

⑤

Int. Cl. 2:

G 21 C 19/30

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 25 45 001 A1

①

Offenlegungsschrift 25 45 001

⑰

Aktenzeichen: P 25 45 001.5

⑳

Anmeldetag: 8. 10. 75

㉔

Offenlegungstag: 13. 5. 76

③

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

7. 11. 74 USA 521755

⑤④

Bezeichnung: Verfahren und Anlage zum Entfernen von Tritium aus dem Kühlwasser eines Kernreaktors

⑦①

Anmelder: Aerojet-General Corp., El Monte, Calif. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter: Liebau, E., Dr.-Ing.; Liebau, G., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8900 Augsburg

⑦②

Erfinder: O'Brien, Charles J., Citrus Heights, Calif. (V.St.A.)

DT 25 45 001 A1

2545001

PATENTANWÄLTE
DR. ING. E. LIEBAU
DIPL. ING. G. LIEBAU

89 Augsburg 22, den 7.10.1975
Rilkestraße 10

Unser Zeichen A 9829
(Bei Rückantwort bitte angeben)

Ihr Zeichen

Aerojet-General Corporation
9100 East Flair Drive
El Monte, California 91734 / USA

Verfahren und Anlage zum Entfernen von Tritium aus dem
Kühlwasser eines Kernreaktors.

Die Erfindung bezieht sich auf radioaktive Abfälle und insbesondere auf das Entfernen und die Konzentration von radioaktivem Tritium aus dem zum Kühlen eines Kernreaktors verwendeten Wasser.

Tritium ist eine radioaktive Isotope von Wasserstoff. Eine kleine Menge des zur Kühlung von Kernreaktoren verwendeten Wassers wird durch Strahlung in tritiumhaltiges Wasser, d.h. in HTO und T₂O, umgewandelt. Es ist wünschenswert,

609820/0289

das tritiumhaltige Wasser von dem normalen Wasser zu entfernen, so daß es entweder sicher gelagert werden kann, bis seine Radioaktivität abklingt, oder für Zwecke, beispielsweise als Fusionsenergie, ausgenutzt werden kann. Tritiumhaltiges Wasser ist jedoch chemisch und physikalisch normalem Wasser ähnlich und mit einer solch großen Menge normalen Wassers in einem Reaktorkühlsystem gemischt, daß übermäßige Mengen Reaktionsmaterial und/oder -energie zum Abtrennen des Tritiums nach den bisher bekannten Methoden erforderlich sind. Gegenwärtig gebaute Reaktoren haben Wasserkühlsysteme mit geschlossenem Kreislauf, der mehr als $367,145 \text{ m}^3$ (97 000 Gallonen) Wasser aufnehmen kann. Eine Verteilung von nur 0,057 g Tritium in diesen $367,145 \text{ m}^3$ Kühlwasser ergibt ein potentiell gefährliches Strahlungsniveau von 550 Ci und muß entfernt werden.

Es ist bekannt, daß Tritium chemisch mit vielen anderen Materialien in Wechselwirkung tritt, so daß vorgeschlagen wurde, Tritium aus dem Reaktorkühlwasser durch chemische Wechselwirkung zu entfernen. Im besonderen wurde vorgeschlagen, das Kühlwasser mit Calciumcarbid umzusetzen, um tritiiertes Acetylen zu erhalten, das leicht zu einem Feststoff von geringem Volumen polymerisiert werden kann. Calciumcarbid tritt jedoch auch mit normalem Wasser in Reaktion, wobei normales Acetylen entsteht. Ein solches Verfahren würde daher undurchführbar große Mengen Calciumcarbid erfordern und primär normales Wasser in Polyacetylen umwandeln. Es würden etwa 852 185 200 kg (1.880.000.000 pounds) Calciumcarbid für gerade eine einzige Behandlung eines Kühlsystems von $367 145 \text{ m}^3$ (97 000 Gallonen) Kühlsystem nötig sein.

Desgleichen wurde vorgeschlagen, Tritium aus dem Reaktorkühlwasser dadurch zu entfernen, daß das Wasser zuerst elek-

trolysiert wird, um Sauerstoff abzutrennen, dann die Hauptmenge des Wasserstoffs vom Tritium durch eine Substanz, wie Vanadiumhydrid, zu entfernen und schließlich das Tritium und den Wasserstoff mit Zirkon oder einem anderen tritiumfixierenden Material in Reaktion zu bringen, um einen tritiierten Feststoff von geringem Volumen zu erhalten. Der Hauptnachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß eine übermäßig große Energie zum Elektrolysieren der großen Menge Kühlwasser, die in den gegenwärtigen Reaktoren vorhanden ist, erforderlich ist.

Die Erfindung ist daher auf ein Verfahren und eine Anlage zum Entfernen und Konzentrieren von Tritium aus dem Kühlwasser eines Kernreaktors gerichtet, ohne daß übermäßige Material- oder Energiemengen verwendet werden. Tritium wird zuerst aus dem Reaktorkühlwasser in eine stärker konzentrierte Verteilungsform überführt und dann aus der stärker konzentrierten Verteilungsform entfernt.

Das dargestellte System ergibt eine konzentrierte Tritiumverteilung durch einen zweistufigen Überführungsprozeß, bei welchem in jeder Stufe ein stärker basisches, labiles wasserstoffhaltiges Material kontaktiert wird. Es kann jedoch eine beliebige Anzahl von Überführungsstufen unter Verwendung von einem oder mehreren Materialien mit verschiedenen Affinitäten für Tritium vorgesehen werden. Tritium wird zu jedem Material überführt, das labile Wasserstoffatome enthält. Materialien, die hohe pH-Werte haben, haben eine stärkere Affinität für Tritium und fördern daher höhere Tritiumkonzentrationen als solche mit niedrigeren pH-Werten oder, mit anderen Worten, solche die weniger stark basisch sind. Bei dem nachfolgend beschriebenen zweistufigen Überführungsprozeß wird Tritium aus dem Reaktorwasser

in einen Zwischenprodukt-Feststoff überführt und dann zu einer stärker basischen Flüssigkeit. Dies ergibt eine gute Tritiumkonzentration. Und die konzentrierte Tritiumverteilung kann wirksam und einfach aus einem flüssigen Medium durch Verfahren, wie durch die Destillation, entfernt werden, ohne daß übermäßig große Energiemengen erforderlich sind.

Die hier beschriebene Anlage besitzt zwei Austauschzellen oder Behälter, die Material enthalten, das etwas stärker basisch als das Reaktorwasser ist. Diese Zellen sind mit dem Reaktorkühlsystem in der Weise verbunden, daß eine der Zellen dazu verwendet werden kann, Tritium aus dem Reaktorkühlwasser zu entfernen, während die Tritiumanreicherung aus der anderen durch Waschen mit einer stärker basischen Flüssigkeit entfernt wird. Die Austauschzellen sind ferner mit einer Destillationsanlage verbunden, um Tritium aus der Waschflüssigkeit zu entfernen. Diese Verbindung ermöglicht eine einfache Rückführung und Wiederverwendung der Waschflüssigkeit.

Im Folgenden ist ein Ausführungsbeispiel der Erfindung für das Entfernen von Tritium aus Kernreaktor-Kühlwasser anhand der Zeichnung näher erläutert.

Die Zeichnung zeigt eine Anlage 10 zum Entfernen von Tritium aus Wasser, das zum Kühlen eines Kernreaktors 12 verwendet worden ist. Das Kühlwasser fließt durch den Reaktor 12 in Form einer geschlossenen Schleife und Wasser wird aus der Anlage 10 über den Reaktor 12 zurückgeleitet. Die Tritiumentfernungsanlage 10 umfaßt einen Wärmeaustauscher 13 zum Kondensieren vorhandenen Wasserdampfes und Austauschzellen 14 und 16 zum Extrahieren von Tritium aus dem den Reaktor 12 kühlenden Kühlwasser. Die Austauschzellen sind Behälter zur Aufnahme eines Materials, das eine höhere Affi-

nität für Tritium als das Reaktorkühlwasser hat. Die Anlage 10 weist ferner einen Tank 18 zur Aufnahme einer Waschflüssigkeit auf, die eine höhere Affinität zu Tritium hat und daher Tritium aus den Zellen 14 und 16 entfernt. Ferner ist die Anlage mit einer Pumpe 20 versehen, durch welche die Waschflüssigkeit durch die Anlage gepumpt werden kann, sowie mit einer Destillationseinrichtung 22 zum Abtrennen von Tritium aus der Waschflüssigkeit und einem Behälter 24 zur Aufnahme von konzentriertem Tritium aus der Destillationseinrichtung 22. Ventile 26, 27, 28 und 29 dienen zur Regelung der Reaktorkühlwasserströmung durch die Anlage 10. Ventile 30, 31, 32 und 33 dienen zur Regelung der Strömung der Waschflüssigkeit und ein Ventil 34 ist vorgesehen, um den Gefällefluß des konzentrierten Waschlösungsrückstandes von der Destillation zurück zum Speichertank 18 zu regeln.

Es kann eine Anzahl verschiedener Materialien in den Austauschzellen 14 und 16 und für die Waschflüssigkeit verwendet werden. Während der Entwicklung und Erprobung der Erfindung wurden Materialien enthaltend als Substituenten Alkohol-(-OH), Säure-(-COOH), Aceton-(-C=O), Aldehyd-(-C=O), Äther-(-C-O-C-) und Amin-(-NH₂)-Gruppen wurden zum Ent^Hfernen von Tritium aus dem Reaktorkühlwasser mit positiven Ergebnissen verwendet. Cellulosematerialien, wie Baumwolle und Holz, die beide Alkohol- und Äthergruppen enthalten, sowie proteinartige Materialien, wie Muskelgewebe, die sowohl Keton- als auch Amingruppen enthalten, lieferten die besten Ergebnisse. Diese Materialien sind alle stärker basisch als das Reaktorkühlwasser und extrahieren daher Tritium aus dem Wasser.

Das durch diese Materialien extrahierte Tritium wird dann am besten aus diesen durch eine sehr stark basische Waschflüssigkeit entfernt.

Die Arbeitsweise der Anlage 10 wird mit in den Zellen 14 und 16 zum Extrahieren von Tritium aus dem Reaktorkühlwasser verwendeter Baumwolle und mit einer als Waschflüssigkeit verwendeten 3n-Natriumhydroxidlösung erläutert. Diese Materialien sind nur beispielsweise gewählt, jedoch ergeben sie eine gute Kombination, da sie miteinander verträglich, reichlich vorhanden, billig und leicht zu handhaben sind. Die Natriumhydroxidlösung hat einen pH-Wert von 14 und die Baumwolle ist mit Wasser verträglich, läßt sich leicht in einem Austauschbehälter halten und ist faserförmig, so daß sie dem Kühlwasser einen großen Flächeninhalt darbietet.

Im Betrieb bewirken bei geöffneten Ventilen 26, 27, 32 und 33 und bei geschlossenen Ventilen 28, 29, 30 und 31 dem Reaktorkühlsystem zugeordnete Pumpen (nicht gezeigt), daß Wasser durch die Austauschzelle 14 fließt und Tritium auf die Baumwolle oder anderes tritiumabsorbierendes Material in dieser Zelle überträgt. Die Natriumhydroxidwaschlösung wird durch die Pumpe 20 aus dem Tank 18 durch die Zelle 16 gepumpt, um Tritium aus dem Material in dieser zu entfernen. Die pH-Werte der Baumwolle und der Natriumhydroxidlösung mit Bezug auf denjenigen des Reaktorkühlwassers, der leicht sauer ist, haben eine Tritiumverteilung zur Folge, die wesentlich stärker konzentriert als die im Reaktorkühlwasser, die in der Natriumhydroxidwaschlösung gebildet werden soll. Ein Rückwaschvorgang mit einer Na OH Waschlösung von einem Tausendstel des Volumens des Reaktorkühlwassers ergibt eine Tritiumkonzentration, die 35 mal höher als diejenige im Reaktorkühlwasser ist.

Die Destillationseinrichtung 22 trennt dann den Hauptteil des normalen Wassers ab, das bei 100°C bei einer Atmosphäre

Druck aus dem tritiierten Wasser verdampft, welches letzteres bei $101,5^{\circ}\text{C}$ und einer Atmosphäre Druck verdampft, wobei nur ein Tausendstel der Energie aufgewendet wird, die zum direkten Entfernen aus dem Reaktorkühlwasser notwendig wäre.

Der gewöhnliche Wasserdampf strömt zum Tank 18, während der tritiumhaltige Wasserdampf zum Behälter 24 strömt. Flüssiger Natriumhydroxidrückstand aus der Destillation wird durch Gefällefluß über das Regelventil 34 zum Tank 18 überführt, in welchem es sich wieder mit destilliertem Wasser vereinigt, um wieder eine Waschlösung zu bilden, die nachfolgend zum Entfernen von Tritium aus dem Material in den Zellen 14 und 16 verwendet wird. Wenn eine ausreichende Tritiumausbildung und Entfernung in den Zellen 14 und 16 erzielt worden ist, werden die Ventile umgeschaltet, so daß die Zelle 14 gewaschen und die Zelle 16 zum Entfernen von Tritium aus dem Reaktorkühlwasser verwendet wird.

Patentansprüche:

609820/0289

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zum Entfernen von Tritium aus dem Kühlwasser eines Kernreaktors, dadurch gekennzeichnet, daß eine konzentrierte Tritiumverteilung dadurch hergestellt wird, daß Tritium aus dem Reaktorkühlwasser zu einem Aufnahme-material überführt wird, das eine Affinität zu Tritium hat, die höher als die Affinität von Wasser zu Tritium ist; und Tritium aus der erwähnten konzentrierten Verteilung entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung einer konzentrierten Tritiumverteilung dadurch geschieht, daß das Reaktorkühlwasser in Kontakt mit einem hydrophilen Material gebracht wird, das Wasserstoffatome enthält und in Wasser unlöslich ist, um dadurch eine chemische Austauschreaktion herbeizuführen, durch welche Tritium aus dem Reaktorkühlwasser zu dem erwähnten schwach basischen Material überführt wird; und das wasserunlösliche hydrophile Material in Kontakt mit einem Fluid gebracht wird, das Wasserstoffatome enthält und eine wesentlich höhere Affinität zu Tritium als die Affinität von Wasser zu Tritium hat, um dadurch eine chemische Austauschreaktion herbeizuführen, durch welche

ausreichend Tritium auf das Fluid übertragen wird, um dadurch eine höhere Konzentration von Tritium in dem erwähnten Fluid als im Reaktorkühlwasser zu erhalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen von Tritium aus der erwähnten konzentrierten Verteilung durch einen physikalischen Vorgang geschieht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktieren des Reaktorkühlwassers mit einem wasserunlöslichen Material dadurch geschieht, daß ein schwach basisches wasserunlösliches Feststoffmaterial kontaktiert wird;
das Kontaktieren des wasserunlöslichen Materials mit einem Wasserstoffatome enthaltenden Fluid dadurch geschieht, daß das schwach basische Feststoffmaterial mit einer stärker basischen Flüssigkeit gewaschen wird; und
das Abtrennen von Tritium aus dem stärker basischen Material durch Destillation geschieht.

5. Anlage zum Entfernen von Tritium aus dem Kühlwasser eines Kernreaktors, gekennzeichnet durch
eine Einrichtung zur Herstellung einer konzentrierten Tritiumverteilung durch Überführung von Tritium aus dem Reaktorkühlwasser zu einem Aufnahmematerial, das eine Affinität zu Tritium hat, die höher als die Affinität von Wasser zu Tritium ist; und
eine Einrichtung zum Entfernen von Tritium aus der er-

wähnten konzentrierten Verteilung.

6. Anlage nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur Herstellung einer konzentrierten Tritiumverteilung umfaßt eine Vorrichtung, durch welche das Reaktorkühlwasser in Kontakt mit einem ersten Material gebracht wird, das Wasserstoffatome enthält, um eine Austauschreaktion herbeizuführen, durch welche Tritium zu dem schwach basischen Material überführt wird; und eine Vorrichtung, durch welche das erwähnte erste Wasserstoffatome enthaltende Material in Kontakt mit einem Fluid gebracht wird, das Wasserstoffatome enthält und ferner eine wesentlich höhere Affinität zu Tritium als die Affinität von Wasser zu Tritium hat, um dadurch eine konzentrierte Verteilung von Tritium erhalten aus dem Reaktorkühlwasser in dem erwähnten zweiten Material herbeizuführen.

7. Anlage nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung, durch welche Reaktorkühlwasser in Kontakt mit einem ersten wasserstoffatomhaltigen Material gebracht wird, durch eine Vorrichtung gebildet wird, durch welche eine erste Menge eines schwach basischen Feststoffes aufgenommen wird, sowie durch eine Vorrichtung zur Regelung der Strömung von Reaktorkühlwasser zu dem erwähnten Feststoff gebildet wird; die Vorrichtung, durch welche das erste wasserstoffatomhaltige Material in Kontakt mit einem Fluid gebracht wird, das Wasserstoffatome enthält, durch eine Vorrich-

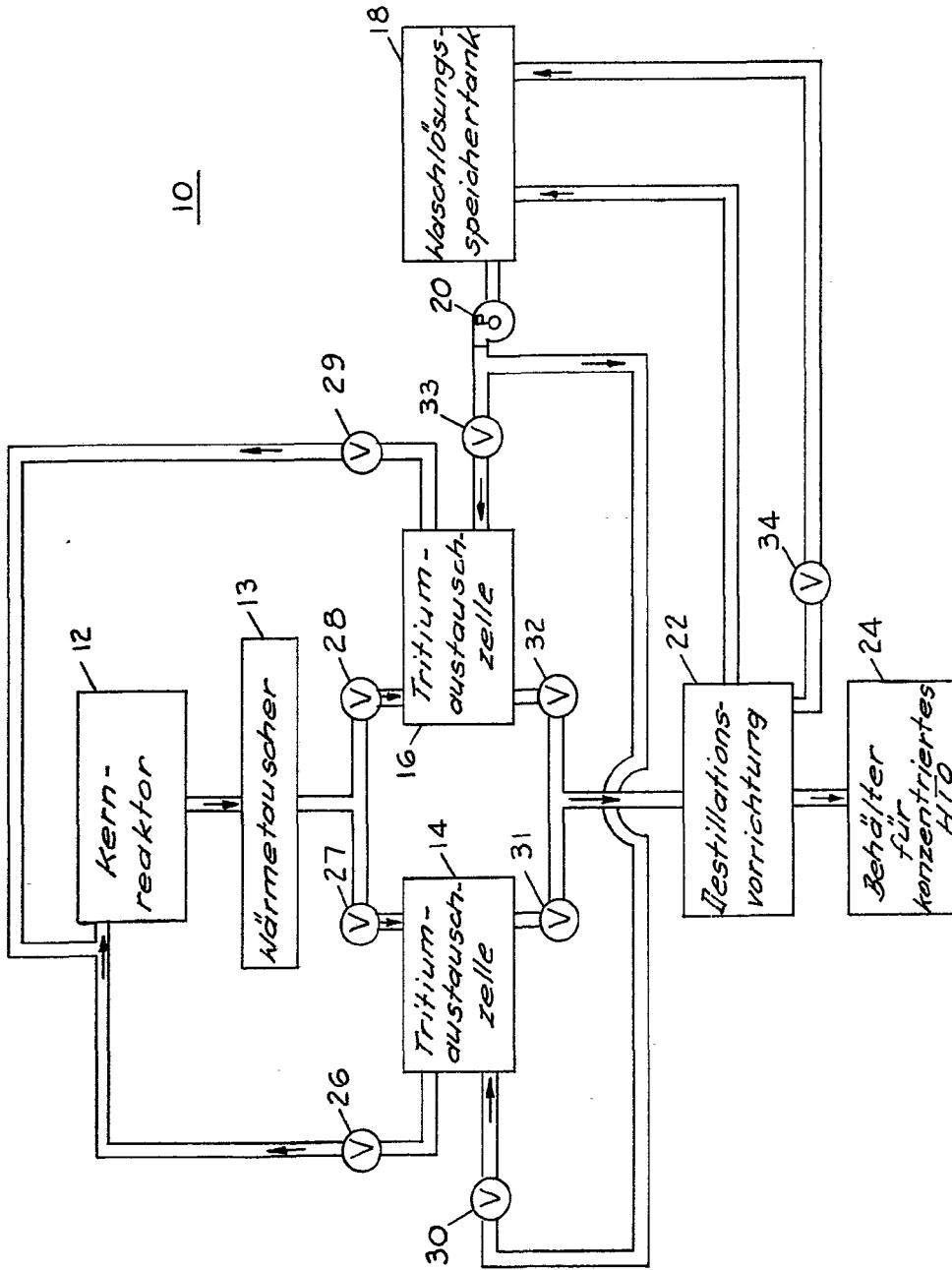
tung zum regelbaren Waschen des schwach basischen Feststoffes mit einer stärker basischen Flüssigkeit gebildet wird; und

die Vorrichtung zum Entfernen von Tritium aus der erwähnten konzentrierten Verteilung durch eine Vorrichtung zum Destillieren der erwähnten stärker basischen Flüssigkeit gebildet wird.

8. Anlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ferner eine Vorrichtung zur Aufnahme einer zweiten Menge von schwach basischem Material gesondert von der erwähnten ersten Menge vorgesehen ist; und eine Vorrichtung zur Regelung der Strömung von Reaktor-kühlwasser und der stärker basischen Flüssigkeit zu der zweiten Menge schwach basischen Materials, um dadurch das Waschen einer der erwähnten Mengen schwach basischen Materials während der gleichzeitigen Überführung von Tritium aus dem Reaktor zu ermöglichen.

12
Leerseite

. 13 .



609820/0289

G210 19-30 AT:08.10.1975 OT:15.05.1976