

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80106679.6

51 Int. Cl.³: **G 21 F 9/02**

22 Anmeldetag: 30.10.80

30 Priorität: 13.11.79 DE 2945771

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.81 Patentblatt 81/20

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI

71 Anmelder: **KRAFTWERK UNION**
AKTIENGESELLSCHAFT
Wiesenstrasse 35
D-4330 Mülheim (Ruhr)(DE)

72 Erfinder: **Bleier, Alois**
Schwedlerstrasse 43
D-8520 Erlangen(DE)

74 Vertreter: **Mehl, Ernst, Dipl.-Ing. et al,**
Postfach 22 01 76
D-8000 München 22(DE)

54 **Verfahren zur Beseitigung von in Kernkraftwerken entstehenden radioaktiven Kohlenstoffoxiden und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.**

57 Die in Kernkraftwerken entstehenden ¹⁴C-Verbindungen werden zu ¹⁴CO₂ aufoxidiert und anschließend durch an sich bekannte CO₂-Absorptions- und Rückhaltverfahren aus dem Abgasstrom abgetrennt. (Fig. 1)

./...

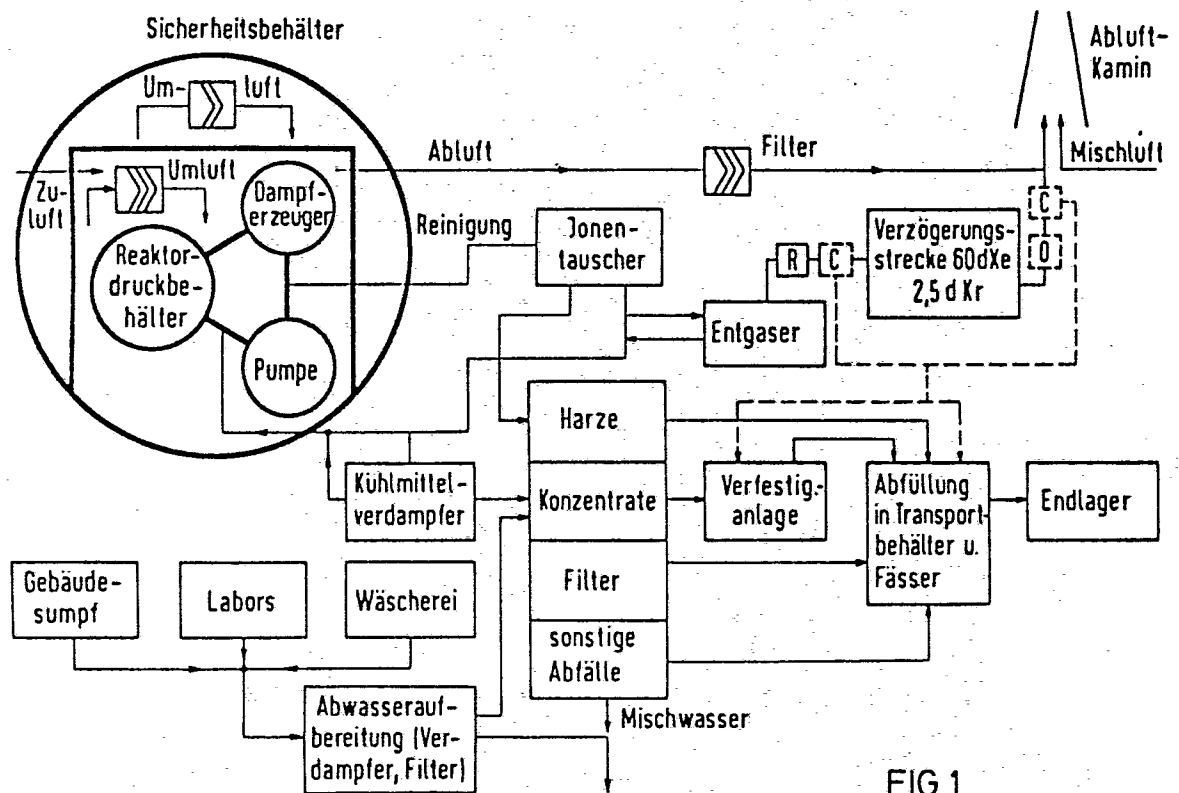


FIG 1

- 1 -

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

KRAFTWERK UNION AKTIENGESSELLSCHAFT

Unser Zeichen

VPA 79 P 9 3 6 6 EUR

5 Verfahren zur Beseitigung von in Kernkraftwerken
entstehenden radioaktiven Kohlenstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beseitigung der in Kernkraftwerken entstehenden kleinen
10 Mengen von $^{14}\text{CO}_2$, ^{14}CO und entsprechenden Alkanen aus den Abgasen der Reinigungsanlagen.

Bei den meisten Kernkraftwerken wird Wasser als Kühlmittel verwendet. Es läßt sich dabei weder bei Druck-
15 wasserreaktoren noch bei Siedewasserreaktoren vermeiden, daß radioaktive Verunreinigungen, die teilweise auch gasförmiger Natur sein können, in den Kühlwasserkreislauf gelangen bzw. dort gebildet werden. Es ist daher üblich, vom Hauptkühlmittelkreislauf stets einen Anteil des um-
20 laufenden Wassers abzuzweigen und über eine Reinigungsanlage zu führen, dort die radioaktiven Verunreinigungen

- zu entnehmen, das Wasser zu entgasen und dann wieder in den Hauptkühlmittelkreislauf zurückzuführen. Diese bekannte Technik ist in der beiliegenden Figur 1 schematisch für einen Druckwasserreaktor und in Fig. 2
- 5 für einen Siedewasserreaktor dargestellt. Durch die außerordentlich hohe Strahlungsdichte im Reaktorkern wird außerdem eine sehr geringe Menge von Wasser radio-lytisch in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt. In der Entgasungsstation der Reinigungsanlage werden diese
- 10 Gase ebenfalls frei und in einer Rekombinationsvorrichtung R katalytisch wieder zu Wasser verwandelt. Auf diese Weise wird von vornherein die Entstehung eines zündfähigen Wasserstoff/Sauerstoffgemisches verhindert. Die restlichen Abgase gehen üblicherweise über ein
- 15 Aktivkohlebett, wo sie sich anlagern, ihre Radioaktivität zum größten Teil während der Lagerzeit verlieren und so verzögert über den Abluftkamin ins Freie entlassen.
- 20 Die in den Abgasen enthaltenen Spuren von radioaktivem Kohlenstoff ^{14}C , der eine Halbwertszeit von über 5000 Jahre hat, werden dabei praktisch unverändert über den Kamin ins Freie entlassen. Die Entstehung dieses radioaktiven Kohlenstoffisotopes leitet sich
- 25 aus der (n, α) -Reaktion mit dem Sauerstoffisotop ^{17}O des Wassers und auch aus der (n, p) -Reaktion mit evtl. Stickstoffverunreinigungen her. Dieser radioaktive Kohlenstoff kommt dabei im wesentlichen als Monoxid, Dioxid und als Alkan vor.

Wenn auch dieser radioaktive Kohlenstoff nur in kleinen Mengen gebildet wird, so könnte es bei der zu erwartenden verstärkten Energiegewinnung über Kernkraftwerke wegen der biochemischen Bedeutung dieses Kohlenstoffisotopes notwendig werden, dieses nicht mehr in die freie Atmosphäre abzulassen, sondern aufzufangen und zum radioaktiven Müll zu geben.

Es stellte sich daher die Aufgabe, ein Verfahren für die Abtrennung dieser geringen Anteile radioaktiven Kohlenstoffes aus den Abgasen einer Kernreaktoranlage zu finden. Die zu seiner Durchführung benötigten Apparaturen sollten sich insbesondere auch gut in bereits vorhandene Reinigungs- und Abgassysteme nachträglich einbauen lassen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die im Abgas enthaltenen radioaktiven Kohlenstoffverbindungen zu $^{14}\text{CO}_2$ aufoxidiert und anschließend durch an sich bekannte CO_2 -Absorptions- und Rückhalteverfahren dem Abgasstrom entnommen werden. Die zu diesem Zweck benötigten Vorrichtungen lassen sich entsprechend den bereits erwähnten Figuren beispielsweise nach der üblichen Rekombinationseinrichtung R oder auch in der Zuführungsleitung zum Abluftkamin einfügen. Die der Oxidation dienenden Vorrichtungen, mit O bezeichnet, haben teilweise eine Ähnlichkeit mit der Rekombinationseinrichtung R. Letztere besteht üblicherweise aus Palladiumkontaktkörpern, die auf 300°C aufgeheizt sind. Diese Körper bestehen dabei z.B. aus Al_2O_3 , sind kugel-

förmig oder ringförmiger Gestalt und sind oberflächlich mit Palladium beschichtet. Eine solche bekannte Rekombinationsanlage R ist neben der Wasserstoff/Sauerstoffrekombination zwar auch geeignet, Kohlenmonoxid zu

5 Kohlendioxid zu oxidieren, wenn ein leichter Sauerstoffüberschuß vorhanden ist, jedoch ist das nicht mehr möglich bei den wesentlich schwerer zu oxidierenden Alkanen wie z.B. CH_4 . Sie wirkt erst als Oxidationseinrichtung O, wenn die Betriebstemperatur dieser

10 Palladiumkontaktkörper auf mehr als 450°C gesteigert wird.

Eine diesen Zwecken genügende Oxidationseinrichtung O kann auch aus Platinkontaktkörpern aufgebaut sein, die bei leichtem Sauerstoffüberschuß eine Betriebstemperatur

15 von ca. 500°C haben. Die Kontaktkörper können aber auch aus Kupferoxid bestehen, allerdings ist dann eine Betriebstemperatur von wenigstens 750°C notwendig. Der auch hier zu empfehlende Sauerstoffüberschuß gewährleistet dabei eine ständige Regenerierung des CuO .

20 Bereits an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß Rekombinationseinrichtung R und Oxidationseinrichtung O sowohl als getrennte als auch einheitliche, beide Aufgaben erfüllende Einrichtungen vorgesehen werden

25 können. Diese Umwandlung der radioaktiven Kohlenstoffverbindungen in CO_2 ist der erste Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens, der zweite besteht darin, dieses CO_2 aus dem Hauptgasstrom herauszuholen. Dazu empfehlen sich verschiedene an sich bekannte Techniken, so kann

30 das CO_2 -haltige Gas über eine Fällapparatur C geleitet

werden, die mit Natron- oder Kalilauge sowie einer geringen Menge Bariumchlorid gefüllt ist und an eine Filterstation angeschlossen ist. Dabei wird das CO_2 als festes $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ ausgefällt und in der Filterstation abgetrennt.

Es ist weiter möglich, das Abgas direkt in eine BaOH_2 -Lösung einzuleiten, aus der wiederum Bariumcarbonat BaCO_3 als Niederschlag entnehmbar ist.

10 Anstelle von flüssigen Reagenzien können auch Natronkalk, das ein technisches Produkt aus $\text{NaOH} + \text{CaO}$ darstellt, Natronasbest oder ähnliche technische Produkte mit vergleichbarer "alkalischer" Absorptionswirkung für CO_2 Verwendung finden, wenn das Abgas noch einen geringen Feuchtigkeitsgehalt aufweist. Die Gewährleistung des letzteren bereitet kein Problem, da zur Beförderung des Abgases sogenannte Wasser-Ringpumpen allgemein Verwendung finden. Diese verwenden Wasser als Sperrflüssigkeit, so daß damit automatisch auch eine Anfeuchtung des beförderten Abgases stattfindet.

Welche Art von Absorbentien, ob flüssig oder fest, Verwendung finden, hängt von dem Aufbau und den Druckverhältnissen der jeweiligen Reinigungskreisläufe ab und auch von der räumlichen Möglichkeit, diese Apparaturen anzubringen.

Die verwendeten Fällapparaturen und Filter C sind aus der chemischen Technik her wohl bekannt, so daß auch hierüber keine weiteren Erklärungen notwendig sind. Der letzte Schritt zur Befreiung des Abgases von radio-

5 aktivem Kohlenstoff besteht dann lediglich noch darin, die Filterrückstände bzw. die Niederschläge aus den Fällapparaturen C zu entnehmen, zu trocknen und, wie z.B. in der Fig. 1 durch die strichpunktierte Linie dargestellt, der Endkonzentration und Abfüllung in Fässern

10 zuzuführen, die dann in einem Endlager für die Umwelt völlig gefahrlos und unzugänglich untergebracht werden.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß es sich bei den hier abzuscheidenden Kohlenstoffanteilen im Abgas

15 nur um äußerst geringe Mengen handelt. Eine Verbesserung des Abscheidungsgrades kann daher durch vorherige Zumischung eines zusätzlichen kohlenstoffhaltigen Trägergases erreicht werden, das nicht radioaktiv ist. Als geeignet hat sich dabei Methangas in einer Menge von

20 etwa 0,1 Vol. % des Abgases erwiesen. Der dabei erforderliche Mehrbedarf von Sauerstoff ist unbedeutend und kann bereits bei der Sauerstoffzudosierung in der hier weiter nicht besprochenen Rekombinationseinrichtung R berücksichtigt werden.

25 Zur Beurteilung der praktischen Bedeutung dieses Verfahrens sei erwähnt, daß die Freisetzung von ^{14}C etwa 10-15 Ci pro Jahr und 1300 MW Kraftwerksanlage beträgt und durch die hier vorgeschlagene Methode bis

30 auf nahezu Null herabgesetzt werden kann.

8 Patentansprüche

2 Figuren

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beseitigung der in Kernkraftwerken entstehenden kleinen Mengen von $^{14}\text{CO}_2$, ^{14}CO und entsprechenden Alkanen aus den Abgasen der Reinigungsanlagen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
5 daß diese im Abgas enthaltenen radioaktiven Kohlenstoffverbindungen zu $^{14}\text{CO}_2$ aufoxidiert und anschließend durch an sich bekannte CO_2 Absorptions- und Rückhalteverfahren dem Abgasstrom entnommen werden.
- 10 2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß im Zuge der Abgasführung Oxidationseinrichtungen (O) vorgesehen sind, die Palladium-Kontaktkörper enthalten und eine Betriebstemperatur $\geq 450^\circ\text{C}$ besitzen sowie
15 unter einem leichten Sauerstoffüberschuß arbeiten.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß im Zuge der Abgasführung Oxidationseinrichtungen (O)
20 vorgesehen sind, die Platin-Kontaktkörper enthalten und bei leichtem Sauerstoffüberschuß eine Betriebstemperatur von ca. 500°C haben.
4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach
25 Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß im Zuge der Abgasführung Oxidationseinrichtungen (O) vorgesehen sind, die CuO -Kontaktkörper enthalten und bei leichtem Sauerstoffüberschuß eine Betriebstemperatur von wenigstens ca. 750°C haben.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß im Zuge der Abgasführung nach der Oxidationseinrichtung (O) eine Kühleinrichtung und anschließend
5 eine CO₂-Absorptions- und Rückhalteeinrichtung (C) vorgesehen ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß diese Rückhalteein-
10 richtung (C) aus einer Fällapparatur besteht, die mit Natron- oder Kalilauge sowie einer geringen Menge BaCl₂ gefüllt ist und an eine Filterstation angeschlossen ist.

15 7. Vorrichtung nach Anspruch 5, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß diese Rückhalte-
einrichtung (C) aus einer eine Ba(OH)₂-Lösung ent-
haltenden Fällapparatur besteht, aus der Ba¹⁴CO₃
als Niederschlag entnehmbar ist.

20 8. Vorrichtung nach Anspruch 5, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß zur Absorption des noch geringfügig feuchten Abgases Natronkalk (technisches Produkt aus NaOH + CaO), Natronasbest oder ähnliche
25 technische Produkte mit vergleichbarer "alkalischer" Absorptionswirkung für CO₂ vorgesehen sind.

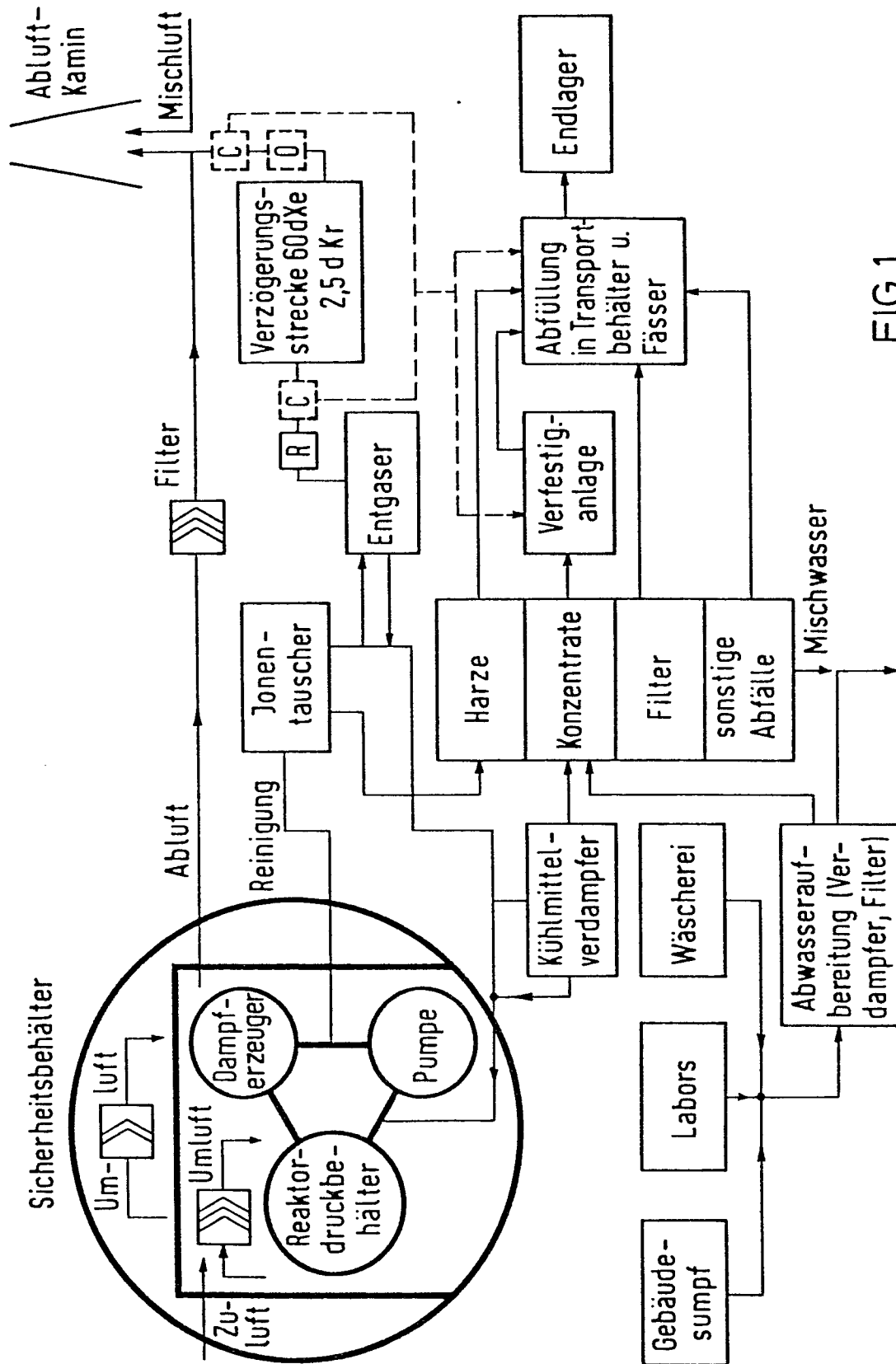


FIG 1

