





EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 81101561.9



 Int. Cl.³: G 21 F 9/02



 Anmeldetag: 05.03.81


 Priorität 26.03.80 DE 3011602



 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 07.10.81 Patentblatt 81/40



 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB LI


 Anmelder: Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft
 mit beschränkter Haftung
 Postfach 1913
 D-5170 Jülich(DE)



 Erfinder: Knieper, Josef
 Andreasstrasse 20
 D-5112 Baesweiler(DE)

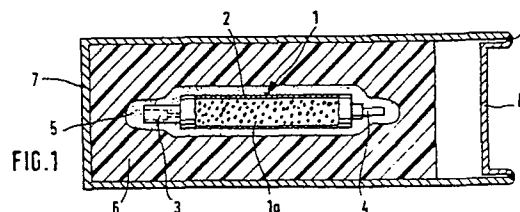

 Erfinder: Printz, Heinz
 Klasend
 D-5177 Titz-Rödingen(DE)


 Erfinder: Wölfe, Robert, Dr., Dipl.-Chem.
 Peter-Vasen-Strasse 5
 D-5170 Jülich(DE)


 Vertreter: Paul, Dieter-Alfred, Dipl.-Ing.
 Erftstrasse 82
 D-4040 Neuss 1(DE)


Verfahren zur Lagerung von Tritium, insbesondere von Tritiumabfällen aus Kernkraftwerken sowie Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.


 Mit einem Verfahren und einer Vorrichtung soll eine sichere und problemlose Lagerung von Tritium oder tritiumhaltigen Stoffen erzielt werden, wobei die Möglichkeit bestehen soll, das Tritium zu jedem beliebigen Zeitpunkt zurückzugewinnen. Hierzu wird das Tritium zu HTO bzw. T₂O oxidiert, an einem Adsorbens mit Molekularsiebeigenschaften gebunden und das Adsorbens dann von einem gegen Wasserdiffusion dichten, korrosionsfesten Metallbehälter (7, 15) umgeben.



Patentanwalt Dipl.-Ing. Paul, Erftstr. 82, D-4040 Neuss 1

Erftstr. 82

D-4040 Neuss 1

Tel.: (0 21 01) 27 32 32

Telex: 8517406 dap d

Datum:

Mein Zeichen:

5 mt K 279

Ihr Zeichen:

Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich

5 Verfahren zur Lagerung von Tritium, insbesondere von
Tritiumabfällen aus Kernkraftwerken sowie Vorrichtung
zur Durchführung dieses Verfahrens

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lagerung von
Tritium, insbesondere von Tritiumabfällen aus Kernkraft-
werken sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Ver-
fahrens.

15 Bei der Langzeitlagerung von radioaktiven Stoffen, insbe-
sondere von Abfällen aus Kernkraftwerken, müssen hohe Sicher-
heitsanforderungen erfüllt sein. So ist es erforderlich, daß
die Stoffe in Behältern mit einer möglichst geringen Permea-
tionsrate und einer möglichst hohen Dichtigkeit an den Ver-
schlußstellen eingeschlossen werden. Das Material des Behäl-
20 ters muß ferner eine hohe mechanische Festigkeit, hohe Druck-
sicherheit und Unbrennbarkeit bzw. feuerhemmende Eigenschaften
aufweisen. Sofern die Behälter für die Endlagerung vorgesehen
sind, müssen sie optimal gegen Korrosionsangriffe geschützt

sein. Dieser Korrosionsschutz muß umfassend sein, da die möglichen Endlagerungsstätten heute im einzelnen noch nicht bekannt sind.

5 Tritium wird bisher für die Endlagerung in Beton eingegossen. Dies ist aufgrund der Eigenschaften des Beton nur in Mengen bis zu 10 Millicurie zulässig. Die Beseitigung größerer Tritiummengen ist deshalb sehr aufwendig. Außerdem ist das Tritium danach nicht wiedergewinnbar. Dieser Umstand kann dann
10 von Bedeutung werden, wenn die Fusionsreaktortechnologie weiter fortgeschritten ist, da hierfür Tritium benötigt wird.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu finden, mit dem sich Tritium oder tritiumhaltige Stoffe
15 sicher und problemlos lagern lassen und zu jedem beliebigen Zeitpunkt zurückgewonnen werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Tritium zu HTO bzw. T_2O oxidiert, an einem Adsorbens mit Molekularsiebeigenschaften gebunden und das Adsorbens dann von
20 einem gegen Wasserstoffdiffusion dichten, korrosionsfesten Metallbehälter umgeben wird. Nach diesem Verfahren lassen sich auch größere Mengen Tritium relativ sicher lagern. Dabei ist von besonderem Vorteil, daß das Tritium auf einfache Weise
25 wiedergewonnen werden kann. Die Oxidation des Tritiums kann beispielsweise durch Oxidation von HT oder tritiierten organischen Verbindungen an erhitztem Kupferoxid erfolgen.

Das oxidierte Tritium läßt sich auf einfache Weise unter
30 trockenem Inertgas an dem Adsorbens binden. Dabei kommen als Inertgase trockene Luft, Stickstoff oder Argon in Frage. Das Inertgas kann in gleicher Weise auch für die Wiedergewinnung des Tritiums verwendet werden.

35 Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Lagerung des Tritiums ist

durch einen aus einem gegen Wasserstoffdiffusion dichten Metall bestehenden Behälter gekennzeichnet, in dem ein Molekularsieb, beladen mit Tritium in Form von HTO bzw. T_2O und umhüllt von einem Füllstoff, eingeschlossen ist.

5 Ein Molekularsieb enthält in einer Umhüllung Zeolithe, die für den vorliegenden Anwendungszweck eine möglichst hohe Selektivität für Wasserdampf und eine hohe Temperaturbeständigkeit in beladenem Zustand bis über $300^{\circ}C$ haben sollten.

10

Der Behälter kann aus beispielsweise Reinaluminium, Titan oder Edelstahl bestehen, da diese Metalle gegen Wasserstoffdiffusion besonders dicht und zudem korrosionsfest sind. Dabei zeichnet sich insbesondere Reinaluminium aus,
15 weil es eine sehr niedrige Permeationsrate für HT, hohe Biegsamkeit und somit niedrige Bruchgefahr, Unempfindlichkeit gegen Radiolyse, Unbrennbarkeit sowie Unempfindlichkeit gegen Wasser infolge Ausbildung einer zusammenhängenden Oxidschicht aufweist, die eine Dicke von
20 50 bis 60 Å haben sollte. Diese Schicht kann durch Eloxieren noch auf Werte von 5 bis 6 µm verstärkt werden, wodurch eine zusätzliche Permeationshemmung bewirkt wird.

Zur sicheren und völlig dichten Verschlließung sollte der
25 Behälter mit einem Blindflansch versehen oder zugeschweißt sein. Die Verschweißung erfolgt vorzugsweise durch Elektronenstrahl im Vakuum. Der dabei entstehende Hohlraum bietet eine hohe Sicherheit vor Druckanstieg im Innenraum durch Radiolyse oder Zersetzungsgase bei hohen Temperaturen.

30

Als zusätzliche Sicherungsmaßnahme kann vorgesehen sein, daß der Behälter mit glasfaserverstärktem Kunststoff, beispielsweise Polyester-, Phenol- oder Epoxidharz, oder mit Material von der Art, wie es bei der Herstellung von Hitze-
35 schilden an Raumkapseln zur Anwendung kommt, ummantelt wird.

Hierdurch wird die mechanische Festigkeit noch mehr erhöht und die Beständigkeit gegen aggressive Flüssigkeiten oder Gase weiter verbessert.

- 5 Das Molekularsieb sollte eine Patrone aus Reinaluminium als Umhüllung haben. Dabei kann auch die Patrone mit einer Oxidschicht von 50 bis 60 Å Dicke gegebenenfalls mit einer Eloxierung versehen sein.
- 10 Zur Befüllung der Patrone dienen Schnellverschlüsse nach Art der bekannten Quickconnectorverschlüsse. Diese Verschlüsse sind so ausgebildet, daß sie sich nur dann automatisch öffnen, wenn dazu passende Anschlüsse angebracht sind. Ansonsten sind sie vakuumdicht verschlossen, so
- 15 daß keine Kontaminationsgefahr besteht. Außerdem lassen sie sich jederzeit ohne Kontaminationsgefahr öffnen, beispielsweise um das Tritium auf eine kleinere spezifische Endlagerungsaktivität zu verdünnen oder mittels Durchleiten eines Inertgasstromes kontrolliert zu entnehmen. Beim
- 20 Durchleiten des Inertgasstromes können Menge und Konzentration des Tritium mittels Einstellung einer gewählten Temperatur im Bereich von -190°C bis $+300^{\circ}\text{C}$ gesteuert werden. Dabei kann die Entnahmemenge je nach Wunsch genau dosiert werden.
- 25 Es besteht die Möglichkeit, daß in einem Behälter auch mehrere Molekularsiebe eingeschlossen werden. Dann ist es zweckmäßig, Sollbruchstellen in den Bereichen zwischen den Molekularsieben vorzusehen, damit sie auch einzeln aus
- 30 dem Behälter entnommen werden können. Die verbleibenden Molekularsiebe sind dann weiterhin ummantelt und können wieder abgelagert werden.
- 35 Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung ist vorgeschlagen, daß der Füllstoff aus Kunststoff, beispielsweise Po-

lyester-, Epoxid- oder Phenolharz, und/oder Gips und/oder Zement besteht. Diese Stoffe, insbesondere die drei letztgenannten, fördern oder unterhalten die Verbrennung nicht.

5 Zusätzlich sollte zwischen dem Molekularsieb und dem Füllstoff eine Trennwachschicht vorgesehen werden. Durch die weichere Konsistenz des Trennwachses wird das Molekularsieb, insbesondere wenn es mit Quickconnectorverschlüssen versehen ist, bei einer späteren Öffnung vor Beschädigungen geschützt, da der Trennwachs eine direkt Verbindung
10 mit dem Füllstoff verhindert. Sowohl Füllstoff als auch Trennwachs können kleiner Tritiummengen aufnehmen, die an den Verschlüssen der Patrone während des Vorganges haften geblieben sind. Der Mehrschichtenaufbau bildet wegen der
15 verschiedenartigen chemischen Angreifbarkeit einen optimalen Schutz vor äußerer Korrosion.

Es können auch eine größere Anzahl von der erfindungsgemäßen Vorrichtung in 200 l-Abfallbehälter eingebracht,
20 mit Beton verfüllt und dann zur Endlagerung, beispielsweise in ein Salzbergwerk, transportiert werden.

In der Zeichnung ist die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen näher veranschaulicht. Es zeigen:
25

Fig. 1 eine Vorrichtung zur Lagerung von Tritium
 mit einem Molekularsieb im Längsschnitt und

30 Fig. 2 eine Vorrichtung mit drei Molekularsieben
 im Längsschnitt.

Fig. 1 zeigt ein Molekularsieb 1, bestehend aus einer Molekularsiebfüllung 1a und einer diese umhüllenden Patrone 2 aus Reinaluminium, wobei die Patrone 2 mit Schnell-
35

verschlüssen 3, 4 versehen ist. Die Patrone 2 ist mit einer Trennwachsschicht 5 umhüllt, damit die Patrone 2 keine Verbindung mit dem Füllstoff 6 eingeht, in den das Molekularsieb eingelagert ist. Die äußere Umhüllung wird durch einen Behälter 7, beispielsweise ebenfalls aus Reinaluminium, gebildet, der mit einem Deckel 8 verschlossen ist. Die Verschlusstelle ist mit einer Schweißnaht 9 abgedichtet.

Fig. 2 zeigt eine Vorrichtung zur Lagerung von Tritium, in die drei Molekularsiebe 10, 11, 12 in Patronenform eingebettet sind. Auch diese Molekularsiebe 10, 11, 12 sind jeweils von einer Trenwachsschicht 13 und von einem Füllstoff 14, beispielsweise Kunststoff oder Gips, sowie von einem Behälter 15 aus Reinaluminium umschlossen. Der Behälter 15 ist zusätzlich noch mit einer mehrlagigen, glasfaserverstärkten Kunststoffschicht 16 ummantelt und mittels eines Blindflansches mit einer Metalledichtung 17 abgedichtet. Die Kunststoffschicht 16 schließt den Behälter 15 gas- und flüssigkeitsdicht ab und bildet einen guten Schutz gegen aggressive Flüssigkeiten oder Gase.

Zur nachträglichen Trennung bzw. Wiederöffnung kann der Behälter 15 aufgesägt werden, wobei die Molekularsiebe 10, 11, 12 freigelegt werden. Zur Erleichterung des Auftrennens können Sollbruchstellen 18, 19 am Behälter 15 vorgesehen werden.

Sobald die Molekularsiebe 10, 11, 12 freigelegt sind, können die Schnellverschlüsse 10 an eine Gas- oder Spülleitung angeschlossen werden. Mittels Hindurchleiten eines Inertgases kann das Tritium wieder aus den Molekularsieben 10, 11, 12 herausgelöst werden. Die Verschlüsse sind dabei als sogenannte Quickconnectorverschlüsse ausgebildet, die sich automatisch öffnen, wenn die dazu passenden

Anschlüsse angebracht werden und ansonsten absolut vakuum-
dicht schließen.

Patentanwalt Dipl.-Ing. Paul, Erftstr. 82, D-4040 Neuss 1

Erftstr. 82
D-4040 Neuss 1
Tel.: (0 21 01) 27 32 32
Telex: 8517406 dap d
Datum:

Mein Zeichen: 5 mt K 279

Ihr Zeichen:

Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich

5 Verfahren zur Lagerung von Tritium, insbesondere von
Tritiumabfällen aus Kernkraftwerken sowie Vorrichtung
zur Durchführung dieses Verfahrens

Ansprüche:

10

1. Verfahren zur Lagerung von Tritium, insbesondere von Tritiumabfällen aus Kernkraftwerken, dadurch gekennzeichnet, daß das Tritium zu HTO bzw. T_2O oxidiert, an einem Adsorbens mit Molekularsiebeigenschaften gebunden und das Adsorbens dann von einem gegen Wasserdiffusion dichten, korrosionsfesten Metallbehälter umgeben wird.
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation des Tritiums durch Oxidation von HT oder tritiierten organischen Verbindungen an erhitztem Kupferoxid erfolgt.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Tritium unter trockenem Inertgas an dem
25

Adsorbens gebunden wird.

4. Vorrichtung zur Lagerung von Tritium unter Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen aus einem gegen Wasserstoffdiffusion dichten Metall bestehenden Behälter (7, 15), in
5 den ein Molekularsieb (1, 10, 11, 12), beladen mit Tritium in Form von HTO bzw. T_2O und umhüllt von einem Füllstoff (6, 14) , eingeschlossen ist.
- 10 5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekularsieb (1, 10, 11, 12) eine hohe Selektivität für Wasserdampf und eine hohe Temperaturbeständigkeit in beladenem Zustand bis über 300° Celsius besitzt.
- 15 6. Vorrichtung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (7, 15) aus Reinaluminium, Titan oder Edelstahl besteht.
- 20 7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der aus Reinaluminium bestehende Behälter (7, 15) mit einer Oxidschicht von 50 bis 60 Å, gegebenenfalls verstärkt durch eine Eloxierung, versehen ist.
- 25 8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (7, 15) zugeschweißt oder mit einem Blindflansch versehen ist.
- 30 9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (15) mit glasfaserverstärktem Kunststoff, beispielsweise Polyester-, Phenol- oder Epoxidharz, oder mit Material von der Art, wie es bei der Herstellung von Hitzeschilden bei Raumkapseln zur Anwendung kommt, ummantelt ist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekularsieb (1, 10, 11, 12) eine Patrone (2) aus Reinaluminium als Umhüllung aufweist.
- 5
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Patrone (2) eine Oxidschicht von 50 bis 60 Å Dicke, gegebenenfalls verstärkt durch eine Eloxierung, hat.
- 10
12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Patrone (2) Schnellverschlüsse nach Art der Quickconnectorverschlüsse aufweist.
- 15
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Behälter (15) mehrere Molekularsiebe (10, 11, 12) eingeschlossen sind.
- 20
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (15) Sollbruchstellen (18, 19) in den Bereichen zwischen den Molekularsieben (10, 11, 12) aufweist.
- 25
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff (6, 14) aus Kunststoff, beispielsweise Polyester-, Phenol- oder Epoxidharz, und/oder Gips und/oder Zement besteht.
- 30
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Molekularsieb (1, 10, 11, 12) und dem Füllstoff (6, 14) eine Trennwachsschicht (5, 13) vorgesehen ist.

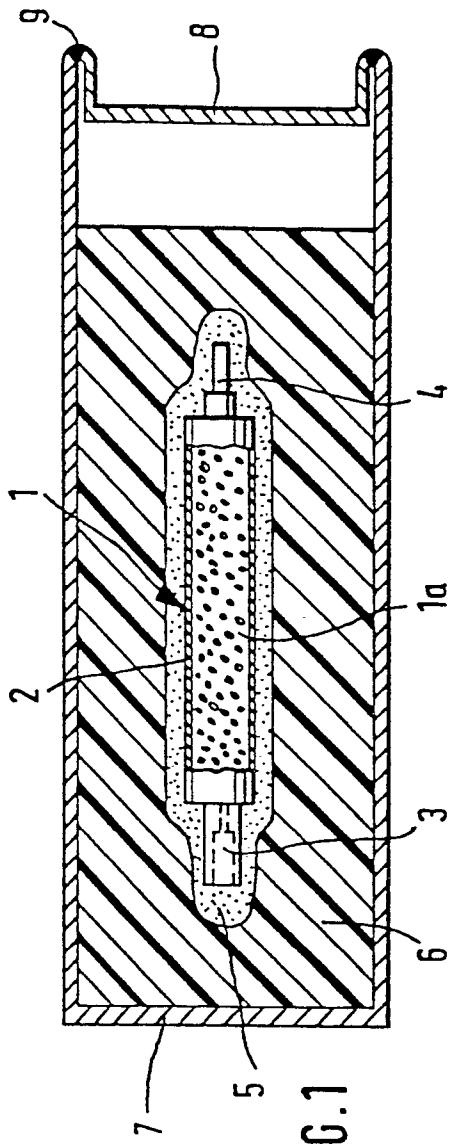


FIG. 1

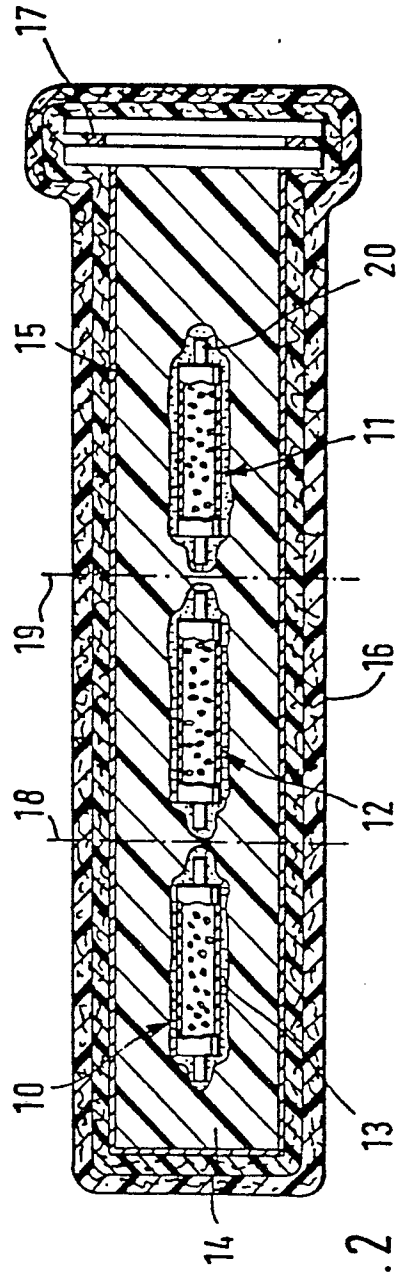


FIG. 2