

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2633113 C2

⑤1 Int. Cl. 3:
G21 C 9/00

⑲ Aktenzeichen. P 26 33 113.5-33
⑳ Anmeldetag: 23. 7. 76
㉑ Offenlegungstag: 26. 1. 78
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 8. 84

DE 2633113 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500
Karlsruhe, DE

⑦2 Erfinder:
Dorner, Stefan, Dipl.-Ing. Dr., 7530 Pforzheim, DE;
Schretzmann, Klaus, Dipl.-Phys. Dr.; Schumacher,
Gustav, Dipl.-Phys. Dr., 7500 Karlsruhe, DE

⑤6 im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschrift(en) nach § 44 PatG:
DE-OS 22 39 952

⑤4 Verfahren zur Vermeidung von Gefahren, die bei Störfällen an wassergekühlten Kernreaktoren entstehen

DE 2633113 C2

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Vermeidung von Gefahren, die bei Störfällen an wassergekühlten Kernreaktoren oder an Kernreaktoren, bei denen die Notkühlung mit Wasser vorgenommen wird, durch Wasserstoffdruckaufbau und/oder durch Bildung eines explosiven Gasgemisches entstehen, bei welchem der Wasserstoff mit Hilfe von Sauerstoff zu Wasser rekombiniert wird, dadurch gekennzeichnet, daß nach Maßgabe der störfallbedingten Freisetzung von Wasserstoffgas dieses mit einem bei Störfallbedingungen ausreichend Sauerstoff anbietenden, festen Mittel kontrolliert in Kontakt gebracht wird und der Wasserstoff mit Hilfe dieses Mittels in einer nichtkettenreaktionsartigen Reaktion zumindest bis zum Unterschreiten der Zündgrenze eines Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgasgemisches verbraucht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Sauerstoff anbietendes Mittel ein Metalloxid oder ein Gemisch von Metalloxiden verwendet wird, dessen (deren) freie Bildungsenthalpie(n) kleiner ist (sind) als die des Wassers.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxid Kupferoxid (CuO) verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxid Mangandioxid (MnO_2) verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxid Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxid Cadmiumoxid (CdO) verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Inkontaktbringen des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff anbietenden Mittel dem entstehenden Wasserstoff aus einem Vorratsbehälter ein Inertgas aus der Gruppe Stickstoff, Helium, Argon, Kohlendioxid zugemischt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Sauerstoff anbietenden Mittel und/oder dem Inertgas eine Löschsubstanz mit antikatalytischer bzw. Inhibitions-Wirkung zugesetzt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung von Gefahren, die bei Störfällen an wassergekühlten Kernreaktoren oder an Kernreaktoren, bei denen die Notkühlung mit Wasser vorgenommen wird, durch Wasserstoffdruckaufbau und/oder durch Bildung eines explosiven Gasgemisches entstehen, bei welchem der Wasserstoff mit Hilfe von Sauerstoff zu Wasser rekombiniert wird.

Bei Normalbetrieb wird in einem wassergekühlten Kernreaktor der radiolytisch entstehende Wasserstoff durch sogenannte Rekombinatoren mittels Katalysatoren mit elementarem Sauerstoff rekombiniert. Der Katalysator besteht üblicherweise aus einem keramischen Trägermaterial mit aktivem Edelmetall. Die Katalysatoren arbeiten im Temperaturbereich von etwa 315°C — 565°C . Es sind auch sogenannte Flammen-Re-

kombinatoren bekanntgeworden. Bei diesen Rekombinatoren wird nach einem gekühlten, porösen Brenner, der als Flammensperre dient, der Wasserstoff mit dem Sauerstoff verbrannt. Diese Rekombinatoren sind so ausgelegt, daß sie den unter Betriebsbedingungen anfallenden Wasserstoff laufend binden.

In einem 1000 MW_e -Siedewasser-Reaktor fällt ein Abgas von ca. $5,66\text{ m}^3/\text{Min.}$ (200 cfm) an. Ungefähr 85 bis 90% dieses Abgases stammt aus der radiolytischen Zersetzung des Wassers zu Wasserstoff und Sauerstoff und 10 bis 15% aus Wasserdampf und Luft als »In-Leakage«.

Der Wasserstoffanfall wird bedeutend größer nach Ausfall der Kühlung, d. h. wenn sich die Brennstabhüllen weit oberhalb der Betriebstemperatur erhitzen. In diesem Fall kommt es zu einer chemischen Reaktion zwischen der metallischen Hülle und dem Wasserdampf. Dabei wird das Hüllmetall oxidiert und elementarer Wasserstoff wird freigesetzt. Dieser Vorgang ist nicht nur auf die Hüllen aus Zirkonlegierungen, z. B. Zirkaloy 2 oder Zirkaloy 4, beschränkt. Die Reaktion setzt praktisch zwischen sämtlichen technischen Legierungen bzw. Hüllmaterialien und Wasser bei höheren Temperaturen ein.

Die chemische Reaktion zwischen Wasser und dem gesamten Hüllmaterial z. B. eines etwa 3500 MW_{th} -Druckwasser-Reaktors (wie des Kernkraftwerks Biblis/Rhein) liefert nach vollständiger Reaktion etwa 1270 kg H_2 bzw. $14\ 000\text{ Nm}^3\text{H}_2$. Aber bereits bis zum Zeitpunkt des Niederschmelzens des Kerns beim Versagen der Reaktornotkühlung müßte man mit einer Wasserstofffreisetzung zwischen 25 und 50% dieser Menge rechnen. Die Wasserstofffreisetzungsrates hängt von der Temperatur ab. So errechnet sich die Freisetzungsrates bei angenommener konstanter Temperatur von 1500°K ($= 1227^\circ\text{C}$) für 6200 m^2 Brennstaboberfläche (= Heizfläche eines Reaktors des Typs KKW Biblis) mit 887 Nm^3 Wasserstoff pro 100 sec .

Die Rekombinatoren für den Normalbetrieb sind für solche Freisetzungsrates nicht ausgelegt. Die Rekombinatoren für diese Fälle würden zur Bindung des Wasserstoffs zusätzlich kontrolliert zugeführten Sauerstoff benötigen. Diese Wasserstoffmengen würden zu einem erhöhten Druckaufbau führen und stellen eine zusätzliche Gefahrenquelle dar. Es ist nämlich nicht auszuschließen, daß es in Teilräumen des Reaktorgehäuses zur Bildung eines Explosionsgemisches — Knallgases — kommt. Der Gefahr der Knallgasbildung durch den freigesetzten Wasserstoff kann man durch eine Inertisierung (d. h. durch Füllen mit inertem Gas) der gefährdeten Räume begegnen. Dadurch wird der Reaktorbetrieb jedoch komplizierter und der Druckaufbau nicht verhindert.

Eine Kernreaktoranlage mit einem insbesondere wassergekühlten Kernreaktor und einer Schutzhülle, die aktivitätsführende Komponenten einschließt, und einer vorzugsweise in der Schutzhülle angeordneten Rekombinationseinrichtung zum Verbinden von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ist aus der DE-OS 22 39 952 bekanntgeworden. Bei der dort beschriebenen Rekombinationsanlage handelt es sich um eine Kammer mit einer Heizeinrichtung, durch die in der Schutzhülle vorhandener Wasserstoff auf eine zum Verbinden mit Sauerstoff ausreichende Temperatur erhitzt wird. In dieser Rekombinationsanlage wird also die gesamte Gasmenge, die durch sie hindurch gepumpt wird, aufgeheizt. Es werden Temperaturen benötigt, die hoch genug sind, um die Bildung von Wasserdampf zu ermöglichen. Es wurde gefunden, daß eine Aufheizung des Gases auf

mindestens etwa 620°C erforderlich ist. Bei dem dort beschriebenen Ausführungsbeispiel wurde vorausgesetzt, daß die Atmosphäre innerhalb der Schutzhülle Luft ist, so daß ausreichend Sauerstoff vorhanden ist. Es sei auch möglich, eine Atmosphäre mit inertem Gas zu verwenden. In diesem Falle müsse Sauerstoff von einer Hilfsquelle zur Verfügung gestellt werden, so daß Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf rekombiniert werden können.

Die Nachteile des in der DE-OS 22 39 952 beschriebenen Verfahrens sind unter anderem darin zu sehen, daß die Lagerung des gasförmigen Sauerstoffs, der zur vollständigen Bindung von eventuell freigesetztem Wasserstoff benötigt wird, nicht innerhalb der Reaktorschutzhülle erfolgen kann, und daß die Lagerung von beispielsweise große Mengen Sauerstoff außerhalb der Schutzhülle und die Zuleitung in das Innere der Schutzhülle ein Risikoproblem darstellen. Die gesamte Atmosphäre innerhalb der Hülle, die den entstandenen Wasserstoff enthält, durch eine Kammer mit einer Heizeinrichtung zu pumpen, in welcher die wasserstoffhaltige Atmosphäre auf über 620°C erhitzt wird, ist zu einer möglichst raschen und vollständigen Entfernung des Wasserstoffs keine sichere Lösung des Problems.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit welchem die Gefahren mit Sicherheit vermieden werden können, die bei Störfällen an wassergekühlten Kernreaktoren oder an Kernreaktoren mit Wasser-Notkühlung (z. B. gasgekühlten Reaktoren) durch auf chemischen Reaktionen beruhende Freisetzung großer Mengen Wasserstoff, insbesondere durch Wasserstoffdruckaufbau und/oder durch Bildung eines explosiven Gasgemisches entstehen können.

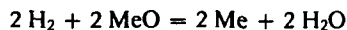
Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß nach Maßgabe der störfallbedingten Freisetzung von Wasserstoffgas dieses mit einem bei Störfallbedingungen ausreichend Sauerstoff anbietenden, festen Mittel kontrolliert in Kontakt gebracht wird und der Wasserstoff mit Hilfe dieses Mittels in einer nichtkettenreaktionsartigen Reaktion zumindest bis zum Unterschreiten der Zündgrenze eines Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgasgemisches verbraucht wird.

Als Sauerstoff anbietendes Mittel wird ein Metalloxid oder ein Gemisch von Metalloxiden verwendet, dessen (deren) freie Bildungsenthalpie(n) kleiner ist (sind) als die des Wassers.

Die bei einem solchen Störfall im Reaktorkern verlaufende Reaktion, z. B.



wird mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch die Wasserstoff verbrauchende Reaktion



(Me = zweiwertiges Metall)

zu einer Art Kreisprozeß ergänzt. Die Voraussetzung für den Ablauf dieses Vorganges ist, daß das Oxid durch den freigesetzten Wasserstoff unter den auftretenden Bedingungen reduziert werden kann. Dazu bieten sich einige Metalloxide an.

Besonders geeignet erscheint Kupferoxid. Es ist bekannt, daß das im sogenannten Kupferturm hergestellte Kupferoxid bereits bei 120–200°C reduziert wird. Neben den Oxiden die direkt zu Metall reduziert werden, wie z. B. CuO oder CdO kommen noch höhere Oxide

einiger Metalle in Betracht, die sich leicht zu einem niedrigeren Oxid reduzieren lassen, wie z. B. MnO₂ (→Mn₃O₄), Fe₂O₃ (→FeO).

Hierdurch wird quasi dem bei einem Reaktorstörfall entstehenden elementaren Wasserstoff Sauerstoff zu seiner Rückbildung zu Wasser »dosiert« angeboten. Das Angebot über z. B. CuO erfordert nur ein relativ kleines Volumen. So wären z. B. zur Bindung von 1270 kg H₂ (siehe oben KKW Büblis) nur ca. 50 t CuO erforderlich. Diese CuO-Menge nimmt bei einer Schüttdichte von 50% der theoretischen Dichte von 6,4 g/cm³ nur etwa 16 m³ ein.

Um eine innige Kontaktierung zwischen dem sauerstoffabgebenden Stoff (z. B. CuO) und Wasserstoff zu ermöglichen, ist es erforderlich, die sauerstoffabgebenden Mittel möglichst mit großer Oberfläche, d. h. pulverisiert, bereitzustellen. Bei einem Unfall sollte der aus der Bruchstelle ausströmende Wasserstoff sofort mit dem sauerstoffabgebenden Mittel in Kontakt kommen. Um das zu erreichen, bieten sich mehrere Möglichkeiten an. In einem Fall kann das Druckgefäß und der Primärkreislauf mit einer doppelwandigen Umhüllung umgeben werden. In die doppelwandige Umhüllung wäre z. B. CuO unter erhöhtem Gasdruck einzubringen. Beim Bruch eines Primärteils (Reaktor-Druck-Behälter und Primärkühlkreis) würde zugleich auch die doppelwandige Umhüllung zerstört werden und das ausströmende Wasserstoff-Gas und das CuO-Pulver in enge Berührung kommen. Das Pulver würde zugleich als Trockenlöschmittel wirken, so daß im Teilraum des Gehäuses in dem die Bruchstelle entstand, keine gefährliche explosive Reaktion stattfinden könnte. Die doppelwandige Umhüllung müßte nicht notwendigerweise an die Primärteile direkt angeschlossen sein.

Nach einer anderen Variante läßt sich die Vorratshaltung von sauerstoffabgebender Substanz in einer Art Trockenlöschpulver-Behälter in den entsprechenden Teilräumen des Reaktors einbringen. Das Heraus-schleudern des Pulvers könnte durch den Druckanstieg in den Teilräumen des Reaktors ausgelöst werden. Die Vorratsbehälter könnten den Raumgrößen angepaßt werden.

Um eine sofortige Oxidation des Wasserstoffs zu bewerkstelligen, müßte die sauerstoffabgebende Substanz auf entsprechende Reaktionstemperatur gehalten werden; bei CuO etwa 200°C.

In einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zusätzlich zum Inkontaktbringen des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff anbietenden Mittel dem entstehenden Wasserstoff aus einem Vorratsbehälter ein Inertgas aus der Gruppe Stickstoff, Helium, Argon, Kohlendioxid zugemischt. Zudem kann dem Sauerstoff anbietenden Mittel und/oder dem Inertgas eine Löschsubstanz mit antikatalytischer bzw. Inhibitions-Wirkung zugesetzt werden.

Bei entsprechender Auslegung der doppelwandigen Umhüllung bzw. der Vorratsbehälter für die Sauerstoff anbietenden Mittel könnten die Umhüllung bzw. der Behälter zusätzlich mit unter Druck stehendem Inertgas (N₂, He, Ar, CO₂) gefüllt werden. Dadurch würde man bei einem Bruch eine durch Inertisierung verbessernde Wirkung erreichen und es würde keine ständige Inertisierung ganzer Räume erforderlich sein.

Der Vorteil des hier beschriebenen Verfahrens zur Wasserstoff-Rekombination liegt in einem sicheren, inhärenten Druckabbau durch den stets gebunden bereitgehaltenen Sauerstoff. Der Normalbetrieb wird durch das Verfahren nicht gestört.