

51

Int. Cl. 2:

**C 01 B 5/02**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 01 D 59/32



**DE 29 00 913 A 1**



11

# Offenlegungsschrift **29 00 913**

21

Aktenzeichen: P 29 00 913.0

22

Anmeldetag: 11. 1. 79

43

Offenlegungstag: 29. 11. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

22. 5. 78 V.St.v.Amerika 908226

54

Bezeichnung:

Vorrichtung und Verfahren zur Anreicherung und Aufbereitung von schwerem Wasser

71

Anmelder:

Atomic Energy of Canada Ltd., Ottawa

74

Vertreter:

Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr.rer. nat.;  
Fensterwald, M., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Grämkow, W., Dipl.-Ing.;  
Pat.-Anwälte, 8000 München u. 7000 Stuttgart

72

Erfinder:

Hammerli, Martin M.; Butler, John P.; Deep River, Ontario (Kanada)

**DE 29 00 913 A 1**

Atomic Energy of Canada Ltd.  
Ottawa, Ontario  
Canada

S/3/SL - A 3184

DEUTSCHE PATENTANWÄLTE  
DR. GERHART MANITZ · DIPL.-PHYS.  
MANFRED FINSTERWALD · DIPL.-ING., DIPL.-WIRTSCH.-ING.  
WERNER GRÄMKOW · DIPL.-ING.  
DR. HELIANE HEYN · DIPL.-CHEM.  
BRITISH CHARTERED PATENT AGENT  
JAMES G. MORGAN · B. SC. (PHYS.), D. M. S.  
ZUGELASSENE VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT  
REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE  
MANDATAIRES AGRÉÉS PRÈS L'OFFICE EUROPÉEN DES BREVETS

München, den 11. Januar 1979

---

Vorrichtung und Verfahren zur Anreicherung und Auf-  
bereitung von schwerem Wasser

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Vorrichtung zum Anreichern und Aufbereiten von schwerem Wasser, dadurch gekennzeichnet,
  - a) daß eine Katalysator-Isotopenaustauschsäule zur Anreicherung vorgesehen ist, bei der Wasserstoffgas und flüssiges Wasser in Gegenstrom-Isotopentauschbeziehung durchtreten,
  - b) daß eine Elektrolysenzelle mit Anodenseite und Kathodenseite und dazwischen befindlichem Separator vorgesehen ist,
  - c) daß ein Entfeuchter-Wäscher vorgesehen ist,

2900913

- d) daß eine Einrichtung zum Durchleiten von mit schwerem Wasserstoff (Deuterium) angereichertem flüssigem Wasser von der Katalysatorsäule durch den Entfeuchter-Wäscher zur Elektrolysezelle vorgesehen ist,
- e) daß eine Einrichtung zum Durchleiten von an der Kathodenseite der Elektrolysezelle entwickeltem Wasserstoffgas durch den Entfeuchter-Wäscher und zur Katalysatorsäule vorgesehen ist, daß der Entfeuchter-Wäscher zum Einstellen der Feuchtigkeit des verarmten Wasserstoffgases auf die in dem Anreicherer vorherrschenden Bedingungen ausgelegt ist, um die Deuterium-Konzentration des Wasserdampfes im Gasstrom in Isotopengleichgewicht mit dem Flüssigwasser aus dem Anreicherer zu bringen und um mitgeschleppten Elektrolyt im Wasserstoffgas in den gegenströmenden Wasserstrom zu überführen,
- f) daß eine Einrichtung zum Durchleiten des Wasserstoffgases von der Katalysatorsäule zu einer Abgabestelle vorgesehen ist,
- g) daß eine Einrichtung zum Zugeben einer einen geringeren Anteil von Schwerwasser enthaltenden Wassereingabe zum oberen Teil der Katalysatorsäule vorgesehen ist,
- h) daß eine Einrichtung zum Auffangen des an der Anodenseite der Elektrolysezelle entwickelten Sauerstoffgases und des einen hohen Anteil von Deuterium enthaltenden Wasserdampfes von der Zelle und zum Durchleiten des Gemisches durch den Gastrockner zur Entfernung des Wassers vorgesehen ist,
- i) daß eine Einrichtung zum Rückleiten dieses Wassers zur Zelle vorgesehen ist,

909848/0507

2900913

- k) daß ein Brenner zur Wiedervereinigung des Wasserstoffs von der Abgabestelle und des Sauerstoffs vorgesehen ist,
- l) daß eine Einrichtung zum Durchleiten des getrockneten Sauerstoffgases zum Brenner vorgesehen ist, und
- m) daß eine Einrichtung zum Abnehmen angereicherten schweren Wassers <sup>(Deuterium)</sup> aus dem System vorgesehen ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Abnehmen angereicherten schweren Wassers eine Einrichtung zum Abnehmen eines Anteils des Wassers vom Sauerstofftrockner ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Abnehmen angereichten schweren Wassers eine Einrichtung zum Abnehmen eines End-erzeugnisses von der Anodenseite der Elektrolysezelle ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Abnehmen angereichten schweren Wassers eine Einrichtung zum Abnehmen eines Anteils des im System aufwärts strömenden Wasserstoffgases ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Abnehmen angereichten schweren Wassers eine Einrichtung zum Abnehmen eines Anteils des im System abwärts strömenden Flüssigwassers ist.
6. Vorrichtung zur Aufarbeitung von schwerem Wasser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine einen Katalysator enthaltende Abzieh-Säule (stripper-Säule) zwischen dem Brenner und dem Anreicherer vorgesehen ist, um den

2900913

Deuterium-Gehalt des Gasstromes weiter zu verringern und Deuterium an den gegenströmenden Flüssigwasserstrom zu überführen.

7. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine Gleichgewichtsstufe für die Dampfphase und die Flüssigphase zwischen dem Anreicherer und dem Brenner vorgesehen ist, um den Deuterium-Gehalt des Wasserdampfes in dem Gasstrom in Isotopengleichgewicht mit dem flüssigen Wasser von dem Zugabestrom oder von dem Brenner zu bringen.

909848/0507

2900913

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren mit einem kombinierten Elektrolysen-Katalysator-austauschverfahren für die Aufarbeitung und Endanreicherung von schwerem Wasser  $D_2O$ .

Gegenwärtig wird schweres Wasser vorzugsweise durch ein ein- oder mehrstufiges Girdler-Sulfidverfahren (GS-Verfahren) erzeugt, bei dem Wasser im Bereich von 5 bis 30%  $D_2O$ -Konzentration angereichert wird, worauf eine Endanreicherung durch ein Wasserdestillationsverfahren oder durch Kaskaden-Elektrolysesysteme erfolgt. Diese Endstufen heben die  $D_2O$ -Konzentration bis zu etwa 99,8% an.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Deuterium-Anreicherung als Endstufe in einer Schwerwasseranlage zu schaffen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen und fortlaufenden Anreicherung eines schweren Wassers für Moderator- und Wärmeübertragungssysteme bei Schwerwasser-Kernreaktoren zu schaffen, um die Deuterium-Konzentration bei Werten größer als 99,8% zu halten.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Anreicherung von schwerem Wasser zu schaffen, das mit natürlichem Wasser auf typischerweise 20 bis 40%  $D_2O$ -Gehalt beim Betrieb eines Schwerwasser-Kernreaktors verschlechtert wurde und um ein Schwerwasser mit einer Deuterium-Konzentration von etwa 99,8% als Endprodukt zu erhalten. Dieses Verfahren wird im folgenden als Aufarbeiten bezeichnet.

Diese und andere Ziele der Erfindung werden durch ein Verfahren erreicht, das darin besteht, daß teilweise angereichertes

2900913

schweres Wasser in einer Katalysatorsäule mit im wesentlichen aus  $D_2$  bestehendem Wasserstoffgas aus einer Elektrolysezelle in Kontakt zu bringen, um so das zugegebene Wasser mit aus dem elektrolytisch entstandenen Wasserstoffgas abgezogenem Deuterium anzureichern und das mit Deuterium angereicherte Wasser an die Elektrolysezelle weiterzuleiten.

Die Ziele der Erfindung werden weiter durch eine Vorrichtung zum Anreichern und Aufarbeiten von schwerem Wasser erreicht, die eine Katalysator-Isotopentauschsäule umfaßt, in der Wasserstoffgas und flüssiges Wasser im Gegenstrom in Isotopenaustauschbeziehung durchgeleitet werden, die weiter eine Elektrolysezelle mit einer Anodenseite und einer Kathodenseite und einem dazwischen befindlichen Separator, einen Entfeuchter-Wäscher, eine Einrichtung zum Durchleiten des mit Deuterium angereicherten Flüssigwassers von der Katalysatorsäule durch den Entfeuchter-Wäscher zur Elektrolysezelle, eine Einrichtung zum Durchleiten des in der Kathodenseite der Zelle entwickelten Wasserstoffgases durch den Entfeuchter-Wäscher zur Katalysatorsäule, wobei der Entfeuchter-Wäscher so ausgelegt ist, daß die Feuchtigkeit des Deuteriumgases auf die in den Katalysatorsäulen vorherrschenden Bedingungen eingestellt wird, um den Deuteriumgehalt oder die Deuteriumkonzentration des Wasserdampfes in dem Gasstrom in Isotopengleichgewicht mit dem Flüssigwasser von dem Anreicherer zu bringen und in dem Deuteriumgas mitgerissenen Elektrolyt in den abwärts fließenden Wasserstrom zu übertragen, eine Einrichtung zum Überführen des Wasserstoffgases von der Katalysatorsäule an eine Abgabestelle, eine Einrichtung zum Einführung eines Wasserzugabestromes zum oberen Abschnitt der Katalysatorsäule und eine Einrichtung zum Abziehen eines in Deuterium angereicherten Endprodukts vom System, umfaßt.

Die bevorzugte Anordnung umfaßt weiterhin einen Gastrockner zum Entfernen des Wassers, eine Einrichtung zur Zurückleitung eines Anteils dieses Wassers zur Elektrolysezelle und eine Einrichtung

909848/0507

2900913

zum Entfernen oder Abnehmen des verbleibenden Anteils als Deuterium-Abgabeprodukt, eine Einrichtung zum Zuleiten des getrockneten Sauerstoffs zu einem Brenner und einen Brenner zur Wiedervereinigung des Wasserstoff- und des Sauerstoffgases zur Erzeugung von Deuterium-verarmten Wasser .

Zur Aufarbeitung umfaßt das System weiterhin eine Abzieh- oder Abtrennsäule, die einen Katalysator enthält und zwischen der Anreicherersäule und dem Brenner angeordnet ist, um einen Isotopenaustausch zwischen dem Wasserstoffgas und dem flüssigen Wasser zu fördern und den Deuteriumgehalt des verarmten Wasserstoffs weiter zu verringern. Bei der Aufarbeitung wird ein Anteil des Deuterium-verarmten Wasserstroms von dem Brenner als Speisewasser für die Abtrenn- oder Abziehsäule verwendet und der restliche Anteil wird abgelassen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert; in der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 ein Flußdiagramm des Verfahrens bei der Anwendung als Endanreicherungsstufe in einer  $D_2O$ -Anlage und

Fig. 2 ein Flußdiagramm des Verfahrens bei der Aufarbeitung des schweren Wassers bei einem Kernreaktor.

In der Zeichnung sind Beispiele für wichtige Parameter des Verfahrens in folgender Weise gekennzeichnet:

- a) Flüssigkeits- und Gasflußraten in mol,
- b)  $D_2O$ -Konzentrationen in %,
- c) Flüssigkeit/Gas-Flußraten (L/G) als Verhältniszahlen,
- d) Temperaturen ( $\vartheta$ ) in  $^{\circ}C$ ,



2900913

- e) Drücke (P) in Atmosphären (atm),
- f) Katalysator-Separationsfaktoren ( $\alpha_C$ ) als Verhältniszahlen,
- g) Elektrolyse-Separationsfaktoren ( $\alpha_E$ ) als Verhältniszahlen.

Es wird besonders darauf hingewiesen, daß die besonderen Konzentrationen<sup>und</sup> molare Ströme in der Zeichnung nur beispielsweise angegeben sind und entsprechend Auslegungs- oder Größenüberlegungen abgeändert sein können.

In Fig. 1 sind die hauptsächlichsten Elemente der Vorrichtung eine Anreicherungs säule oder ein Anreicherer 10 und eine Elektrolysezelle 11. Der Anreicherer oder die Anreicherungs säule ist eine Austausch säule, die ein dicht gepacktes Katalysatorbett enthält, in dem Wasserstoffgas und flüssiges Wasser im Gegenstrom in Isotopenaustauschbeziehung sind. Der Katalysator muß wasserfest oder feuchtigkeitsbeständig, hydrophob und selbstverständlich in Anwesenheit von flüssigem Wasser aktiv sein. Bevorzugtes Katalysatormetall ist ein Metall der Gruppe VIII mit einer flüssiges Wasser abstoßenden Beschichtung aus organischem Polymer oder einem Harz, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyfluorkohlenstoffen, hydrophoben Kohlenwasserstoff-Polymeren mit mittlerem bis hohem Molekulargewicht, und Silikonen besteht und für Wasserdampf und Wasserstoffgas durchlässig ist. Diese Katalysatorarten sind in US-PS 3 981 976 und in der US-Patenanmeldung 733 417 vom 18. Oktober 1976 enthalten. Weitere bevorzugt einsetzbare Katalysatorarten sind in einem Vortrag genannt, der unter dem Titel "Novel Catalysts for Isotope Exchange between Hydrogen and Liquid Water" in der ACS Symposium Reihe 68 der American Chemical Society veröffentlicht wurde.

Die Elektrolysenzelle oder elektrolytische Zelle 11 kann jede Art von Elektrolysenzelle sein, bei der zwischen Anodenseite oder Anodenanteil 11a und Kathodenseite oder Kathodenanteil 11b

909848/0507

2900913

ein Separator 12 enthalten ist. Aus wirtschaftlichen Gründen wird bevorzugt eine Zelle mit niedrigem Wasser- und/oder Elektrolyt-Gehalt verwendet.

Das auf elektrolytischem Wege entstandene Wasserstoffgas enthält infolge des kinetischen Isotopeneffektes bei der Wasserstoff-Entstehungsreaktion einen geringeren Anteil an Deuterium, es ist also Deuterium-arm und tritt von der Zelle längs des gestrichelt eingezeichneten Weges nach oben durch einen Entfeuchter-Wäscher 13 und durch die katalytische Säule 10. In dieser Säule verliert der Wasserstoff oder das Wasserstoffgas den größten Teil des enthaltenen Deuteriums bei der Aufwärtsbewegung durch die Säule in Gegenstrom mit einem Zugabewasserstrom (durchgezogene Linien), der an einem Punkt über der Säule zugegeben wird und durch die Säule sowie durch den Entfeuchter-Trockner zur Elektrolysezelle hin tröpfelt. Der Entfeuchter-Wäscher stellt die Feuchtigkeit des Deuterium-Gases auf die Bedingungen ein, die in der Katalysator-Säule vorwiegend herrschen, um die Deuterium-Konzentration des Wasserdampfes im Gasstrom in Isotopengleichgewicht mit dem aus dem Anreicherer kommenden flüssigen Wasser zu bringen und um mitgerissenen Elektrolyt in dem Wasserstoff- oder Deuteriumgas in den nach unten fließenden Flüssigwasserstrom zu überführen. Nach dem Durchtritt durch die Katalysatorsäule gelangt das Wasserstoffgas in eine Gleichgewichtsstufe 15 für die Dampf- und die Flüssigkeitsphase, die dazu dient, den Deuterium-Gehalt oder -anteil des Wasserdampfes im Gasstrom in Isotopengleichgewicht mit dem zugegebenen Flüssigwasser zu bringen, das beispielsweise ein Strom von 100 mol mit einem D<sub>2</sub>O-Gehalt von 10% sein kann. Das Wasserstoffgas gelangt nach der Gleichgewichtsstufe 15 in einen Trockner 16, der dazu dient, den Wasserdampf im Wasserstoffgas zu entfernen, da der Atom-Anteil  $\frac{D}{(H+D)}$  höher als beim Wasserstoff ist und von dort zum Brenner 17, der den Wasserstoff mit Sauerstoff wiedervereinigt, d.h. verbrennt, so

909848/0507

2900913

daß ein Wasser entsteht, das in eine Vorläuferstufe der gesamten Schwerwasseranlage zurückgeleitet wird. Das aus dem Trockner 16 abfließende Wasser vereinigt sich mit dem Zugabewasser und kehrt zu der Gleichgewichtsstufe 15 für die Flüssigkeits- und Dampfphase zurück.

Das Sauerstoffgas  $O_2$  und der Wasserdampf  $H_2O_V$  (der Index V weist auf die Dampfphase hin, in der sich der Wasseranteil befindet)<sup>+</sup> wird dem Trockner 18 zugeleitet, in dem das Wasser entfernt wird und das Wasser mit hohem Deuterium-Anteil wird wieder zur elektrolytischen Zelle zurückgeführt. Ein Anteil dieser Rückführmenge wird als Enderzeugnis abgezogen. Als Trockner kann beispielsweise ein Kondensator mit einer mit Molekularsieb oder dergleichen dicht gepackten Säule verwendet werden. Der entstehende Sauerstoff  $O_2$  kann bei der Umwandlung des abgeführten Wasserstoffs zu Wasser verwendet werden.

Nach Fig. 1 wird als Endprodukt ein Anteil des Wasserdampfs abgezogen, der aus dem Sauerstoff entfernt wurde. Andererseits kann auch von dem Elektrolyt schweres Wasser abgenommen werden, nachdem das Elektrolytmaterial, beispielsweise KOH, entfernt wurde, oder es kann das flüssige Wasser aus der Bodenschicht der Katalysator austauschsäule 10 abgenommen werden. In diesem Fall ist jedoch eine größere Anreicherung in der Katalysator austauschsäule 10 erforderlich.

In Fig. 2 ist eine Abwandlung des Verfahrens zur Aufbereitung von schwerem Wasser, beispielsweise aus einem Schwerwasser-Kernreaktor, gezeigt. Das vorgestellte Ausführungsbeispiel ist für eine Zugabe von Wasser mit einem Schwerwasser- ( $D_2O$ )-Anteil von etwa 30% ausgelegt. Es kann aber auch für Zugabe von Wasser mit anderen Konzentrationen angepaßt werden. Beispielsweise wird Wasser mit 10%  $D_2O$ -Anteil an einer Stelle in der Abziehsäule 19 zugeführt und ein aufzubereitendes Wasser mit 60%  $D_2O$ -Anteil kann in die Katalysatorsäule 10 eingebracht

<sup>+</sup> von der Anodenseite der Elektrolysenzelle 11

909848/8507

2900913

werden. Im wesentlichen ist das System so wie das in Fig. 1 beschriebene aufgebaut. Es bestehen jedoch die folgenden Unterschiede: Es ist kein Trockner vor dem Brenner erforderlich, da der Wasserstoff und der Wasserdampf annähernd die gleiche Deuterium-Konzentration enthalten. Die Abzieh- oder Abtrennsäule 19 ist dann erforderlich, wenn der Wasserstoff oder das aus diesem Wasserstoff erzeugte Wasser nicht mit einem Isotopenverhältnis  $\frac{D}{H+D}$  von 11% in die Schwerwasseranlage zurückgeführt werden soll. Die Abtrenn- oder Abziehsäule 19 ist gleichfalls erforderlich, wenn das der Anlage zugeführte schwere Wasser einen Anteil von Tritium enthält, da Umweltvorschriften es nicht zulassen, daß tritiumhaltiges Wasser einer Schwerwasseranlage zugeführt wird. Das L/G-Verhältnis in der Abtrennsäule befindet sich im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 0,8, wobei der jeweilige Wert in erster Linie vom ausgewählten Verhältnis der Deuterium-Konzentrationen des Wasserstoffs an der Oberseite der Anreicherungsäule und des Speisewassers oder des zugeführten Wassers abhängt. Bei dem gezeigten Beispiel beträgt das L/G-Verhältnis in der Abtrennsäule 0,36. Da eine Abtrennsäule erforderlich ist, muß das zugeführte verarmte schwere Wasser mit einem Anteil von etwa 30% D<sub>2</sub>O mehr als einmal elektrolysiert werden und in dem gezeigten Beispiel ist der Wert etwa 1,1.

In der Beschreibung der Fig. 1 wird die von dem Sauerstofftrockner 18 zurückkehrende Flüssigkeit als Endprodukt abgenommen. Alternativ kann die Flüssigkeit von der Zelle 11 abgezogen werden, und dazu ist ein Elektrolyt-Abtrenngerät 11c erforderlich. Das Ausgangsprodukt kann auch von dem Wasserstoffgasstrom (Leitung 21) oder von dem Wasserstrom (Leitung 22) abgenommen werden. Diese Abnahmemöglichkeiten sind auch in Fig. 2 dargestellt.

2900913

So wird eine Vorrichtung gebildet zum Aufbereiten und Endanreichern von schwerem Wasser, in der eine Einrichtung vorgesehen ist, um teilweise angereichertes, zugeführtes schweres Wasser in einer Katalysatorsäule in Berührung mit aus einer elektrolytischen Zelle stammendem Wasserstoffgas, das im wesentlichen aus  $D_2$  besteht, gebracht wird, um so das Speisewasser mit dem elektrolytisch entstandenen Wasserstoffgas entnommenen Deuterium anzureichern und in der eine Einrichtung vorgesehen ist, um das mit Deuterium angereicherte Wasser wieder der elektrolytischen Zelle zuzuführen.

909848/0507

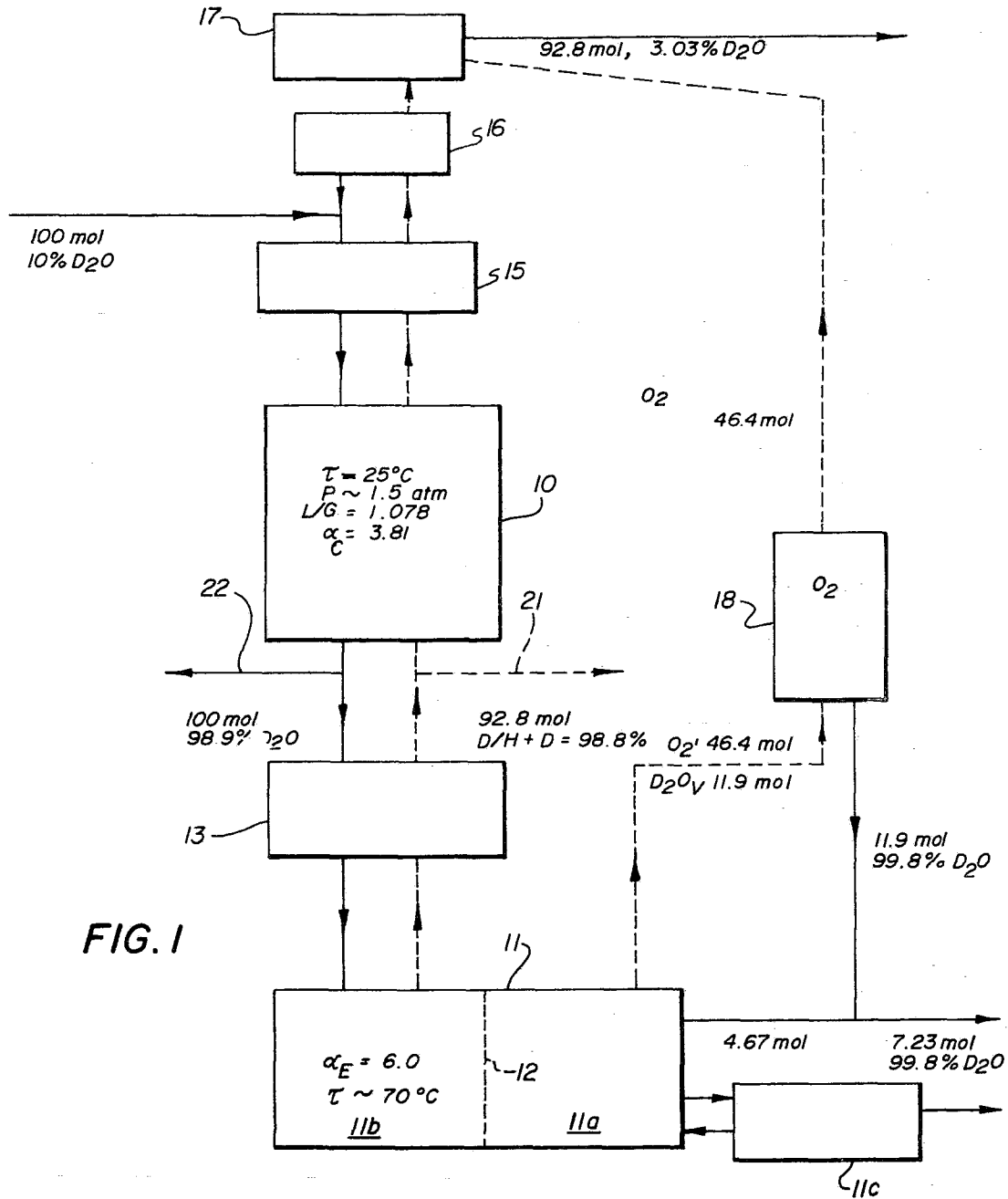
-13-  
Leerseite

2900913

-15-

Nummer:  
Int. Cl. 2:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

29 00 913  
C 01 B 5/02  
11. Januar 1979  
29. November 1979



909848/0507

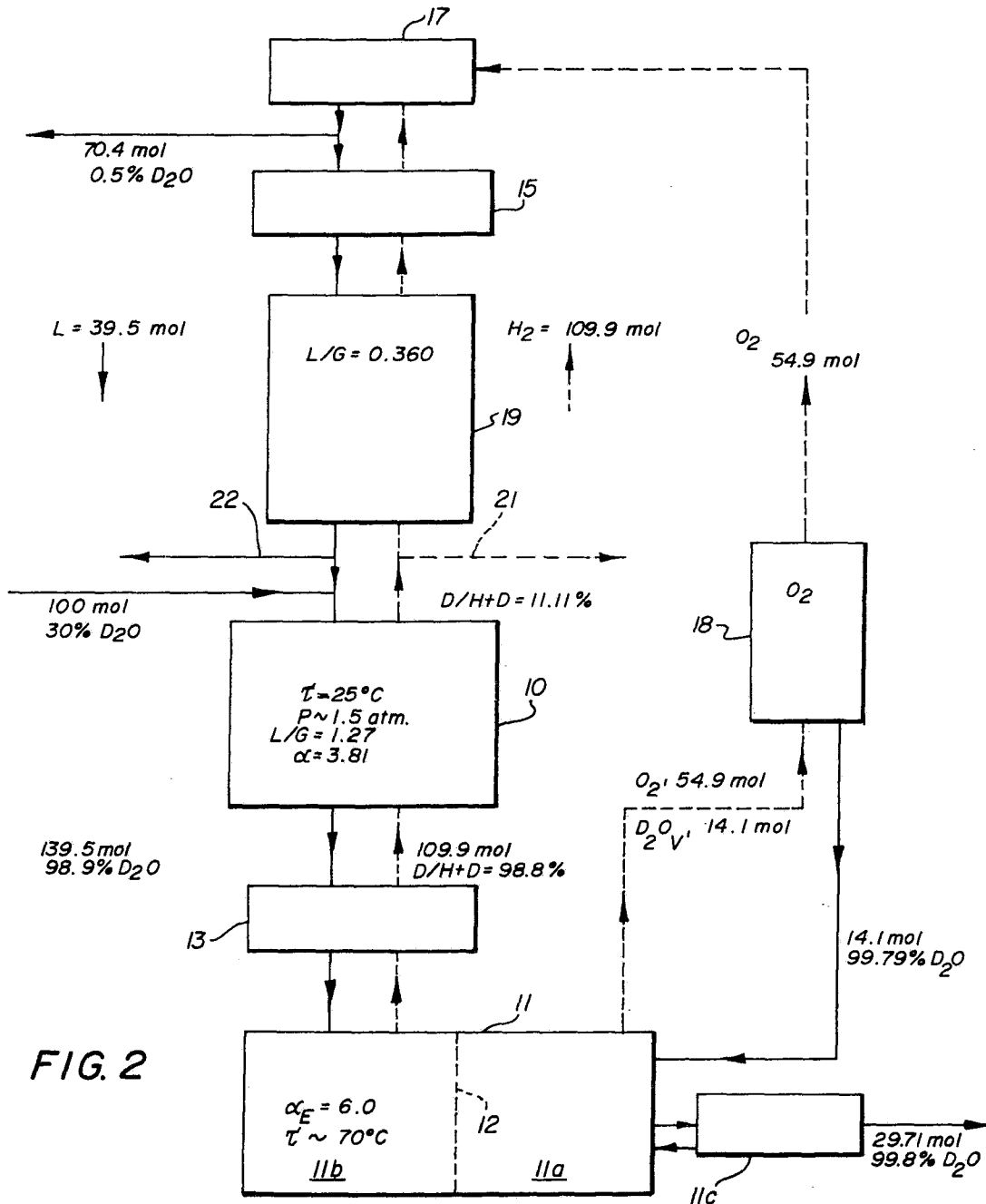


FIG. 2