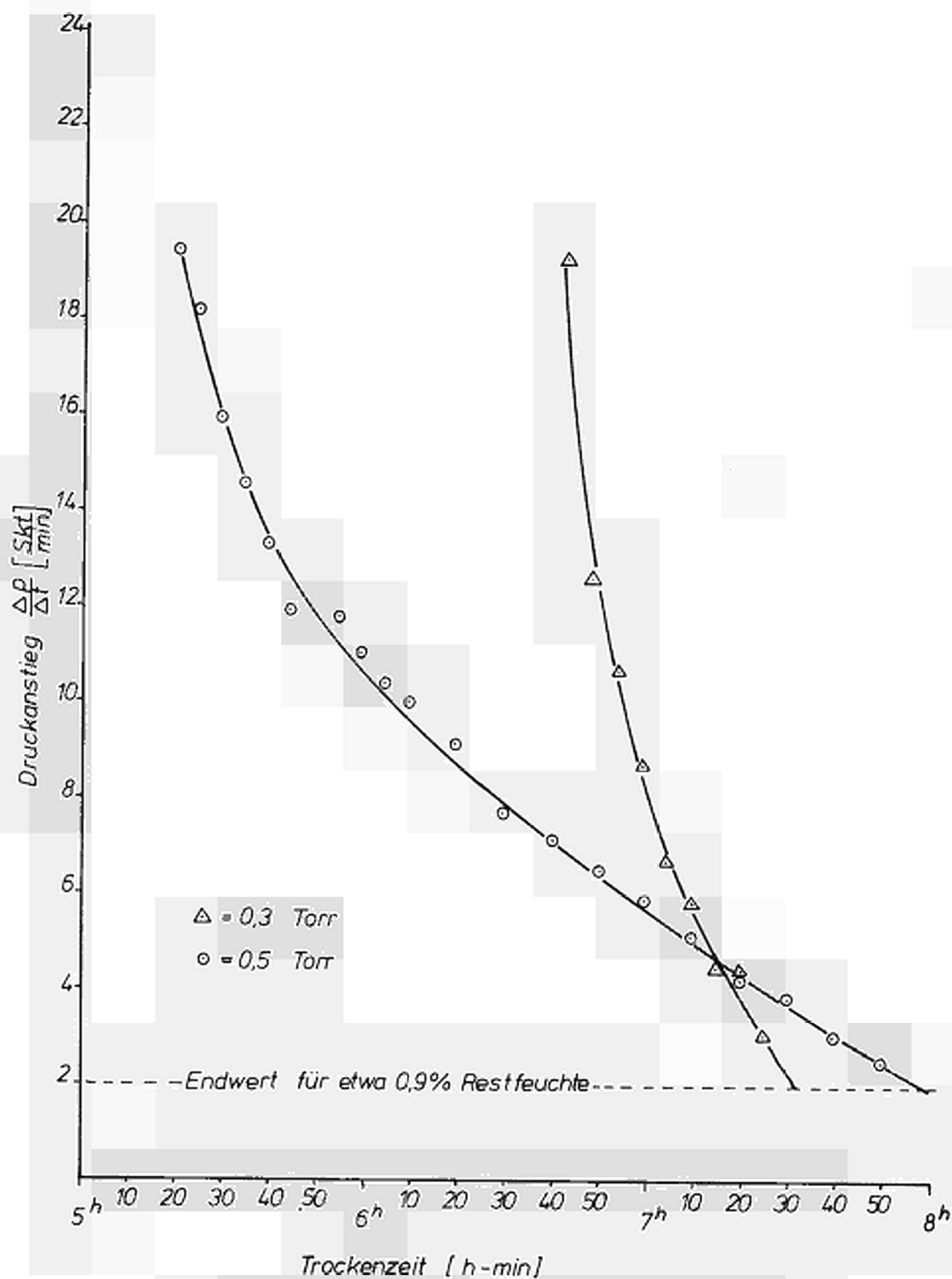


Abb. 20 Druckanstiege am Ende der Sublimations-trocknung



Temperatur der Heizfläche, die bei den durchgeführten Versuchen aus den Wänden und Rippen der Schale besteht, gemessen. Außer der Schalentemperatur wurde auch die Temperatur der Heizplatte gemessen und geregelt. Abbildung 21 zeigt die Ergebnisse eines typischen Versuches. Zur Vollständigkeit sind Trockengewicht und Temperatur des Kondensators eingetragen.

Zur Ermittlung des Einflusses der maximalen Schalenbodentemperatur wurden Versuche bei 80 °C, 60 °C und 40 °C gefahren. Als Beispiel ergab sich bei 0,5 Torr Kammerdruck und 140 °C maximaler Heizplattentemperatur eine im Mittel um 17 % (bei 60 °C) und um 45 % (bei 40 °C) längere Trockenzeit gegenüber den Versuchen bei 80 °C. Bei niedrigerem Druck machte sich der Temperatureinfluß wenig bemerkbar.

### 3.3.2.3 Einfluß der Form des Trockengutes

Wie oben beschrieben, lieferte die Sprengemaschine Stücke in Form von Stäbchen, die Mühle des Plattenfrosterverfahrens dagegen eine sehr breite Kornverteilung. Aus dem Softeis wurden zylindrische Stücke in der Größe von etwa 3 mm oder endlose "Spaghettis" hergestellt. In der Trocknungsleistung, ausgedrückt in verdampfter Wassermenge pro Zeit und pro Stellflächeneinheit, ergaben sich keine bedeutenden Unterschiede. Die Leistung mit dem Produkt des Plattenfrosterverfahrens war, obwohl die Beladung der Schalen um 30 % höher lag, nur etwa 10 % größer als mit den anderen Eisformen. Hier wirkte sich die dichtere Packung als größerer Widerstand dem Dampfstrom gegenüber aus. Dieser Effekt wurde dadurch sichtbar, daß einige der kleinen bereits trockenen Stücke durch die Dampfströmung in die Gefriertrockenkammer und sogar in den Kondensator geblasen wurden. Einbauten

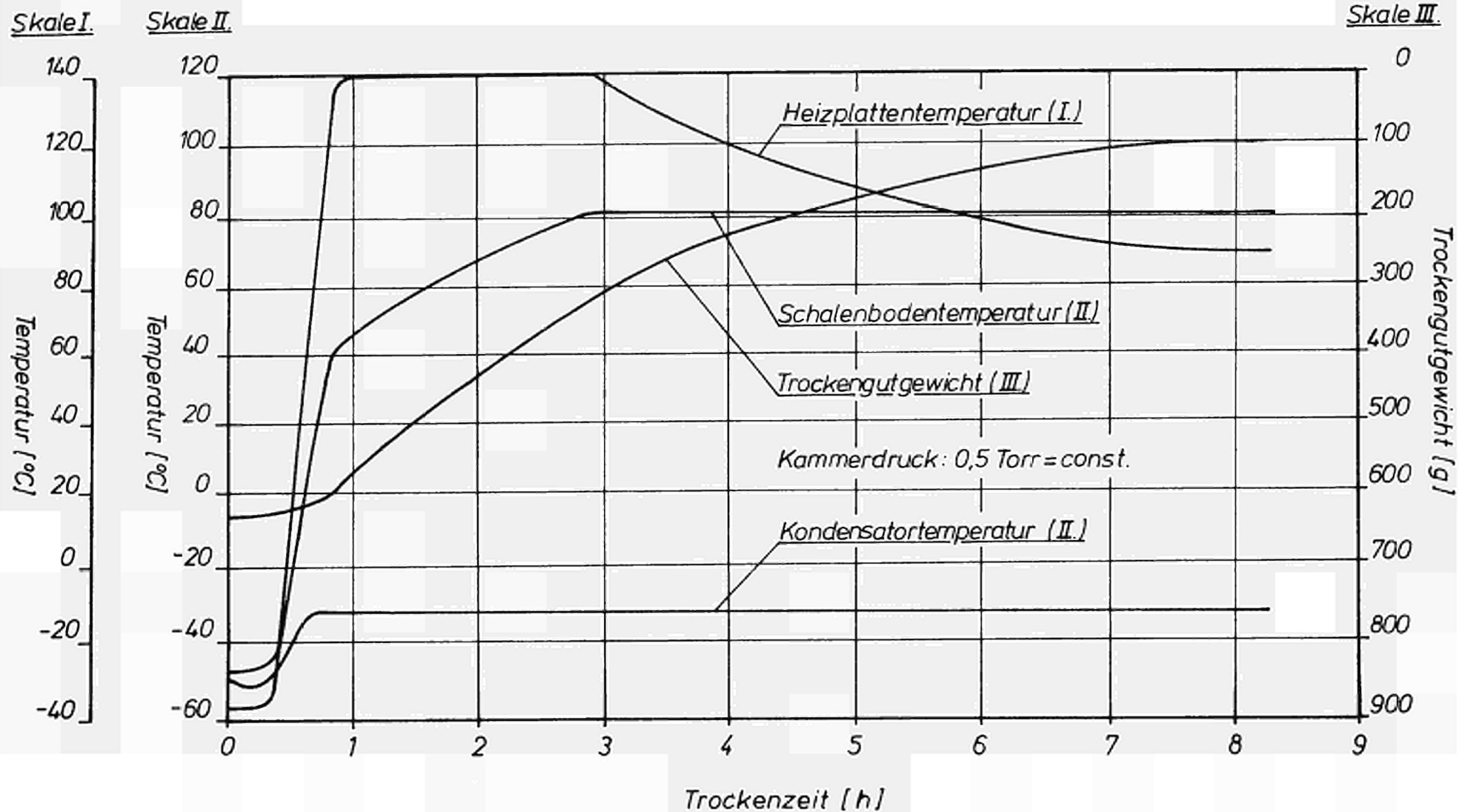


Abb. 21 Meßergebnisse bei einem typischen Gefriertrockenversuch

aus Siebgewebe an Stelle jeder zweiten Rippe konnten nur teilweise Abhilfe schaffen.

Bei der kleinen quadratischen Schale beanspruchen solche Einbauten soviel Platz, daß sich die Leistungen nicht mehr vergleichen lassen. Im Durchschnitt wurden mit einfachen Rippenschalen Trocknungsleistungen von 2,5 bis 3,0 kg Wasser/m<sup>2</sup>.h erzielt bei salzhaltigem Eis, das mit der Sprengeis- oder der Softeisapparatur hergestellt worden war.

Die bei der Bereitung von Softeis verwendeten organischen Stoffe hatten wegen ihres geringen Anteils an der Gesamtmenge keinen feststellbaren Einfluß auf die Trocknungsleistung. Sie hatten aber den Vorteil, daß sie das Gut während der Entnahme besser banden und je nach Anteil das Umherfliegen staubförmiger Teilchen verhinderten.

#### 3.3.2.4 Restfeuchtigkeitsgehalt des trockenen Produktes

Der Feuchtigkeitsgehalt des getrockneten Salzes wurde nach der Karl-Fischer-Methode bestimmt. Er lag zwischen 0,7 und 1,5 %. Die Abhängigkeit der Restfeuchte von Druck, Temperatur und Produktform wurde nicht ermittelt.

#### 3.3.3 Dekontaminationsfaktor beim Gefriertrockenschritt

Der Dekontaminationsfaktor, das Verhältnis der spezifischen Aktivität der Feedlösung zu der des Kondensates, wurde für den Gefriertrockenschritt ermittelt, obwohl der Dekontaminationsfaktor des Gesamtverfahrens aufgrund der umgesetzten Mengen durch den Eindampfschritt bestimmt ist.

Zu diesem Zweck wurde der Ausgangslösung als radioaktiver Tracer Phosphor-32 mit bekannter Aktivität beigelegt und die Aktivität im Kondensat gemessen. Zur Messung der Aktivitäten stand ein Flüssigkeitsszintillationspektrometer vom Typ Packard Tri-Carb zur Verfügung, das für die Messungen am Verdampfer vorgesehen ist.

Für die vorgesehenen wässrigen Proben wurde nach Literaturangaben ein flüssiges Szintillatorsystem ausgewählt, das sich für salzhaltige wässrige Proben eignete. Die Szintillationsflüssigkeit bestand aus einer Lösung von 7 g/l PPO, 0,3 g/l dimethyl-POPOP und 100 g/l Naphtalin in Dioxan als Lösungsmittel. Die Probengefäße aus Kunststoff wurden mit 15 ml flüssigem Szintillator gefüllt.

In Vorversuchen mußte die richtige Einstellung des Szintillationszählers entsprechend dem zu messenden Radionuklid gefunden werden. Verändert werden konnten die Hochspannung für die Photovervielfacher, die Verstärkung und die obere und untere Begrenzung der Impulshöhen-Diskriminatoren. Das Impulsfenster wurde entsprechend dem breiten Beta-Spektrum sehr groß gewählt: es lag zwischen 7,0 und 100,0 %. Dabei blendet der untere Diskriminator Impulse geringer Impulshöhe aus, die vom thermischen Rauschen der Elektronenvervielfacher herrühren, und der obere Diskriminator einen Teil des hochenergetischen Untergrundes, dessen Quelle kosmische Strahlung und Umgebungsradioaktivität sein können.

Die Hochspannung wurde so gewählt, daß sich für das gewählte Fenster ein Maximum der Zählrate ergab (Balancepunkt); die Verstärkung lag bei 500 Skt.

Die Messungen mit den Kondensat der Gefriertrocknungsanlage erwiesen sich als schwierig und statistisch gesehen

ungenau. Es enthielt Verunreinigung in Form von Schwebestoffen, die sich während einer Meßreihe absetzten und so das Ergebnis laufend veränderten. Trotz umfangreicher Reinigung der Gefriertrockenanlage und des Kondensators zwischen den Versuchen konnte bisher noch kein von Verunreinigungen freies Kondensat erzielt werden. Auf diese Feststoffe zurückzuführen ist die verhältnismäßig geringe Probenmenge (0,3 ml), bei der die größte Ausbeute erzielt wurde. Größere Mengen der Kondensatorflüssigkeit ergaben eine geringere Impulsausbeute und somit ungünstigere Meßergebnisse.

Um die Messungen auswerten zu können, wurden inaktive Kondensator-Proben mit einer kleinen Flüssigkeitsmenge bekannter Aktivität versehen und die Zählrate festgehalten. Daraus konnte dann für verschiedene Probenmengen und -verunreinigungen der Zähl-Wirkungsgrad bestimmt werden. Aufgrund dieser Messungen erwies es sich, daß eine Eindampfung des Kondensats um den Faktor 100, wie ursprünglich vorgesehen, nicht anwendbar ist, da die Verunreinigungen zu stark konzentriert werden und die Unregelmäßigkeiten der Messung vergrößern. Sogar eine Eindampfung um den Faktor 10 ergab bereits diesen unerwünschten Effekt.

Aus praktischen Gründen wurde zuerst die Feedlösung der Sprengeisapparatur mit einem radioaktiven Tracer versehen, obwohl hier eine relativ große Menge (30 l) aktiviert werden mußte. Später wurden solche Versuche auch mit dem Plattenfroster angestellt, wo bei gleicher eingesetzter Gesamtaktivität (20 mCi) die spezifische Aktivität um das 15fache höher sein konnte.

Der Dekontaminationsfaktor wurde bei der Trocknung von Sprengeis zu  $10^5$  gemessen. Die Messungen bei der Trocknung des Plattenfrosterproduktes ergaben einen Dekonta-

abweichende Ergebnis'  
minationsfaktor von mindestens  $5 \cdot 10^3$ . Dieses  
wird durch die Tatsache unterstützt, daß bei dem gemah-  
lenen Platteneis im Gegensatz zum Sprengeis ein meßba-  
rer Teil des Trockengutes beim Trocknen aus der Schale  
geblasen wurde und offenbar auch ins Kondensat gelang-  
te. Größere Ausbrüche bei schnellerem Trocknen müßten  
folglich diesen Wert weiterhin verringern. Lösungen mit  
leicht flüchtigen Bestandteilen können zum Erzielen  
eines gleichen Dekontaminationsfaktors bei niedrigeren  
Temperaturen getrocknet werden.

In Hinblick auf den Dekontaminationsfaktor des Gesamt-  
prozesses sind also keine zusätzlichen Änderungen der  
Konzeption notwendig, zumal sich die Aktivität des Ge-  
friertrockenschrittes wegen der im Vergleich zum Ein-  
dampfschritt geringen Kondensatvolumina wenig auf den  
Dekontaminationsfaktor des Gesamtprozesses auswirkt.

#### 3.3.4 Konstruktive Änderungen für einen aktiven Betrieb

Die Versuche mit den geringaktiven Lösungen zur Bestim-  
mung von Dekontaminationsfaktoren gaben gleichzeitig die  
Möglichkeit, Probleme der Handhabung aktiver Stoffe  
praktisch zu untersuchen. Das Hauptproblem tritt bei der  
Entnahme des trockenen Gutes aus der Trockenkammer auf.  
Es ist - abgesehen vom Softeis, das durch Zuschlagstof-  
fe gebunden wird - sehr leicht und schwebefähig. Es be-  
steht also die Gefahr einer Kontamination von Gegenstän-  
den und Personen eher als im Eis- oder Flüssigkeitszu-  
stand. Das trockene Gut muß daher direkt aus der Kammer  
über eine Schleuse in einen Bunker und von dort zur Ver-  
dichtung gefördert werden, ohne an die Umgebung zu ge-  
langen. Im Prinzip sind bei der Verpackung die von Ver-  
schmutzungsprozessen her bekannten Methoden anwendbar.

Die Beladung der Kammer muß schnell erfolgen, um ein Auftauen der Eisteile zu verhindern. Sie sollte möglichst ebenfalls über eine Schleuse erfolgen.

### 3.4 Gesamtprozeß

Die tatsächliche betriebsmäßige Verknüpfung der Anlagenteile konnte bisher noch nicht durchgeführt werden, da die notwendigen Änderungen am Verdampfer aufgeschoben werden mußten.

Immerhin läßt sich feststellen, daß die Eindampfung einer vorerst inaktiven Lösung bei den geforderten Durchsätzen und vernünftigen Konzentrationen der Ausgangslösung und des Zwischenproduktes möglich ist. Die Verarbeitung des Verdampferkonzentrates zu einem Trockenprodukt ist in einem weiten Konzentrationsbereich möglich.

Da die Gesamtkosten einer Versuchsanlage schlecht auf eine größere, unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten arbeitende Anlage extrapoliert werden können, wurden bisher nur Untersuchungen über den Leistungsbedarf angestellt:

Es wurde folgendes angenommen:

- Verdampferfeedkonzentration : 1 g/l
- Verdampferkonzentrat : 100 g/l
- Feedmenge zum Verdampfer : 400 l/8 h
- Restfeuchte des Trockenproduktes : 1 %
  
- Der Eindampfungsschritt erfolgt im vorhandenen Rieselfilmverdampfer.

- Zum Einfrieren wird die Sprengeisapparatur verwendet.
- Nach dem Einfrieren wird das Eis zwischengelagert.
- Die Herstellung des Trockenproduktes erfolgt in der vorhandenen Gefriertrockenanlage.

Abbildung 22 zeigt die unter den genannten Voraussetzungen bestimmte Verteilung des Energiebedarfs, dem eine Volumenreduktion von Verdampferfeed zu unkomprimiertem Trockenprodukt von 1:500 gegenübersteht, die durch anschließendes Komprimieren noch auf - je nach Druck - 1:1000 bis 1:2000 erhöht werden kann.

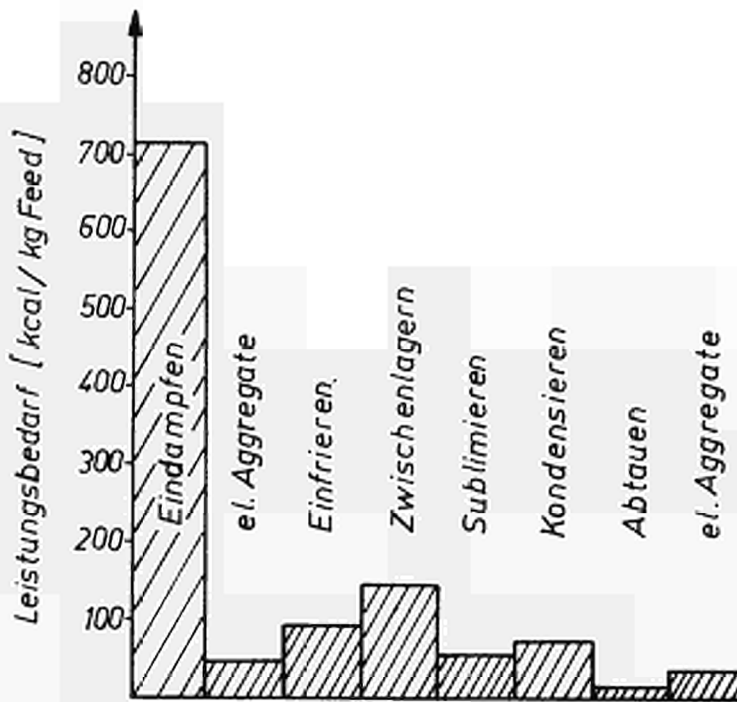


Abb. 22 Verteilung des Energiebedarfs des Gesamtprozesses



Die Prozeßschritte Einfrieren, Zwischenlagern und Gefrier-trocknen umfassen ca 40 % des Gesamtenergiebedarfs.

Wiederum ein Drittel dieses Anteils wird von den Verlusten beim Zwischenlagerschritt bestimmt. Unter Zwischenlagern ist hierbei der Schritt zwischen Einfrieren und Gefrier-trocknen zu verstehen. Hier wird das Gut bei einer Temperatur von etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  bis zum Einbringen in die Gefriertrockenanlage aufbewahrt und gesammelt, sowie eventuell gesiebt. Die Verluste entstehen durch Energie-verbraucher, also z.B. Motoren für die Förderung, Abfüllung und eventuell Luftumwälzung, und durch unvollkommene Isolation.

Zum Problem der Zerfallswärme wurde der Fall untersucht, daß etwa die Hälfte der Wärme erzeugt wird, die für die Sublimation erforderlich ist. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die erforderliche Kälteleistung beim Ein-frieren und Zwischenlagern um entsprechende Beträge er-höhht werden muß.

Es ergibt sich dann eine spezifische Wärmeleistung von etwa  $0,75 \text{ kW/l Feed}$ , was bei Sr-90 einer Aktivität von etwa  $200 \text{ Ci/l}$  entspräche.

Die von der Versuchsanlage nach der Aufgabenstellung tatsächlich zu verarbeitende Aktivität liegt jedoch er-heblich niedriger (etwa einige  $\text{mCi/l Feed}$  zum Verdampfer) und trägt deshalb praktisch nicht zur Energiebilanz bei

#### 4. Fortsetzung des Versuchsprogramms

##### 4.1 Verdampfer

Vor weiteren Versuchen wird der Verdampfer so umgebaut, daß keine Störungen durch Korrosionsteilchen mehr auf-treten.

Der Dekontaminationsfaktor beim Eindampfen wird mit Hilfe radioaktiver Tracer gemessen. Seine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Feedlösung und den Betriebsbedingungen des Verdampfers wird ermittelt. Da der Eindampfschritt in einer abgeschlossenen Einheit stattfindet, kann die Aktivität der Tracer so hoch gewählt werden, daß sich sichere, reproduzierbare Werte ergeben.

Dieser Verfahrensschritt wird so ausgelegt, daß er einen Dekontaminationsfaktor von besser als  $10^6$  (Feed zu Kondensat) aufweist.

#### 4.2 Einfrrieren

Es wird auf der Basis von Softeis eine kontinuierlich arbeitende Apparatur zur Herstellung von millimetergroßen Eisstückchen (vgl. 3.2.5) gebaut und betrieben.

Parallel dazu wird die Sprengeisapparatur zum gefahrlosen Hantieren mit größeren Aktivitäten mit Manipulations-einrichtungen versehen.

#### .3 Gefriertrocknung

Die Gefriertrockenanlage wird mit einer Be- und Entlade-schleuse versehen. Vorrichtungen zum Entleeren der Schalen und Verpacken der Feststoffe werden angeschlossen.

#### 4.4 Gesamtanlage

Simulierter als auch aktiver Betrieb der Gesamtanlage wird durchgeführt.

Mit den gewonnenen Erfahrungen wird eine Pilot-Anlage entworfen, die eine betriebsmäßige Extrapolation ermöglicht. Die Wirtschaftlichkeit dieser Anlage wird eingehend untersucht.

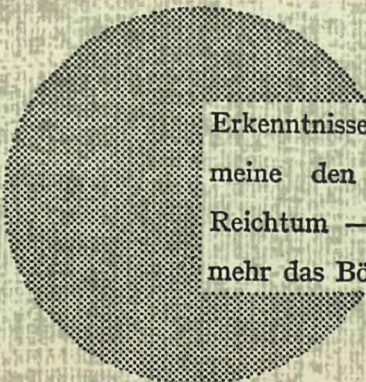
**AN UNSERE LESER**

Alle Wissenschaftliche und technische Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift „euro abstracts“ angezeigt. Abonnement (1 Jahr : DM 60, BF 820) und Probehefte sind erhältlich bei :

**Handelsblatt GmbH**  
**„euro abstracts“**  
Postfach 1102  
D 4 Düsseldorf 1 (Germany)

oder

**Office de vente des publications officielles  
des Communautés européennes**  
37, rue Glesener  
Luxembourg



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

**Alfred Nobel**

## VERTRIEBSSTELLEN

Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich. Bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagseite jedes Berichts stehen, deutlich angeben.

### VERTRIEBSSTELLE DER AMTLICHEN VERÖFFENTLICHUNGEN DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

37, rue Glesener, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

#### BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE  
Rue de Louvain, 40-42 - 1000 Bruxelles  
BELGISCH STAATSBAD  
Leuvenseweg 40-42 - 1000 Brussel

#### LUXEMBOURG

OFFICE DE VENTE  
DES PUBLICATIONS OFFICIELLES  
DES COMMUNAUTES EUROPEENNES  
37, rue Glesener - Luxembourg

#### DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER  
Postfach - 5000 Köln 1

#### NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ  
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

#### FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
26, rue Desaix - 75 Paris 15<sup>e</sup>

#### ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO  
Piazza G. Verdi, 10 - 00198 Roma

#### UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE  
P.O. Box 569 - London S.E.1

Kommission der  
Europäischen Gemeinschaften  
G.D. XIII - C.I.D.  
29, rue Aldringer  
L u x e m b o u r g

CDNA04047DEC