

⑤

Int. Cl. 2:

G 21 F 9/02

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 54 468 A1

Offenlegungsschrift 24 54 468

①

②

③

④

Aktenzeichen: P 24 54 468.1

Anmeldetag: 16. 11. 74

Offenlegungstag: 20. 5. 76

⑩

Unionspriorität:

⑫ ⑬ ⑭

—

⑤

Bezeichnung: Verfahren zur Abscheidung von Uranhexafluorid an speziellen Aktivkohlen

⑦

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑧

Erfinder: Bannasch, Wolfgang, Dr., 5170 Jülich

DT 24 54 468 A1

Gr/IK

509 Leverkusen, Bayerwerk

15. Nov. 1974

Verfahren zur Abscheidung von Uranhexafluorid an speziellen Aktivkohlen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Abscheidung von Uranhexafluorid aus Gasströmen an speziellen Aktivkohlen, das im Störfungsfall in kerntechnischen Anlagen freigesetzt werden kann. Es handelt sich hierbei in der Regel um solche Anlagen, in denen das Uranhexafluorid auch im flüssigen Aggregatzustand gehandhabt wird, was wegen der Lage des Tripelpunktes (64°C bei 1134 Torr) bei Überdruck geschieht. Hierbei kommen Anreicherungsanlagen in Frage, in denen der Gehalt des Isotops U-235 von seinem natürlichen Wert von 0,7 % künstlich angehoben wird, sowie Konversions- bzw. Rekonversionsanlagen, in denen das Uran in das Hexafluorid überführt bzw. dieses nach Verlassen der Anreicherungsanlage wieder in eine für den Reaktoreinsatz geeignete Form überführt wird.

Die Abscheidung von Uranhexafluorid aus der Gasphase ist innerhalb der UF_6 -Technologie in zweifacher Hinsicht von Bedeutung. Hierbei ist zwischen Vorgängen, die der Produktreinigung und -isolierung dienen, und solchen, die sicherheitstechnisch

relevant sind, zu unterscheiden.

Bekannt ist die Festabscheidung von UF_6 durch Ausfrieren (Desublimation) oder als Flüssigkeit unter erhöhtem Druck. Ferner ist es möglich, UF_6 über Adsorbentien abzuscheiden. Als feste Adsorbentien für die Produktreinigung und -isolierung sind Fluoride der Alkali- und Erdalkalimetalle, ferner aktives Aluminiumoxid, bekannt. Auch Aktivkohle sowie flüssige Absorptionsmittel wie C_8F_{16} oder $C_2Cl_2F_4$ wurden zur UF_6 -Isolierung aus Gasströmen getestet, erlangten jedoch keine technische Bedeutung.

Der Einsatz des bekannten Absorptionsmittels Natriumfluorid weist den Nachteil auf, daß die Abscheidungsstrecke ständig auf einer Betriebstemperatur von ca. $100^{\circ}C$ gehalten werden muß, um eine genügend rasche und sichere Abscheidung durch die Bildung des Komplexes $x \cdot NaF \cdot UF_6$ ($x = 2$ bis 10) zu gewährleisten. Da in der Regel der Sorptionsstrecke eine Filteranordnung, z. B. Schwebstofffilter, nachgeschaltet werden, wird im Falle der Abscheidung von UF_6 über Natriumfluoridkomplexe die Filterkonstruktion aufwendig und stör anfällig. Ferner weisen schon mit unverdünntem UF_6 beaufschlagte NaF-Packungen Beladungswerte von nur maximal $1 \text{ g } UF_6/\text{g}$ Natriumfluorid auf, obwohl das Natriumfluorid nur in besonders aktivierter und damit kostspieliger Form eingesetzt werden muß.

Die Anwendung von Aluminiumoxid als Adsorbens zeigt ähnliche Nachteile. Hier ist für die sichere Abscheidung des UF_6 das Erreichen einer Anspringtemperatur notwendig, die nur bei hohen Partialdrucken des UF_6 im Schleppegas ohne Fremdbeheizung der Packung erreicht wird. Will man dieses Risiko ausschließen, so ist ebenfalls eine Vorheizung wie im Falle des Natriumfluorids erforderlich. Ein weiterer Nachteil be-

steht darin, daß hohe Uranhexafluoridangebote zu starkem Verbacken des Aluminiumoxidbettes führen, so daß Verstopfungen nicht ausgeschlossen werden können.

Bei Aktivkohle als Absorbens (contribution from the Kellex corporation, Research paper No. E 12/D, April 12, 1946, Report No. KZ 5585) erfolgte die Beladung der Kohle in allen Fällen mit Uranhexafluoridmengen, die erheblich über dem Absorptionsvermögen der Kohle lagen, was im Gegensatz der zu hier vorliegenden sicherheitstechnischen Problemstellung, nämlich das Uranhexafluorid selbst bei kurzzeitig extremen Konzentrationen praktisch quantitativ aufzufangen und unschädlich zu machen, steht. Über die verwendeten Aktivkohletypen liegen keine Angaben vor, die einen Anstoß zum Einsatz zur Aufnahme größerer Mengen durchgebrochenen Uranhexafluorids im Störfall geben könnten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, in einem einfachen Verfahren längs einer Sorptionsstrecke unter Verwendung geeigneter Sorbentien eine sichere Abscheidung für Uranhexafluorid und dessen Hydrolyseprodukte zu erreichen. Dieses Verfahren soll auf den Störfall spontan ansprechen und ihn unter Kontrolle halten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Abscheidung von im Störfall freigesetztem Uranhexafluorid aus Gasströmen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die uranhexafluoridhaltigen Gase mit Aktivkohle auf der Basis von Erdöl- und/oder Steinkohle mit einem Aschegehalt von 4 bis 6 Gew.-% und mit einer Benzolleistung von 50 - 60 g Benzol/100 g Aktivkohle in Kontakt gebracht werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung von Aktivkohlen auf der Basis von Erdöl- und/oder Steinkohle mit einem Aschegehalt von 4 bis 6 Gew.-% und mit einer

.4.

Benzolleistung von 50 - 60 g Benzol/100 g Aktivkohle zur Adsorption von Uranhexafluorid. Die erfindungsgemäße Adsorption von Uranhexafluorid kann aus uranhexafluoridhaltigen Gasen mit Temperaturen von Umgebungstemperatur bis 200°C, vorzugsweise 70 bis 200°C erfolgen. Die Aktivkohleabsorptionsschicht kann auf Temperaturen von Umgebungstemperatur bis 200°C, vorzugsweise Umgebungstemperatur gehalten werden. Diese Temperatureinstellung kann gegebenenfalls auch durch indirekte Kühlung oder Heizung der Aktivkohleschicht erfolgen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Aktivkohlesorptionsstrecke den in der Regel in kerntechnischen Anlage installierten Schwebstofffiltern

vorgeschaltet.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß nur Aktivkohlen mit speziellen Eigenschaften für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbar sind. Besonders geeignet nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Aktivkohlen, die neben den bereits angeführten Eigenschaften durch Wasserdampfaktivierung gewonnen werden und eine Körnung von 2 bis 6 mm, vorzugsweise 3 bis 4 mm besitzen. Diese Aktivierung kann beispielsweise in bekannter Weise bei der Herstellung der Aktivkohle selbst erfolgen.

Als Beurteilungskriterien der verschiedenen Aktivkohle-Typen wurde der Verlauf von Durchbruchkurven bzw. das Konzentrationsprofil innerhalb einer Aktivkohlesorptionsstrecke in Strömungsrichtung sowie die Beladung (g Uranhexafluorid/g Aktivkohle) herangezogen. Der Testanordnung lag das in

Figur 1 vereinfacht dargestellte Schema zugrunde. Diese Anordnung gestattete bei Beladung bis über Durchbruch von Uranhexafluorid die Aufnahme von Durchbruchskurven durch differentielle Bestimmung der durchgebrochenen Uranhexafluorid-Menge. Wird dagegen die Beladung vor Erreichen des Durchbruchs von Uranhexafluorid gestoppt, ist die Ermittlung des Konzentrationsprofils in Strömungsrichtung möglich.

In der Figur kommen den Zahlen folgende Bedeutung zu:

- 1 = Stickstoffbombe;
- 2 = Uranhexafluoridbombe;
- 3, 4, 5, 6, 7, 14, 15, 16 = Ventile;
- 8, 9 = Massenflußmesser;
- 10 = Druckmesser;
- 11 = Absorptionsstrecke;
- 12 = Thermoelement;
- 13 = Druckmesser;
- 17 = Umwegleitung;
- 18, 19 = Natriumfluoridabsorptionsstrecken;
- 20, 21, 22, 24 = Ventile;
- 23 = Gasprobenahme;
- 25 = Gaswaschflasche.

Im einzelnen gliedert sich die Testanordnung nach Figur 1 in drei Teile, nämlich Gas-, Misch- und Dosiereinrichtung 1 bis 10, Absorptionsstrecke 11 bis 12 und Auffangeinrichtungen für das abströmende Gas 13 bis 24.

Die Abtestung gestaltet sich wie folgt:

Zur Herstellung definierter N_2 - UF_6 -Gemische kann durch Betätigen der Ventile 3, 5 und 6 einer Stickstoffbombe 1 sowie durch Betätigen der Ventile 4 und 7 einer in einem Heizbad installierten Uranhexafluorid-Bombe 2 Stickstoff bzw. UF_6 mit konstantem Volumenstrom entnommen werden. Die Ermittlung dieser Ströme erfolgt in den Massenflußmessern 8 und 9. Die

Zusammenführung beider Gasleitungen wird hinter diesen Meßgeräten vorgenommen.

Die Absorptionsstrecke 11 besteht aus einer senkrechten Anordnung untereinander gleicher Einzelkammern, die als Trageböden Drahtnetze besitzen. Das Uranhexafluorid-Stickstoffgemisch durchströmt die Anordnung von unten nach oben. In die Mitte einer jeden Kammer ragt ein Thermoelement 12, um die zeitliche Temperaturänderung in jeder Kammer verfolgen zu können.

Das die Absorptionsstrecke verlassende Gas kann durch Betätigung der Ventile 14, 15 bzw. 16 entweder über die Umwegleitung 17 oder über die NaF-Absorptionsstrecken 18 und 19 abströmen. Durchbruchskurven für Uranhexafluorid werden aufgenommen, in dem das durchgebrochene Uranhexafluorid bei geschlossener Umwegleitung 14 und 17 jeweils auf einer der beiden Natriumfluoridabsorptionsstrecken 18 bzw. 19 während definierter Zeitintervalle akkumuliert und durch Auswaage bestimmt wird.

Die Konzentrationsprofile innerhalb der Absorptionsstrecke können ermittelt werden, indem man den Beladungsvorgang vor Durchbruch des Uranhexafluorids in der letzten Kammer, zweckmäßigerweise nach Beladung einer mittleren Kammer stoppt und für jede Kammer die spezifische Beladung durch Auswägen der absorbierten UF_6 -Menge bestimmt.

Bei bekannter Aktivkohlevorlage läßt sich dann die spezifische Beladung B als Kenngröße in der Form g Uranhexafluorid/g Aktivkohle berechnen.

Erfolgt die Abnahme dieser Werte, in Strömungsrichtung Kammer für Kammer betrachtet, sehr schnell, so spricht man von einem steilen Durchbruch. Dieser Tatbestand ist für die Auslegung eines Filters günstig, da die Absorptionsstrecke dann wesent-

lich kürzer gebaut werden kann.

Durch Einbau einer Gasprobenahme 23 mit den Ventilen 22 und 24 ist es möglich, das abströmende Gas einer Gasanalyse zu unterwerfen. Den gleichen Zweck verfolgt die hinter der Gasprobenahme installierte Gaswaschflasche 25, in der das Schleppgas von unter Umständen mit geführten Reaktionsgasen getrennt werden kann.

Versuchsergebnisse:

1) Spezifische Beladung

Zur Ermittlung der bei Raumtemperatur erreichbaren spezifischen Beladung für verschiedene Aktivkohletypen wurden in der in Figur 1 gezeigten Anordnung 10 Kammern hintereinander geschaltet. Die vorgelegte Aktivkohlemenge betrug abhängig vom Schüttgewicht der getesteten Kohletype, 6 - 10 g je Kammer. Der Volumenstrom des Schleppgases Stickstoff betrug 30 l/h, der UF_6 -Massenstrom 90 g/h, so daß sich ein UF_6 -Partialdruck von 130 Torr ergab. Diese Bedingungen wurden bei allen Versuchen konstant gehalten. Da die Fixierung des Uranhexafluorids auf der Kohle exotherm verläuft, ließ sich das Fortschreiten der Absorptionsfront durch Aufnahme der zeitlichen Abfolge der sich einstellenden Temperaturmaxima sehr einfach ermitteln. Auf diese Weise war es möglich, den Beladungsvorgang z. B. während der Beladung von Kammer 5, d. h. bei Erreichen des Temperaturmaximums in dieser Kammer, zu stoppen. Die in Kammer 1 bis 4 ermittelten Beladungswerte stellen dann den Maximalwert dar, der unter den gewählten Betriebsbedingungen für die betrachtete Kohle zu erreichen ist.

In Tabelle 1 sind die getesteten Kohletypen näher charakterisiert und der aus Kammer 1 bis 4 gemittelte Beladungswert B g Uranhexafluorid / g Aktivkohle angegeben.

Tabelle 1:

Versuch	Rohstoff	Akti- vierung	BET-Ober- fläche /m ² /g	Benzollei- stung ⁺ g Benzol 100g Kohle	Aschege- ⁺⁺ halt Gew.-%	spez. Be- ladung g UF ₆ /g Koh- le
1	Torf	chem.	1400-1500	65-70	3	0.5
2	Torf	chem.	1000-1400	50	3	0.4
3	Erdöl	H ₂ O-Dampf	500-800	35	2	1.8
4	Stein- kohle	H ₂ O-Dampf	1200-1500	60	6	5.2
5	Torf	chem/H ₂ O- Dampf	1400-1500	55-65	4	0.3

⁺ Benzolleistung ist die Gleichgewichtsbeladung (g. Benzol/100 g Aktivkohle), die erreicht wird, wenn ein bei 20°C zu 90 % mit Benzol gesättigter Luftstrom über die Kohle geleitet wird.

⁺⁺ Hierbei handelt es sich um Durchschnittswerte.

2) Konzentrationsprofil

.9-

In der Figur 2 ist die spezifische Beladung für jede Kammer aufgetragen, wobei das Gas in Kammer 1 eintrat und sukzessiv alle weiteren Kammern beaufschlagte, um nach Passieren von Kammer 10 wieder auszutreten. Der Uranhexafluoridstrom wurde gestoppt als die Front die Mitte der Kammer 5 erreichte.

(Figur 2, Abszisse: Kammernummer, Ordinate: g UF_6 / g Aktivkohle)

Das Diagramm läßt folgende Schlüsse zu:

Bei der gewählten Auftragsweise entspricht die Fläche unter jeder Kurve der gesamten absorbierten Uranhexafluoridmenge. Somit wäre bei Verwendung der Kohle A gegenüber der erfindungsgemäßen Kohle ein mindestens 5 mal längerer Absorber notwendig, um die gleiche Uranhexafluoridmenge abzuscheiden.

Weiterhin fällt auf, daß die Abnahme der erzielten spezifischen Beladungswerte hinter Kammer 5 bei den Aktivkohletypen der Versuche 3 und 4 wesentlich steiler verläuft als bei dem Aktivkohletyp des Versuchs 1. Das hat zur Folge, daß man bei den Versuchen 3 und 4 mit der aus dem Beladungswert berechneten Menge Kohle auskommt und auf die Anbringung zusätzlicher nachgeschalteter Filterelemente verzichten kann.

Patentansprüche:

-10-

- 1) Verfahren zur Abscheidung von im Störfall freigesetztem Uranhexafluorid aus Gasströmen, dadurch gekennzeichnet, daß die uranhexafluoridhaltigen Gase mit Aktivkohle auf der Basis von Erdöl- und/oder Steinkohle mit Aschegehalt von 4 bis 6 Gew.-% und mit einer Benzolleistung von 50 - 60 g Benzol/100 g Aktivkohle in Kontakt gebracht werden.
- 2) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die uranhexafluoridhaltigen Gase Temperaturen von Umgebungstemperatur bis 200°C, vorzugsweise 70 bis 200°C besitzen.
- 3) Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohlen eine Körnung von 2 bis 6 mm, vorzugsweise 3 bis 4 mm besitzen und/oder einer Aktivierung mit Wasserdampf unterworfen werden.
- 4) Verwendung von Aktivkohlen auf der Basis von Erdöl- und/oder Steinkohle mit einem Aschegehalt von 4 bis 6 Gew.-% und mit einer Benzolleistung von 50 bis 60 g Benzol/100 g Aktivkohle zur Absorption von Uranhexafluorid.

11

Leerseite

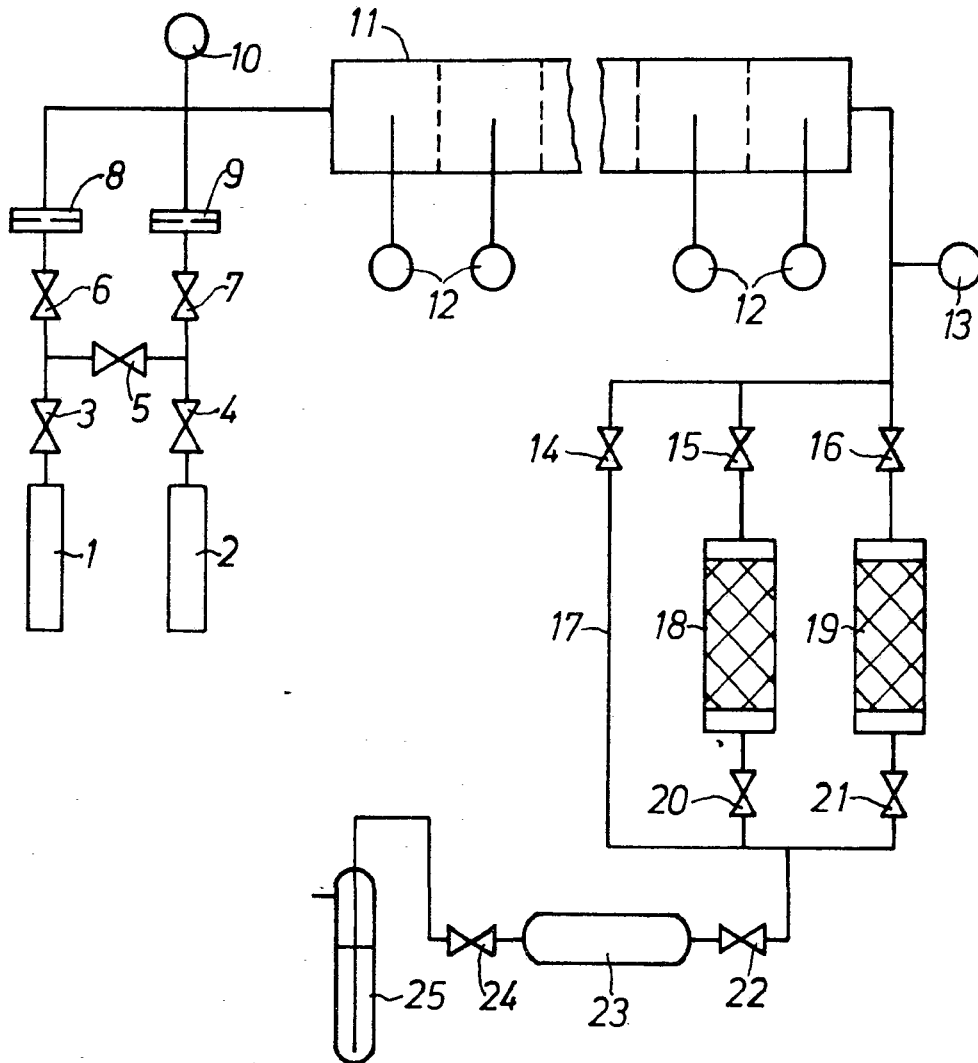


FIG. 1 X

609821/0543

-12.

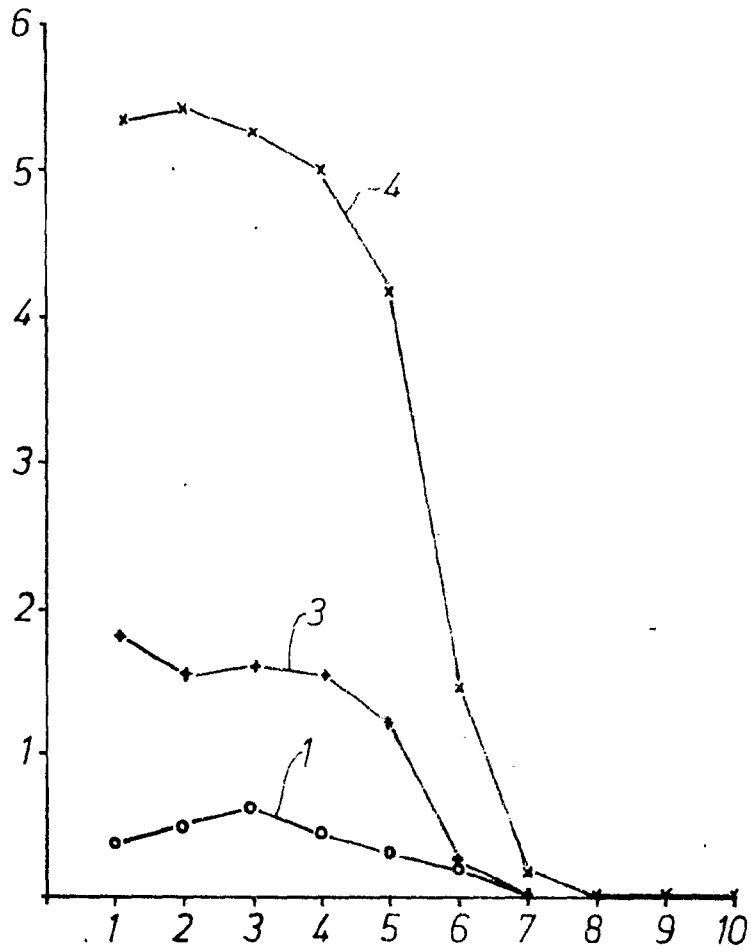


FIG. 2