

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3606316 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:  
**G21F 9/02**

B 01 J 21/06  
// G21B 1/00,  
B01J 23/76

⑳ Aktenzeichen: P 36 06 316.9  
㉑ Anmeldetag: 27. 2. 86  
㉒ Offenlegungstag: 3. 9. 87

Behördeneigentum

DE 3606316 A1

⑦1 Anmelder:

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500  
Karlsruhe, DE

⑦2 Erfinder:

Penzhorn, Ralf-Dieter, Dr., 7520 Bruchsal, DE; Glugla,  
Manfred, Dr., 7500 Karlsruhe, DE

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Dekontamination des Abgases des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors von Tritium und/oder Deuterium in chemisch gebundener Form enthaltenden Abgas-Bestandteilen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Dekontamination des Abgases des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors von Tritium und/oder Deuterium in chemisch gebundener Form enthaltenden Abgas-Bestandteilen, bei welchem das Abgas über einen Oxidations-Katalysator und danach über ein heißes Metall-Bett geleitet wird, Tritium und/oder Deuterium aus seinen bzw. ihren Bindungen freigesetzt, aus dem Abgas abgetrennt und in den Brennstoffkreislauf rückgeführt wird bzw. werden. Mit dem Verfahren sollen Verluste an Tritium und/oder Deuterium durch Permeation und die hohe Belastung der Heißmetall-getter-Werkstoffe, wie sie bei den bisher bekannten, entsprechenden Verfahren auftrat, sowie die Bildung von Stickoxiden vermieden werden. Dies wird dadurch erreicht, daß

die katalytische Oxidations-Reaktion bei einer Temperatur von 200° C bis 300° C durchgeführt wird,

das Gasgemisch danach zur Entfernung der Restmenge O<sub>2</sub> und zur selektiven Umwandlung des Wasseranteils in Wasserstoffisotope mit einem 200° C bis 300° C heißen Metall-Bett in Kontakt gebracht wird,

zur Zersetzung des Ammoniaks mit einer 400° C bis 450° C heißen Membran aus Palladium oder aus einer Palladium-Silber-Legierung in Kontakt gebracht wird, alle freigesetzten Wasserstoffisotope durch die Membran hindurchgeführt, vom Restabgasstrom abgetrennt und abgeführt werden.

DE 3606316 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Dekontamination des Abgases des Brennstoffkreislaufes eines Fusionsreaktors von Tritium und/ oder Deuterium in chemisch gebundener Form enthaltenden Abgas-Bestandteilen, bei welchem das Abgas über einen Oxidations-Katalysator und danach über ein heißes Metall-Bett geleitet wird, Tritium und/oder Deuterium aus seinen bzw. ihren Bindungen freigesetzt, aus dem Abgas abgetrennt und in den Brennstoffkreislauf rückgeführt wird bzw. werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß

a) die katalytische Oxidations-Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 200°C bis 300°C durchgeführt wird, wobei die Abgas-Bestandteile CO zu CO<sub>2</sub>, Methan zu CO<sub>2</sub> + Wasser und die Wasserstoff-Isotope zu Wasser oxidiert werden, jedoch Ammoniak unverändert bleibt,

b) das aus a) erhaltene Gasgemisch zur Entfernung der Restmenge O<sub>2</sub> und zur selektiven Umwandlung des Wasseranteils in Wasserstoffisotope bei einer Temperatur im Bereich von 200°C bis 300°C mit dem Metall-Bett in Kontakt gebracht wird,

c) das aus b) erhaltene Gasgemisch zur Zersetzung (Cracking) des Ammoniaks mit einer heißen Membran aus Palladium oder aus einer Palladium-Silber-Legierung bei einer Temperatur im Bereich von 400°C bis 450°C in Kontakt gebracht, alle freigesetzten Wasserstoffisotope durch die Membran hindurchgeführt, vom Restabgasstrom abgetrennt und abgeführt werden und

d) das dekontaminierte Abgas in die Umgebungsluft abgeleitet wird.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, welche einen Pufferbehälter, ein heizbares Oxidationskatalysator-Bett und ein heizbares Metallbett aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Strömungsrichtung des Abgases in einer im Kreislauf geführten Leitung (7) ein Pufferbehälter (1) zum Ausgleichen des Gasdruckes, ein heizbares Katalysator-Bett (2) zur Oxidation von CO, Methan und Wasserstoff, ein heizbares, O<sub>2</sub> und Wasser selektiv aus dem Abgas durch chemische Reaktion entfernendes Metall-Bett (3), ein eine oder mehrere für Wasserstoffisotope selektiv durchlässige, heizbare Membran(en) (4) enthaltendes Gefäß (5) mit einem Produktauslaß (6) für die Wasserstoffisotope, sowie eine oder mehrere Pumpen (8) angeordnet sind.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Dekontamination des Abgases des Brennstoffkreislaufes eines Fusionsreaktors von Tritium und/ oder Deuterium in chemisch gebundener Form enthaltenden Abgas-Bestandteilen, bei welchem das Abgas über einen Oxidations-Katalysator und danach über ein heißes Metall-Bett geleitet wird, Tritium und/oder Deuterium aus seinen bzw. ihren Bindungen freigesetzt, aus dem Abgas abgetrennt und in den Brennstoffkreislauf rückgeführt wird bzw. werden.

Das Abgas des Brennstoffkreislaufes eines Fusionsreaktors enthält ca. 85 Vol.-% Edelgase und ca. 15 Vol.-% Verunreinigungen, einschließlich geringer Restmengen von schwerem Wasserstoff. Die Verunreinigungen fallen in der Form von Argon, tritiierten und/oder deuterierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere tritiiertem und/oder deuteriertem CH<sub>4</sub>, tritiiertem und/oder deuteriertem Wasser und tritiiertem und/oder deuteriertem Ammoniak an. Das Abgas muß daher sowohl von freiem Tritium als auch von Tritium enthaltenden Verunreinigungen befreit bzw. bis auf die für die Emission zulässigen Grenzwerte dekontaminiert werden, bevor das Restabgas in die Umgebungsluft abgeleitet werden kann. Außerdem ist die Wiedergewinnung des Tritiums und des Deuteriums aus den diese enthaltenden Verbindungen und die Rückführung des Tritiums und des Deuteriums in den Brennstoffkreislauf wünschenswert, nicht zuletzt deshalb, weil auf diese Weise eher gewährleistet ist, daß das Tritium aus der Umgebungsluft ferngehalten wird.

Ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Dekontamination gemäß dem Gattungsbegriff des Hauptanspruches ist in den "Procee-Application", Dayton, Ohio, April 29 (1980), in den Seiten 115 bis 118 vorgeschlagen worden. Hierbei soll das die Verunreinigungen enthaltende Abgas zunächst einen Zwischenbehälter durchströmen, danach einen katalytischen Reaktor zur Reduktion von Sauerstoff mit Wasserstoff bei 450 K passieren, wonach alle Verunreinigungen in einem Molekularsiebbett bei 75 K adsorptiv festgehalten und so aus dem Abgas abgetrennt werden. Nach Erhitzen des Molekularsiebbettes auf 400 K, wodurch die Verunreinigungen desorbiert werden, werden diese in einem sauerstoffgebenden Festbett bei 800 K oxidiert zu tritium- bzw. deuteriumhaltigem Wasser und zu tritium- bzw. deuterium-freien Verbindungen, nämlich zu CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Ar. Das tritium- bzw. deuterium-haltige Wasser wird nun ausgefroren bei 160 K, danach periodisch verdampft und einem heißen Uranmetall-Bett zugeleitet, welches bei 750 K das Wasser zu D- bzw. T-haltigem Wasserstoff und festem UO<sub>2</sub> umsetzt. Anstelle der Reduktion durch das Uranmetall-Bett kann auch eine Reduktion mit Hilfe einer Elektrolysezelle durchgeführt werden.

Die bisher vorgeschlagenen Verfahren weisen folgende Nachteile auf:

- viele Prozeßschritte,
- hohe Temperaturen und damit die Gefahr von Tritiumverlusten durch Permeation,
- Betrieb des sauerstoffgebenden Festbettes bei hohen Temperaturen, womit eine eventuelle Sinterung der Festbetteilchen verbunden ist und ein Sauerstoffabgabeüberschuß (Desaktivierung), welcher die Heißmetallgetter belastet,
- oxidative Umsetzung von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen und Rückreduktion des gebildeten Wassers (Belastung der Heißmetallgetter),
- Oxidation von Wasserstoff und Rückreduktion des gebildeten Wassers (Belastung der Heißmetallgetter),
- hoher radioaktiver Feststoffabfall und
- Bildung von Stickoxiden während der NH<sub>3</sub>-Oxidation am sauerstoffabgebenden Feststoffbett.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Dekontamination des Abgases des Brennstoffkreislaufes eines Fusionsreaktors von Abgasbestandteilen, welche Tritium und/oder Deu-

terium in chemisch gebundener Form enthalten, zu schaffen, bei welchem Verluste an Tritium und/oder Deuterium durch Permeation und die hohe Belastung der Heißmetallgetter-Werkstoffe, wie sie bei den bisher bekannten, entsprechenden Verfahren auftrat, sowie die Bildung von Stickoxiden vermieden werden. Das Verfahren soll energiesparend gegenüber den bisher bekannten Verfahren und einfach durchführbar sein. Das freigesetzte Tritium und/oder Deuterium soll(en) ohne weitere Behandlungsmaßnahmen mit Ausnahme einer Isotopentrennung in den Brennstoffkreislauf rückführbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

- a) die katalytische Oxidations-Reaktion bei einer Temperatur im Bereich von 200°C bis 300°C durchgeführt wird, wobei die Abgas-Bestandteile CO zu CO<sub>2</sub>, Methan zu CO<sub>2</sub> + Wasser und die Wasserstoff-Isotope zu Wasser oxidiert werden, jedoch Ammoniak unverändert bleibt,
- b) das aus a) erhaltene Gasgemisch zur Entfernung der Restmenge O<sub>2</sub> und zur selektiven Umwandlung des Wasseranteils in Wasserstoffisotope bei einer Temperatur im Bereich von 200°C bis 300°C mit dem Metall-Bett in Kontakt gebracht wird,
- c) das aus b) erhaltene Gasgemisch zur Zersetzung (Cracking) des Ammoniaks mit einer heißen Membran aus Palladium oder aus einer Palladium-Silber-Legierung bei einer Temperatur im Bereich von 400°C bis 450°C in Kontakt gebracht, alle freigesetzten Wasserstoffisotope durch die Membran hindurchgeführt, vom Restabgasstrom abgetrennt und abgeführt werden und
- d) das dekontaminierte Abgas in die Umgebungsluft abgeleitet wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, welche einen Pufferbehälter, ein heizbares Oxidations-Katalysator-Bett und ein heizbares Metall-Bett aufweist ist dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung des Abgases in einer im Kreislauf geführten Leitung (7) ein Pufferbehälter (1) zum Ausgleichen des Gasdruckes, ein heizbares Katalysator-Bett (2) zur Oxidation von CO, Methan und Wasserstoff, ein heizbares, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O selektiv aus dem Abgas durch chemische Reaktion entfernendes Metall-Bett (3), ein eine oder mehrere für Wasserstoffisotope selektiv durchlässige, heizbare Membran(en) (4) enthaltendes Gefäß (5) mit einem Produktauslaß (6) für die Wasserstoffisotopen, sowie eine oder mehrere Pumpen (8) angeordnet sind.

Das Abgas des Brennstoffkreislaufs eines Fusionsreaktors hat etwa folgende Zusammensetzung:

80 bis 85 Mol.-% He, Ar  
15 bis 20 Mol.-% N(D, T)<sub>3</sub>, C(D, T)<sub>4</sub>, (D, T)<sub>2</sub>O, (D, T)<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>.

Selbstverständlich kann ein Teil der schweren Wasserstoffisotope durch leichten Wasserstoff (Protium) in den entsprechenden Verbindungen ersetzt sein.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind darin zu sehen, daß

- a) eine Reduktion der Anzahl der Prozeßschritte erreicht wird,

- b) mit Ausnahme der Zersetzungstemperatur für NH<sub>3</sub> die maximale Arbeitstemperatur innerhalb des Kreislaufsystems 300°C nicht überschreitet und dadurch keine Tritiumverluste durch Permeation durch metallische Wände erfolgen kann,
- c) eine Minimierung des radioaktiven Feststoffabfalls erreicht wird,
- d) eine Reduktion der Belastung des Sauerstoffgetters (des Metallbettes) auf ein Minimum erfolgt (keine In-situ O<sub>2</sub>-Bildung durch thermische Zersetzung des sauerstoffabgebenden Festbettes) und
- e) keine Stickoxid-Bildung stattfindet.

Bei dem zum Stande der Technik genannten Verfahren kann es sowohl bei der katalytischen Oxidation der oxidierbaren Abgasbestandteile als auch bei der Reduktion des Wassers zu Wasserstoff im Uran-Bett zu Permeationsverlusten von schwerem Wasserstoff kommen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Abgas als Feed-Gas in eine im Kreislauf geführte Rohrleitung eingeführt, durchströmt einen Pufferbehälter und passiert danach bei 200° bis 300°C ein als Katalysator arbeitendes Festbett. Dieses enthält beispielsweise Hopcalite (CuO/MnO<sub>2</sub>) oder Perowskite. Hieran wird im Abgas enthaltener Sauerstoff und Kohlenmonoxid zu CO<sub>2</sub> konvertiert, Kohlenwasserstoffe zu CO<sub>2</sub> und Wasser und Wasserstoff zu Wasser oxidiert, jedoch nicht Ammoniak, der im weitergeführten Abgas verbleibt. Bei Sauerstoffdefizit im Gas setzt das Festbett stöchiometrische Sauerstoffmengen frei. Das diesen Katalysator verlassende Abgas wird nachfolgend an einem Bett, welches z.B. Uranmetall oder Titanmetall enthalten kann, bei einer Temperatur zwischen 200° und 300°C, vorzugsweise bei 250°C, vorbeigeführt, bei welchem Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Uranoxid zersetzt und evtl. nicht zu Kohlendioxid umgesetzter Sauerstoff gegettert wird. Das diesen Sauerstoffgetter verlassende Abgas wird dann durch ein Gefäß mit Membranen aus Palladium oder aus einer Palladium-Silber-Legierung bei einer Temperatur zwischen 300° und 450°C, vorzugsweise bei 400° bis 450°C, geleitet und der im Abgas enthaltene Ammoniak an den Membranen quantitativ zersetzt. Die Membranen können als direkt geheiztes Rohr oder Rohrbündel, ummantelt von einem gekühlten Außenbehälter (Gefäß), ausgestaltet sein. Aus diesem Gefäß wird der bei der Crackung entstandene schwere Wasserstoff abgeleitet und falls erforderlich, nach Passieren einer Wasserstoffisotopentrennanlage, in den Brennstoffkreislauf des Fusionsreaktors zurückgeführt.

Das Restgas kann, je nach seinem Reinheitsgrad, entweder direkt in die Umgebungsluft abgeleitet werden oder bis zur erforderlichen Reinheit im Kreislauf geführt werden, wobei es wieder zunächst den Pufferbehälter durchströmt und danach die beschriebenen Katalysatorbetten, Sauerstoffgetter und Gefäße.

Während das bekannte Verfahren aus mindestens 7 Verfahrensschritten besteht, deren einzelne Betriebstemperaturen weit voneinander entfernt sind, die weiteste Temperaturdifferenz zweier aufeinander folgender Schritte beträgt 640°, ist das erfindungsgemäße Verfahren so aufgebaut, daß die drei Schritte wesentlich geringere Temperaturdifferenzen auf ausschließlich ansteigender Linie aufweisen. Während bei dem zum Stande der Technik gehörigen Verfahren die katalytische Oxidation aller oxidierbarer Bestandteile des Abgases bei 527°C erfolgt, wird im erfindungsgemäßen Verfahren die katalytische Oxidation für CO, Methan und Wasser-

stoff bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 200° bis 300°C angewendet. Die darauf im erfindungsgemäßen Verfahren folgende Reduktion von Wasser und Entfernung von Sauerstoff durch ein Gettemetall bei mäßiger Temperatur, beispielsweise bei 200° bis 300°C, ermöglicht dann den Zersetzungsschritt für Ammoniak.

Im folgenden wird anhand der Figur die Erfindung näher erläutert.

Die Figur zeigt eine schematische Darstellung eines Beispiels für die erfindungsgemäße Vorrichtung.

Nach Eintritt des zu dekontaminierenden Abgases in die im Kreislauf geführte Leitung 7 durchströmt es den Pufferbehälter 1 und gelangt danach in das Oxidations-Katalysator-Bett 2, in welchem bei beispielsweise 250°C CO zu CO<sub>2</sub> die Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Methan, zu CO<sub>2</sub> und Wasser und die Wasserstoffisotopen zu Wasser katalytisch oxidiert werden. Als Katalysator können Hopcalite oder Perowskite verwendet werden. Das dieses Bett verlassende Abgas, welches noch Ammoniak, Wasser und evtl. noch eine Restmenge Sauerstoff enthält, wird zu einem auf beispielsweise 250°C erhitzten Uran-Bett 3 geleitet, in welchem der Restsauerstoff gegettert und das Wasser selektiv zersetzt wird, wobei Wasserstoffisotope frei werden und das Uran-Metall den Sauerstoff des Wassers aufnimmt bzw. bindet. Das Abgas aus dem Uran-Bett 3, das außer dem Trägergas Helium praktisch nur noch Ammoniak und Wasserstoffisotope enthält, wird anschließend in ein Gefäß 5 mit beispielsweise Palladium-Membranen 4 geleitet, welche auf beispielsweise 450°C erhitzt worden sind. Das Gefäß 5 wird dabei an seiner Außenseite auf ≤ 200°C gekühlt. An den Membranen 4 wird der Ammoniak in seine Elemente zersetzt. Gleichzeitig durchdringen die Wasserstoffisotope die Membranen und werden durch den Auslaß 6 aus dem Kreislauf 7 abgezogen.

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Nummer: 36 06 316  
Int. Cl.4: G 21 F 9/02  
Anmeldetag: 27. Februar 1986  
Offenlegungstag: 3. September 1987

3606316

