

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3044 196 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:
G21 C 19/30
G 21 F 9/06
C 02 F 1/46

⑲① Aktenzeichen:
⑲② Anmeldetag:
⑲③ Offenlegungstag

P 30 44 196.4
24. 11. 80
16. 6. 82

Behördeneigentum

⑦① Anmelder:
Hoffmann, Willi, 6729 Leimersheim, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

⑤④ **Verfahren zur Aufarbeitung hydrazinhaltiger Abwässer von Kraftwerken**

DE 3044 196 A 1

DE 3044 196 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung hydrazinhaltiger Abwässer in Kernkraftwerken, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasser kontinuierlich durch eine Wasserzersetzungszelle leitet. Falls das Wasser nicht genügend Eigenleitfähigkeit besitzt, wird dem aufzubereitenden Wasser ein die el. Leitfähigkeit erhöhende Substanz beigegeben. Externe Elektrolysezelle nach Abb.1 .
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasser Alkalien als Elektolyt zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt eine Säure ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein Neutralsalz ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Elektrolysezelle in dem Abwassertank befindet (Abb.14).

3044196

Willi Hoffmann
Woogstr. 2
6729 Leimersheim

NACHGEREICHT

22. November 1980

- 2.

Verfahren zur Aufarbeitung hydrazinhaltiger Abwässer von Kraftwerken

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufarbeitung hydrazinhaltiger Abwässer von Kraftwerken.

In Kernkraftwerken werden große Kühlkreisläufe mit vollentsalztem Wasser betrieben. Um Korrosion zu vermeiden setzt man dem Wasser Hydrazin zu. Der Hydrazingehalt kann im allgemeinen bis zu 300 mg/l betragen.

1. Einführung

Die Aufbereitung der hydrazinhaltigen Leckagewässer wurde vor längerer Zeit für KKP 1 untersucht. Als brauchbare Lösung - ohne Anfall schädlicher Folgeprodukte - wurde das Abbauverfahren mit Ozon gefunden bzw. die Direktzersetzung des Hydrazins im Verdampfer mit H_2O_2 .

Zur Zeit steht das gleiche Thema für die Maschinenhausabwässer KKP 2 an. Da Hydrazin als cancerogener Stoff gilt, sind für KKP 2 relativ niedrige Abgabewerte vorgeschrieben. Laut Auflage des MELU dürfen maximal 5 ppm Hydrazin mit den Maschinenhausabwässern abgegeben werden.

Als einfaches Verfahren bietet sich die Umsetzung mit Chlorbleichlauge an, das bei KKP 1 vor der IBS praktiziert wurde. Leider kann hierbei freies Chlor ins Abwasser gelangen das genau so ungerne gesehen wird wie Hydrazin.

. 3.

Als weiteres Verfahren ist eine katalytische Zersetzung an A-Kohle bekannt.

Eigene Versuche ergaben, daß hierbei beträchtliche Mengen des Hydrazins in unerwünschtes Ammoniak übergeführt werden. Zur Überwindung dieser Nachteile wurden eigene Versuche durchgeführt, bei denen die enorme Reaktionsfähigkeit atomaren Sauerstoffs ausgenutzt wurde.

Bekanntlich entsteht an der Kathode einer Wasserzersetzungszelle Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff. Dieser atomare Sauerstoff reagiert mit Hydrazin zu Stickstoff und Wasser. Im Idealfall zersetzen 96490 C 8g Hydrazin.

Als Abfall entstehen daraus 5.6 NL Stickstoff und 11.2 NL Wasserstoff.

2. Versuchsaufbau

Die folgend beschriebenen Versuche wurden an einer kleinen Apparatur im Labormaßstab gewonnen. Die in Abb. 1 beschriebene Apparatur besteht aus einem Kreislauf, in dem das hydrazinhaltige Wasser durch die Elektrolysezelle gepumpt wird. Das etwas abgereicherte Wasser wird in den Vorratsbehälter zurückgepumpt, um von dort aus wieder in die Elektrolysezelle gefördert zu werden. Hinter der Elektrolysezelle werden die Reaktionsgase vom Wasser getrennt und zum Gaschromatographen geleitet. Vor und hinter der Elektrolysezelle ist eine Probenahme möglich.

Die Elektrolysezelle besteht aus einem 400 mm langen Edelstahlrohr mit 30 mm Durchmesser. Das Rohr dient als Kathode. In ihm steckt, elektrisch isoliert, ein Edelstahllochblech, das spiralgig auf einen Edelstahlstab gewickelt ist, als Anode.

3. Versuchsdurchführung

In der beschriebenen Apparatur wurden die Abhängigkeit der Hydrazinzersetzung von der Elektrolytleitfähigkeit, der

100001

. 4 .

Stromdichte, der Verweilzeit und der Hydrazinkonzentration untersucht.

3.1 Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration

Sauberes hydrazinhaltiges Wasser besitzt eine zu geringe elektrische Leitfähigkeit. Ein vom Zeitaufwand vertretbarer Abbau kommt nur bei hohen Spannungen zustande. Dieses Vorgehen ist also sehr energieaufwendig.

Wie in kommerziellen Wasserzersetzungsanlagen wird in den folgenden Versuchen Natronlauge als Elektrolyt verwendet.

Versuch zur Bestimmung der notwendigen Leistung zur Produktion von 1 g Sauerstoff in Abhängigkeit von der Stromdichte und Verweilzeit.

In der Kreislaufapparatur wurde mehrmals durch Zugabe von NaOH die Elektrolytkonzentration erhöht und jeweils die zum Fluß eines bestimmten Stromes nötige Spannung gemessen. Abb. 2 zeigt einen Versuch mit NaOH und Abb. 3 mit H_2SO_4 als Elektrolyt.

Ergebnis:

Niedrige Elektrolytkonzentration bedarf hoher spezifischer elektrischer Leistung.

3.2 Abhängigkeit von der Stromdichte

In der Kreislaufapparatur wurden 3 Versuche mit konstanten Betriebsbedingungen gefahren. Variiert wurde die Stromdichte. In Abb. 4a, 4b u. 4c sind die Ergebnisse dargestellt.

Elektrolytkonzentration:	528 mg NaOH/l
Ausgangskonzentration:	200 mg N_2H_4 /l
Kreislaufvolumen:	5000 ml
Elektrolysezelle:	122 ml
Verweilzeit:	6.1 sec

5.

Zum Vergleich sind jeweils zu den gemessenen Kurven die theoretisch errechneten Abbaugeraden eingezeichnet. Drei weitere Versuche wurden unter ähnlichen Bedingungen mit einer doppelt so großen Elektrolysezelle gefahren.

Elektrolytkonzentration:	528 mg NaOH/l
Ausgangskonzentration:	220 mg N_2H_4 /l
Kreislaufvolumen:	5000 ml
Elektrolysezelle:	250 ml
Verweilzeit:	6.1 sec

Die Abb. 5a, 5b, 5c geben die Ergebnisse wieder.

Ergebnis:

Für gleiche Elektrolysezellen gilt: je höher die Stromdichte, desto schneller der Reaktionsablauf. Weiterhin ist der Hydrazinabbau bei konstantem Produkt aus Stromdichte und Elektrodenoberfläche annähernd konstant. Die kleinen Abweichungen führen, wie später bewiesen wird, von der unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeit her.

3.2.1 Abhängigkeit der nötigen elektrischen Leistung von der Stromdichte

Zur Klärung dieser Frage wurden 4 weitere Versuche gefahren. Die im Diagramm der Abb. 6 wiedergegebenen Meßpunkte wurden mit einer Hydrazinkonzentration von 220 mg/l gewonnen.

Elektrolytkonzentration:	528 mg NaOH/l
Kreislaufvolumen:	5000 ml
Elektrolysezelle:	250 ml
Verweilzeit:	6.1 sec

Ergebnis:

Je niedriger die Stromdichte, desto besser der Wirkungsgrad. Dies weist ebenfalls darauf hin, daß die Gasbildung die Vorgänge an den Elektroden beeinflusst.

Seite 6 zu Aktennotiz vom 18.11.1980
3044196

. 7.

Elektrolytkonzentration: 392 mg NaOH/l
Ausgangskonzentration: 220 mg N_2H_4 /l
Kreislaufvolumen: 5000 ml
Elektrolysezelle: 122 ml
Stromdichte: 0.97 A/dm²

Ergebnis:

Die notwendige elektrische Leistung hängt stark von der Verweilzeit ab. Eine Mindestströmungsgeschwindigkeit ist notwendig, um einen guten Wirkungsgrad zu erhalten.

3.3.2 Versuch zur Klärung des Einflusses der Verweilzeit auf den Hydrazinabbau

In der in Abb. 9 beschriebenen Apparatur wurde hydrazin-haltiges Wasser mit unterschiedlichen Verweilzeiten im einmaligen Durchlauf elektrolysiert. Die Reaktionsgase wurden jeweils gaschromatographisch untersucht.

Ausgangskonzentration: 200 mg N_2H_4 /l
Elektrolytkonzentration: 500 mg NaOH/l
Stromdichte: 0.5 A/dm²
Verweilzeit: 6.1 sec

Elektrolysegaszusammensetzung: H₂: 67.0 %
O₂: 11.8 %
N₂: 21.2 %

Verweilzeit: 75 sec

Elektrolysegaszusammensetzung: H₂: 65.8 %
O₂: 26.1 %
N₂: 8.1 %

Ergebnis:

Bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten bzw. langen Verweilzeiten in der Elektrolysezelle findet der atomare Sauerstoff

zu wenig Hydrazin als Reaktionspartner vor und rekombiniert zu O_2 . Dies wird auch durch andere Versuchsergebnisse bestätigt.

3.4 Abhängigkeit der nötigen elektrischen Leistung von der N_2H_4 -Konzentration

Wie man in den Versuchen unter 3.2. sieht, ist der Abbau bis in den Bereich von ca. 40 ppm N_2H_4 linear. Unter 40 ppm knicken die Kurven ab und laufen bedeutend flacher nach Null. Aus den in den Versuchen 3.2. angefallenen Werten, wurde für dort verwendete Konzentrationen die eingesetzte elektrische Leistung errechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 10 dargestellt.

Ergebnis:

Mit abnehmender Hydrazinkonzentration nimmt der Wirkungsgrad stark ab.

3.5 Abhängigkeit von der Elektrolytart

Um festzustellen, ob eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert besteht, wurde ein in Abb. 11 beschriebener Versuch in schwefelsaurer Lösung durchgeführt.

Elektrolytkonzentration:	392 mg H_2SO_4/l
Ausgangskonzentration:	200 ml
Kreislaufvolumen:	5000 ml
Elektrolysezelle:	250 ml
Verweilzeit:	6.1 sec

Ergebnis:

Schwefelsäure ist gleichermaßen als Elektrolyt geeignet. Vermutlich gibt es wegen des niedrigen pH-Wertes Werkstoffprobleme.

3.6. Reaktionsmechanismus

Da eine elektrolytische Zersetzung des Hydrazins ohne Umweg

3044196

. 9.

über atomar gebildeten Sauerstoff möglich sein kann, würde zu dessen Klärung der folgend beschriebene Versuch durchgeführt.

Die in Abb. 12 beschriebene Apparatur besitzt eine Elektrolysezelle, bei der Anode und Kathode durch ein Diaphragma getrennt sind. Anoden- und Kathodenraum werden gleichmäßig mit dem zu elektrolysierenden Wasser durchströmt. Das aus dem Anodenraum ausströmende Wasser sollte reinen Sauerstoff, und das aus dem Kathodenraum reinen Wasserstoff enthalten. Gaschromatographische Untersuchungen ergaben, daß die Elektrolysegase merklich durch in Wasser gelöste Luft verunreinigt sind.

Gasanalyse des an der Anode gebildeten Gases:

Wasserstoff:	0.25 %
Sauerstoff:	87.4 %
Stickstoff:	12.2 %

Gasanalyse des an der Kathode freigesetzten Gases:

Wasserstoff:	79.1 %
Sauerstoff:	6.7 %
Stickstoff:	13,2 %

Dem ohne Hydrazin bereits elektrolysierten Wasser wurde Hydrazin zugefügt und die Apparatur weiterbetrieben.

N_2H_4 -Konzentration	:	200 mg/l
Elektrolytkonzentration:	:	500 mg/l
Verweilzeit	:	6.1 sec
Stromdichte:	:	0.34 A/dm ²

Das an der Anode bzw. Kathode freigesetzte Gas wurde gaschromatographisch untersucht.

3044196

10

Gasanalyse des an der Anode freigesetzten Gases:

Wasserstoff:	0.2 %
Sauerstoff:	39.8 %
Stickstoff:	59.1 %

Gasanalyse des an der Kathode freigesetzten Gases:

Wasserstoff:	79.3 %
Sauerstoff:	6.4 %
Stickstoff:	13.8 %

Ergebnis:

Der an der Anode gebildete Sauerstoff reagiert mit dem Hydrazin unter Bildung von Wasser und Stickstoff (Sauerstoffabnahme und Stickstoffzunahme im Elektrolysegas).

Die Konzentrationsverhältnisse im Kathodenraum sind nahezu unverändert. Der Hydrazinabbau läuft demnach eindeutig über die Reaktion mit dem atomaren Sauerstoff.

3.6.1 Untersuchung der Reaktion auf Ammoniakbildung

In Wässern, die mehrere hundert Milligramm Hydrazin enthielten und aufbereitet worden waren, wurde Ammoniak bestimmt.

Ergebnis:

Ammoniak war nicht nachweisbar, d.h. die Reaktion verläuft ausschließlich zu Stickstoff.

Um sicher zu sein, daß das Ammoniak aus dem alkalischen Wasser nicht ausgestrippt wurde, wurden die Elektrolysegase mehrerer Versuchsreihen durch eine Waschflasche mit Indikator geleitet.

Ergebnis:

Ammoniak war nicht nachweisbar.

3044196

. M .

3.6.2 Untersuchung der beim Hydrazinabbau freiwerdenden Gase

In der Kreislaufapparatur wurde so lange Wasser elektrolysiert, bis das abgetrennte Elektrolysegas frei von Stickstoff war.

Dann wurde Hydrazin zugegeben und in regelmäßigen Abständen das abgetrennte Gas mit dem Gaschromatographen untersucht. Abb. 13 zeigt die zeitliche Änderung der Gaszusammensetzung. Anfänglich enthält - des hohen Hydrazingehaltes wegen - das Reaktionsgas nur sehr wenig Sauerstoff und viel Stickstoff. Mit abnehmendem Hydrazingehalt verändert sich das $O_2:N_2$ -Verhältnis bis zur völligen N_2 -Freiheit des Elektrolysegases.

Eine Aussage über den Reaktionsmechanismus ist bei diesem Versuch nicht möglich.

3.7 Vorschlag zu einer großtechnischen Lösung

Abweichend von den in Abb. 1 und 12 beschriebenen Apparaturen wurde die in Abb. 14 beschriebene Apparatur eingesetzt. Hierbei handelt es sich um ein Blechpaket aus 13 Edelstahlblechen, von denen 6 als Anode und 7 als Kathode geschaltet sind. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 6 mm. Das 9,5 x 9,5 cm im Quadrat messende und 18 cm lange Blechpaket steht in einem Kunststoffbehälter, dessen Boden mit dem Ausgang einer Tauchpumpe fest verschraubt ist. Diese kompakte Einheit steht in einem größeren zylindrischen Kunststoffbehälter mit ca 9 l Inhalt. Durch Schlitze saugt die Pumpe Wasser aus der Umgebung an und drückt selbiges durch die Elektrolysezelle nach oben. Die entstehenden Elektrolysegase trennen sich teilweise vom Wasser und werden mit der Umgebungsluft verdünnt abgeführt.

Abb. 15 zeigt den Hydrazinabbau in dieser Versuchsapparatur. Auch hier folgt der Abbau nahezu der theoretischen Kurve.

3044196

. 12.

Betriebsbedingungen:

Elektrodenfläche:	20.5 dm ²
Strom:	4 A
Stromdichte:	0.2 A/dm ²
Spannung:	3.5 V
Kreislaufvolumen:	8000 ml
Elektrolysezelle:	2000 ml
Fördermenge Pumpe:	1800 l/h
Verweilzeit:	4 sec
theoretische Abbau-	
leistung:	1194 mg N ₂ H ₄ /h
Energiebedarf:	11.7 Wh/g N ₂ H ₄

Diese Apparatur erscheint wegen ihrer einfachen Konstruktion für den großtechnischen Einsatz gut geeignet zu sein.

3.8 Zusammenfassung

Es wurde die Zersetzung von Hydrazin durch Sauerstoff im statu nascendi untersucht.

Dieses Verfahren läßt sich sicher beherrschen. Die zur Elektrolyse notwendigen Spannungen liegen unter 5. Volt. Der freigesetzte Wasserstoff wird am Oberteil der Elektrolysezelle noch unter dem Wasserspiegel durch Einblasen von Luft auf einen Gehalt unter 4 % (Explosionsgrenze) gebracht und kann somit der Gebäudeabluft beigemischt oder über einen Rekombinator geschickt werden.

Da der Wasserstoff proportional der Stromstärke anfällt, ist es möglich die Verdünnungsluft auf den maximalen Wasserstoffanfall auszulegen. Eine zusätzliche H₂-Messung ist somit überflüssig.

Die den Hydrazinabbau beeinflussenden Parameter sind bekannt und die optimale Betriebsweise der Anlage kann somit unschwer gefunden werden.

Um Analytik und Meßtechnik weitgehend zu minimieren, wird



13.

vorgeschlagen, in einem einmaligen Meßprogramm an der neu erbauten Anlage die Abbaukurven verschiedener Hydrazinkonzentrationen zu erstellen. Die in den Versuchen gewonnenen Abbauzeiten können mit entsprechendem Sicherheitszuschlag versehen, dem Betriebsmann - nach erfolgter Analyse - vom Labor als notwendige Elektrolysierdauer angegeben werden.

Es erscheint vorteilhaft beide Abgabebehälter mit einer solchen internen Elektrolysezelle zu versehen, um wahlweise den einen oder anderen Behälter abarbeiten zu können. Zusätzlicher Platzbedarf ist bei diesem Verfahren nicht erforderlich. Der durch die Elektrolytzugabe bedingte Salzanfall liegt in der gleichen Größenordnung wie beim Chlorbleichlaugeverfahren.

Hoffmann

Alte A.

⁻¹⁴⁻
Leerseite

3044196

Nummer:

3044196

Int. Cl.³:

G21C 19/30

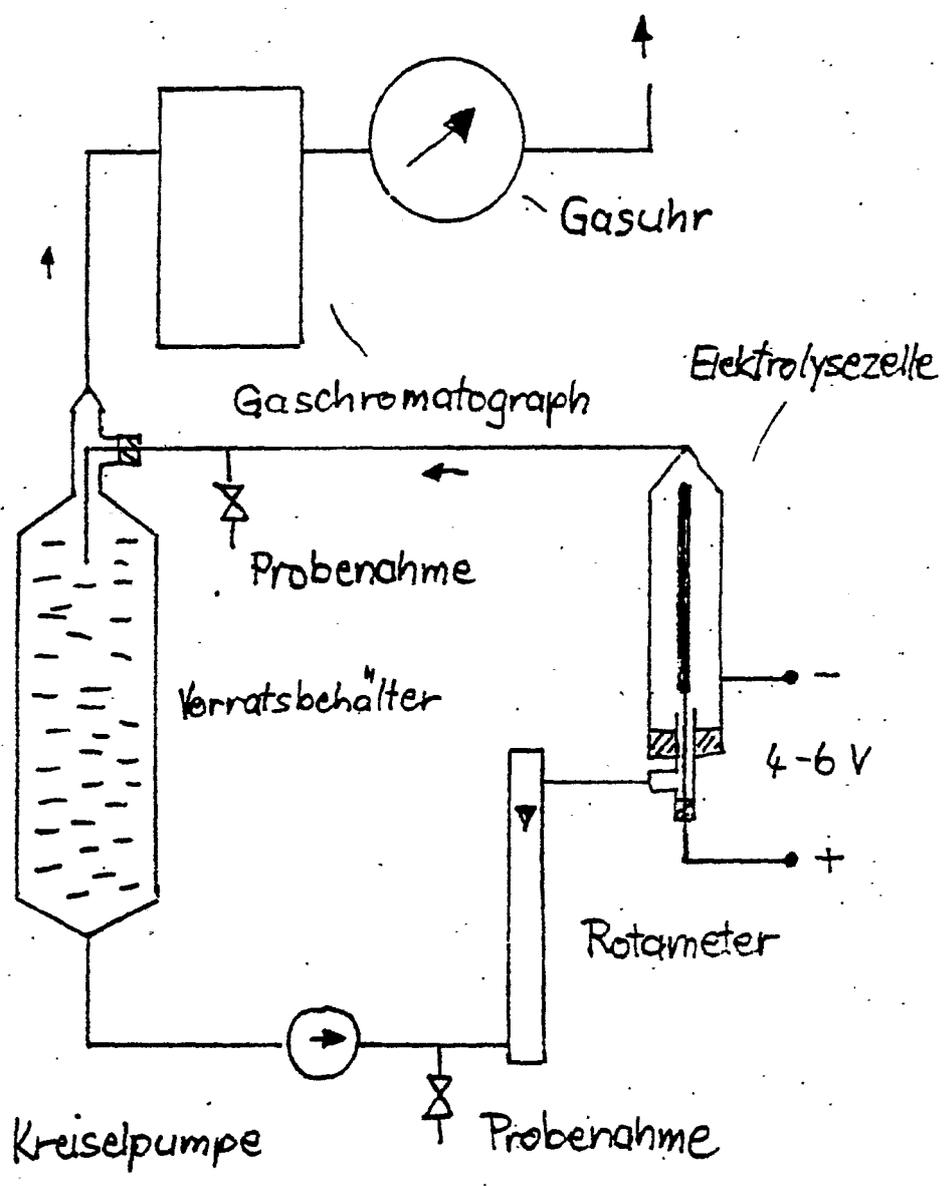
Anmeldetag:

24. November 1980

- 33 -

Offenlegungstag:

16. Juni 1982



Kreislaufapparatur

Abb. 1

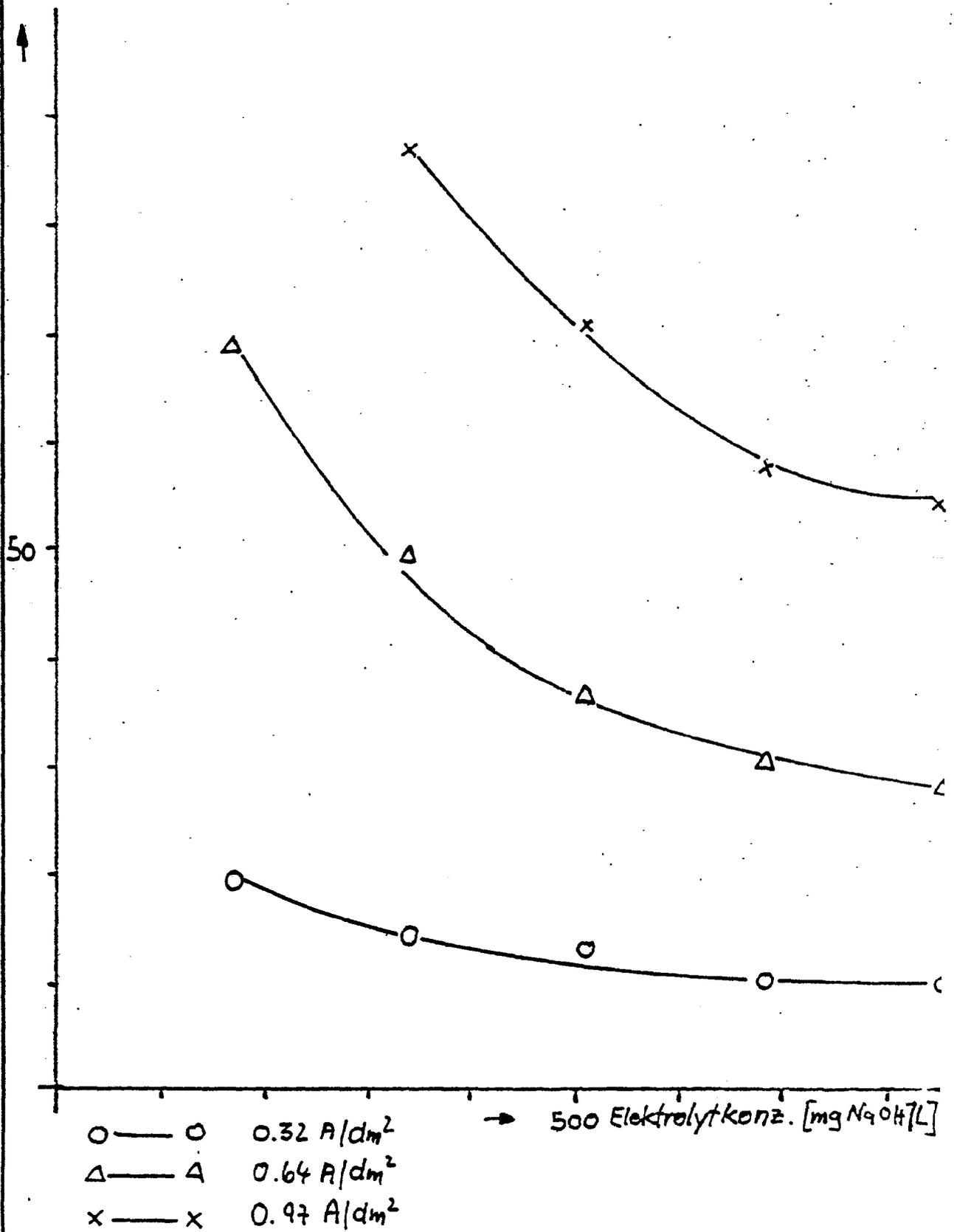
3044196

NACHGEFICHT

000000

Whl g O₂

- 15 -



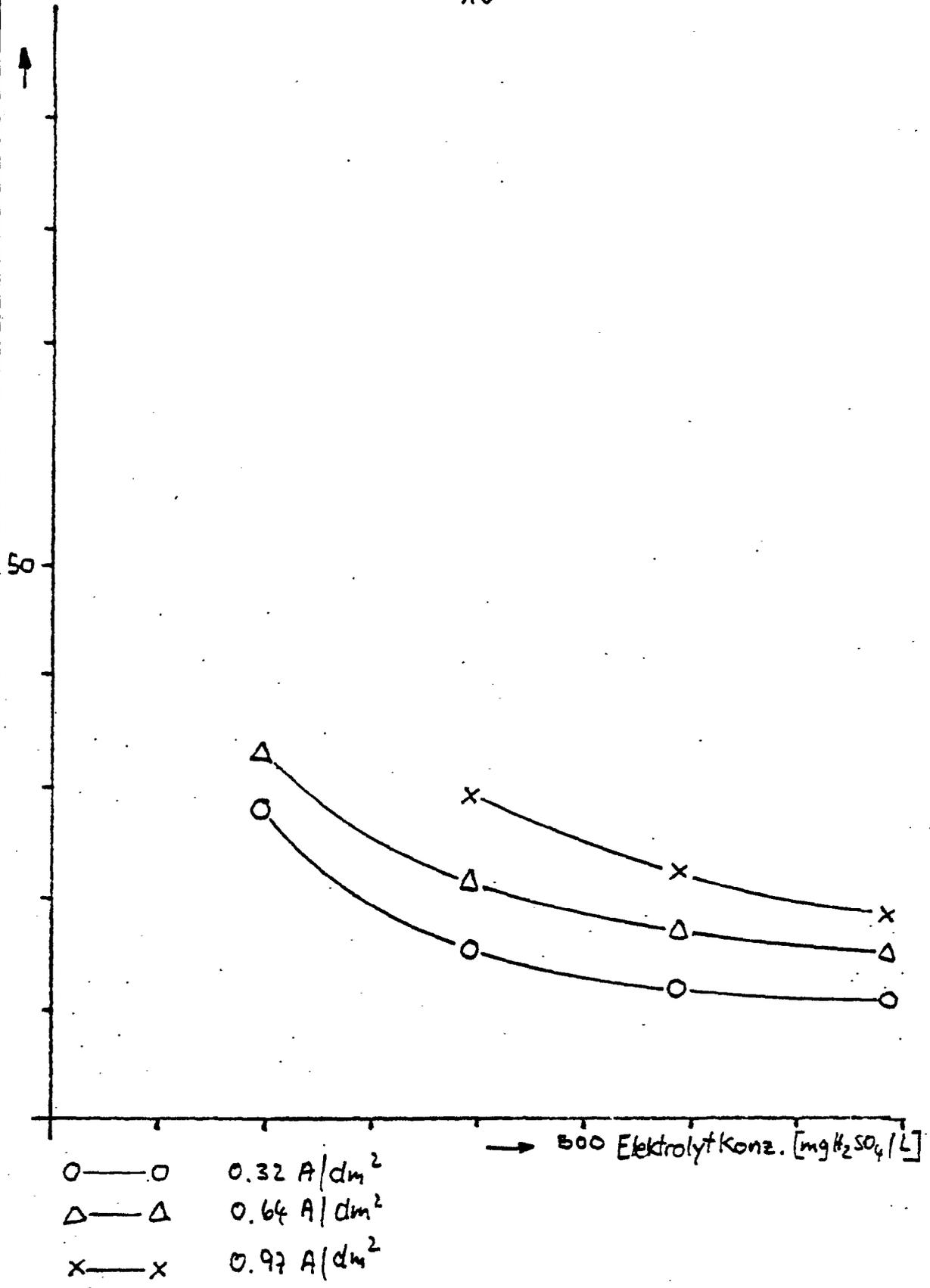
Abhängigkeit der Leistung von der Elektrolytkonzentration

Abb. 2

08.07.61

-16-

Wh/g O₂



Abhängigkeit der Leistung von der Elektrolytkonzentration

Abb. 3

N_2H_4 -Inventar 3044196
[mg]

- 17 -

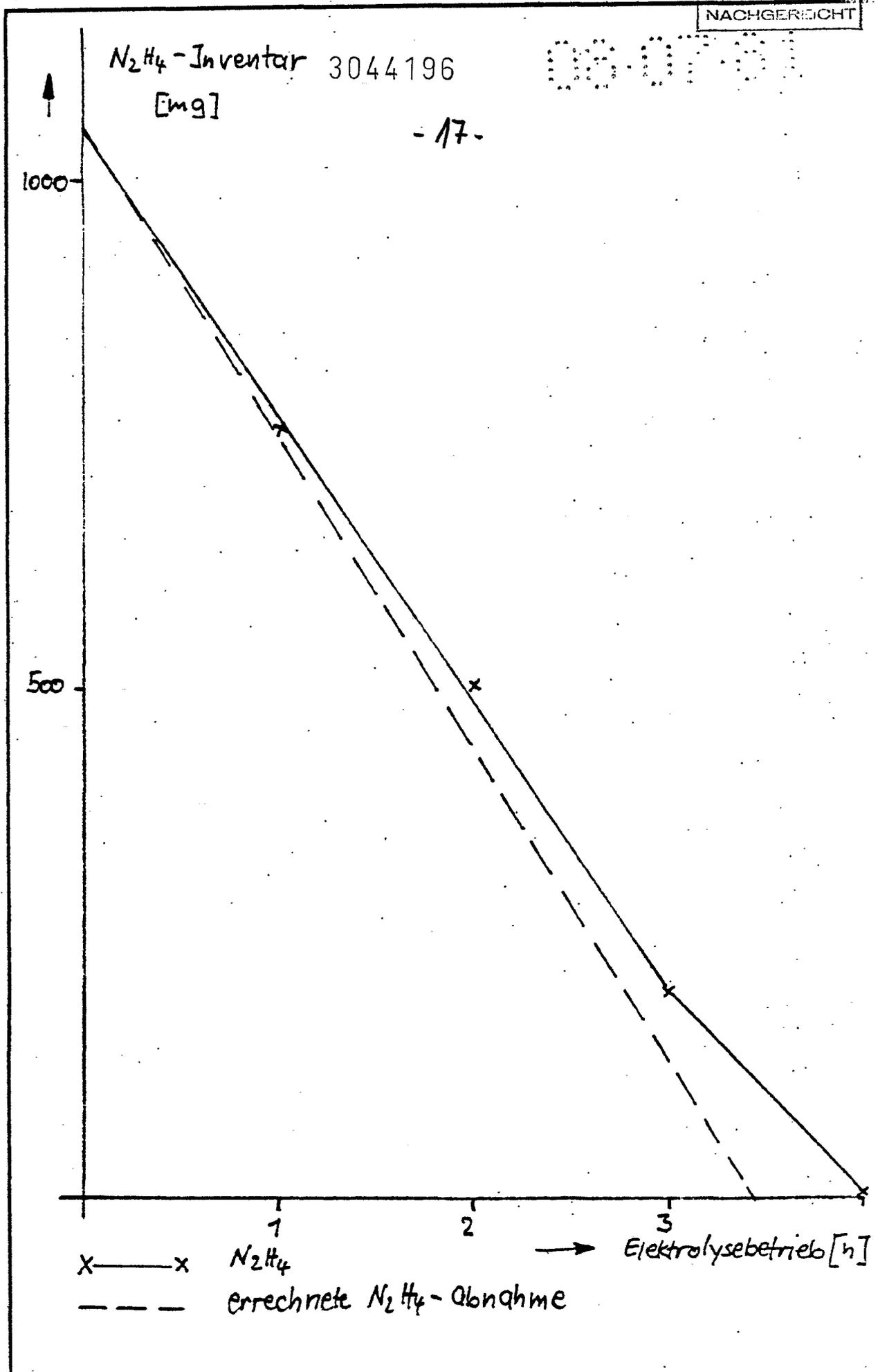
1000

500

1 2 3

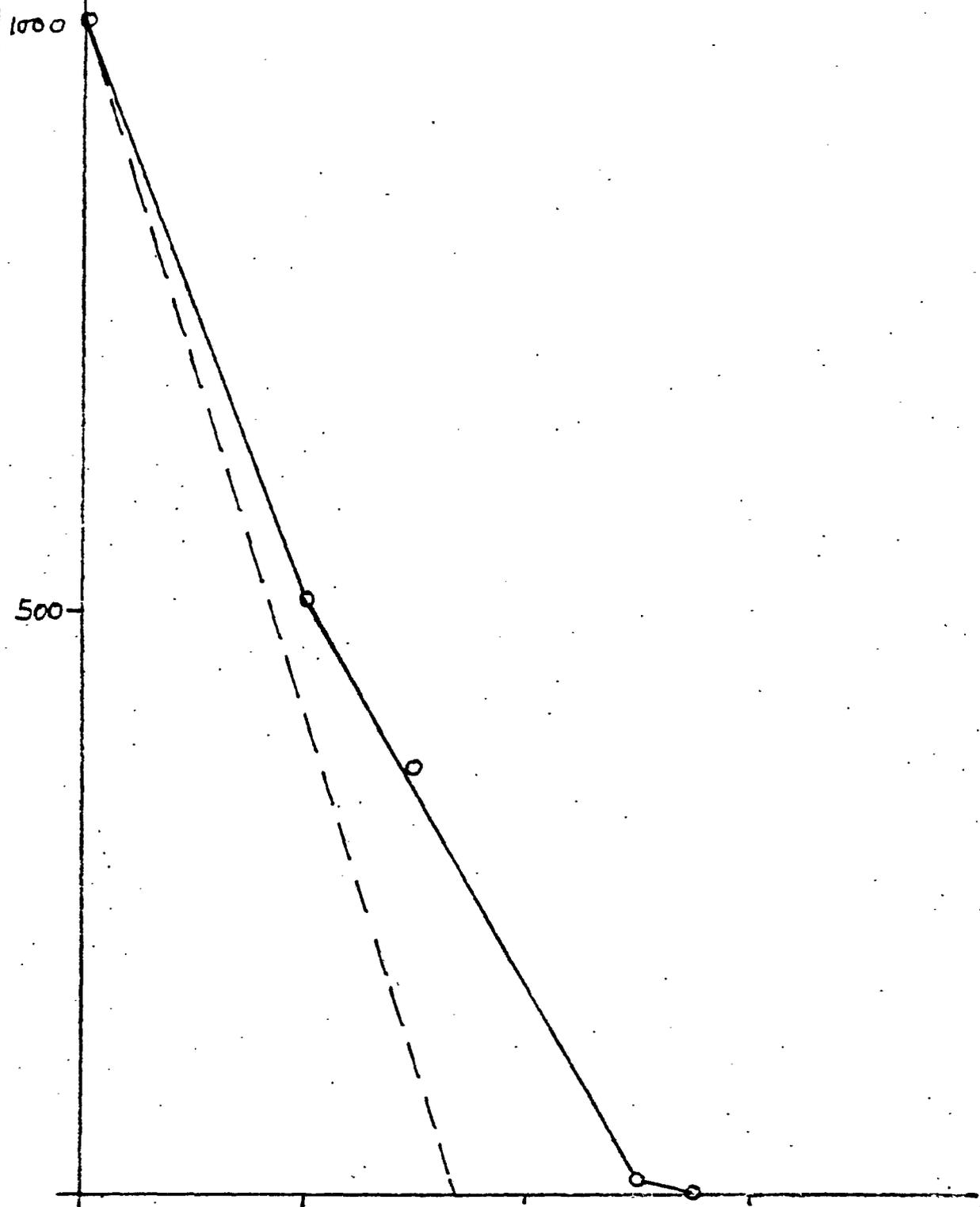
x — x N_2H_4 —> Elektrolysebetrieb [h]
- - - errechnete N_2H_4 -Abnahme

Abhängigkeit von der Stromdichte [$0.31 A/dm^2$] | Abb. 4 a



N_2H_4 - Inventar
[mg]

3044196
-18-



x ——— x N_2H_4 ———> Elektrolysebetrieb [h]
- - - - errechnete N_2H_4 - Abnahme

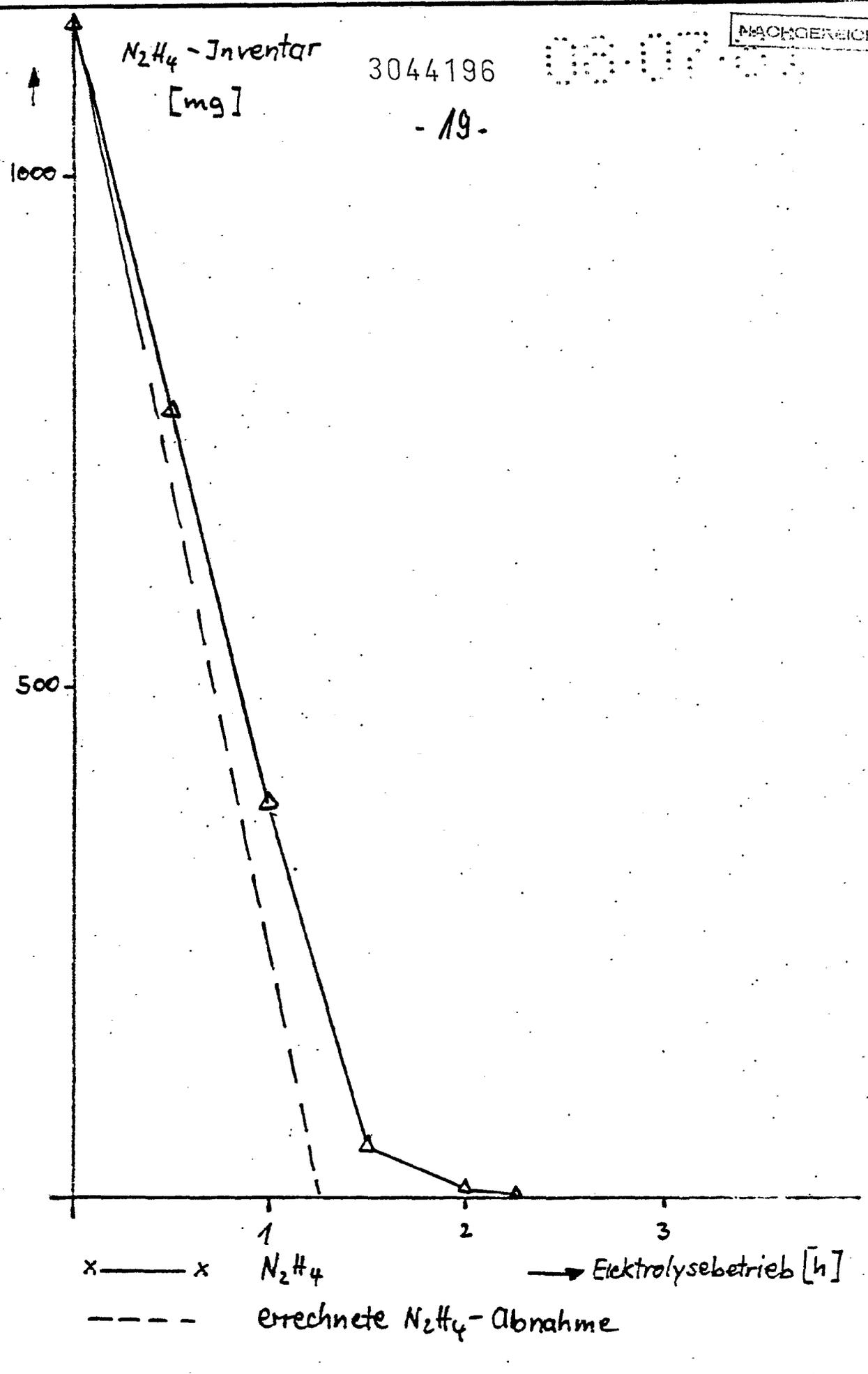
Abhängigkeit von der Stromdichte [$0.65 A/dm^2$]

Abb. 4b

N_2H_4 -Inventar
[mg]

3044196

- 19 -



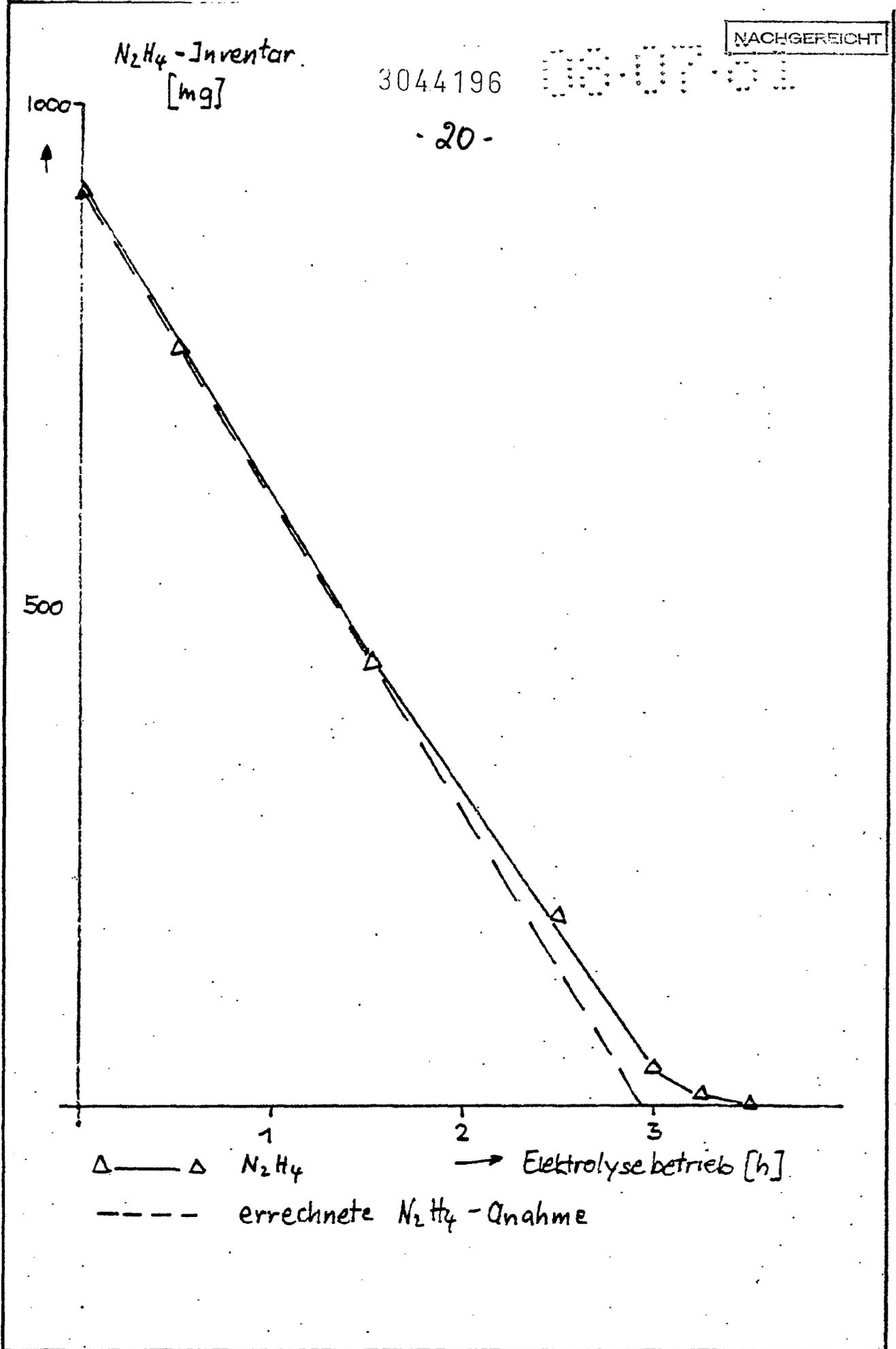
Abhängigkeit von der Stromdichte [0.97 A/dm²]

Abb. 4c

3044196

00-07-01

- 20 -



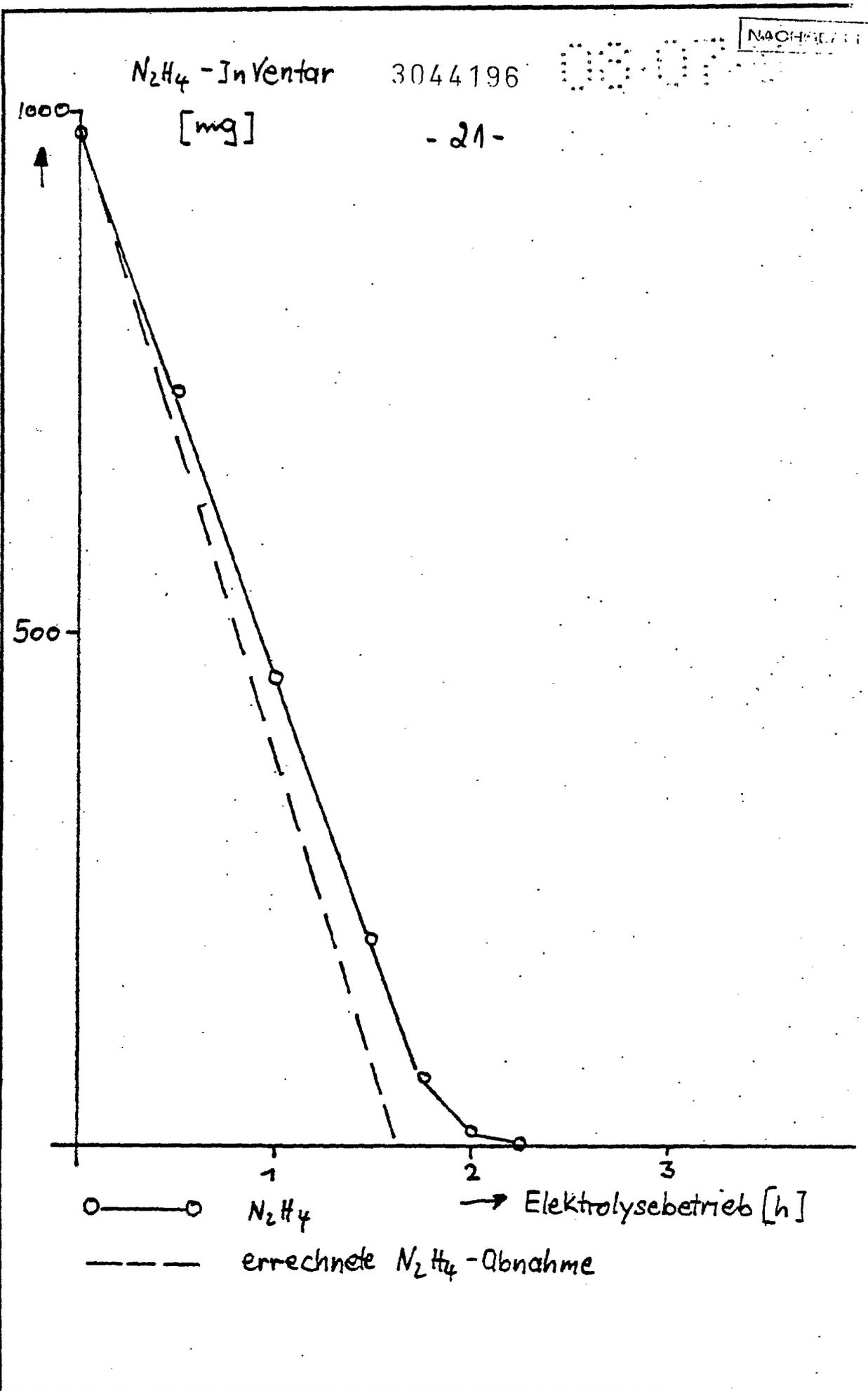
Abhängigkeit von der Stromdichte [$0.17 A/dm^2$]

Abb. 5a

N_2H_4 - Inventar 3044196

[mg]

- 21 -



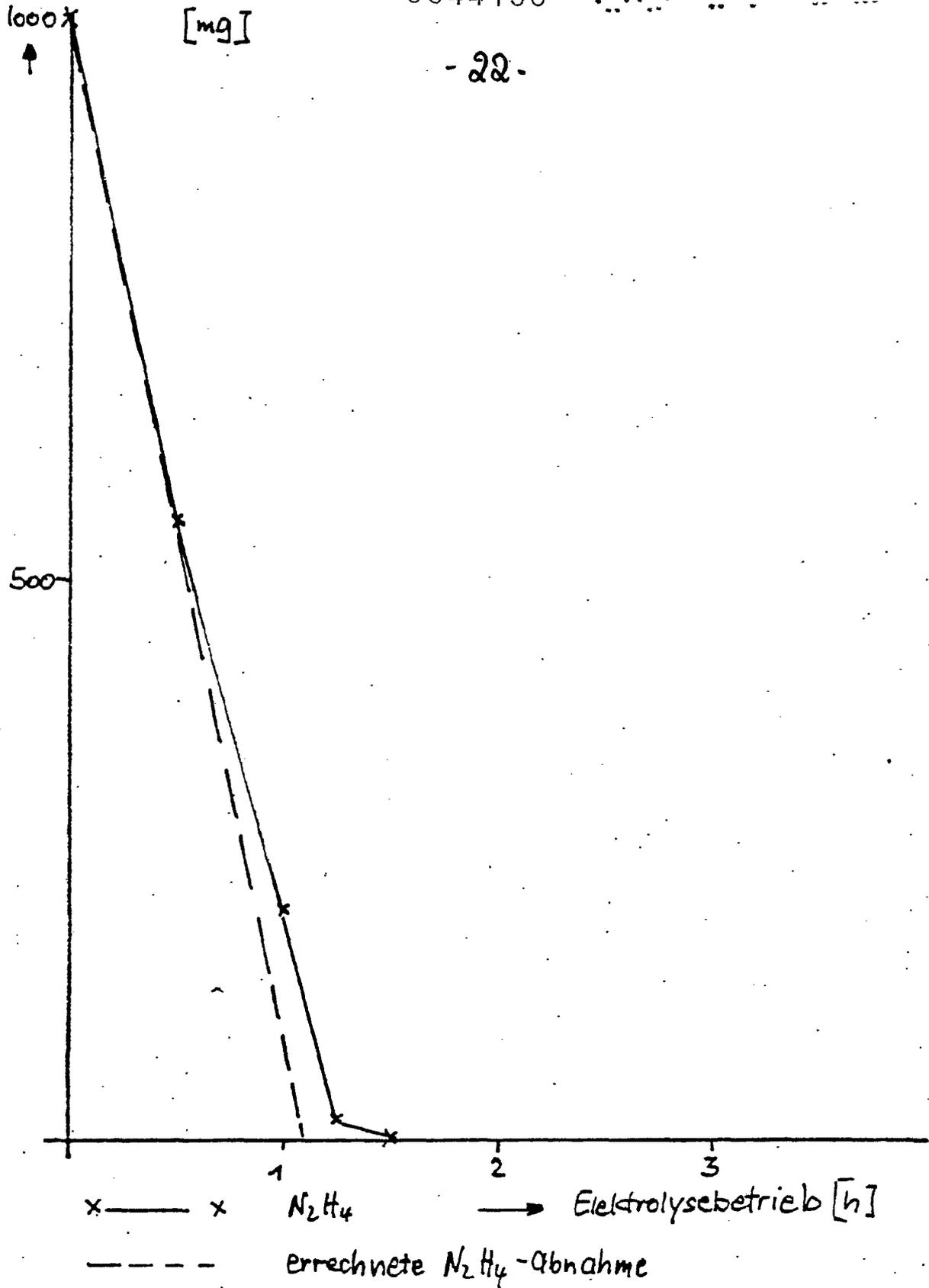
○ — ○ N_2H_4 → Elektrolysebetrieb [h]
- - - errechnete N_2H_4 -Abnahme

Abhängigkeit von der Stromdichte [$0.33 A/dm^2$] | Abb. 5

N_2H_4 -Inventar
[mg]

3044196

- 22 -

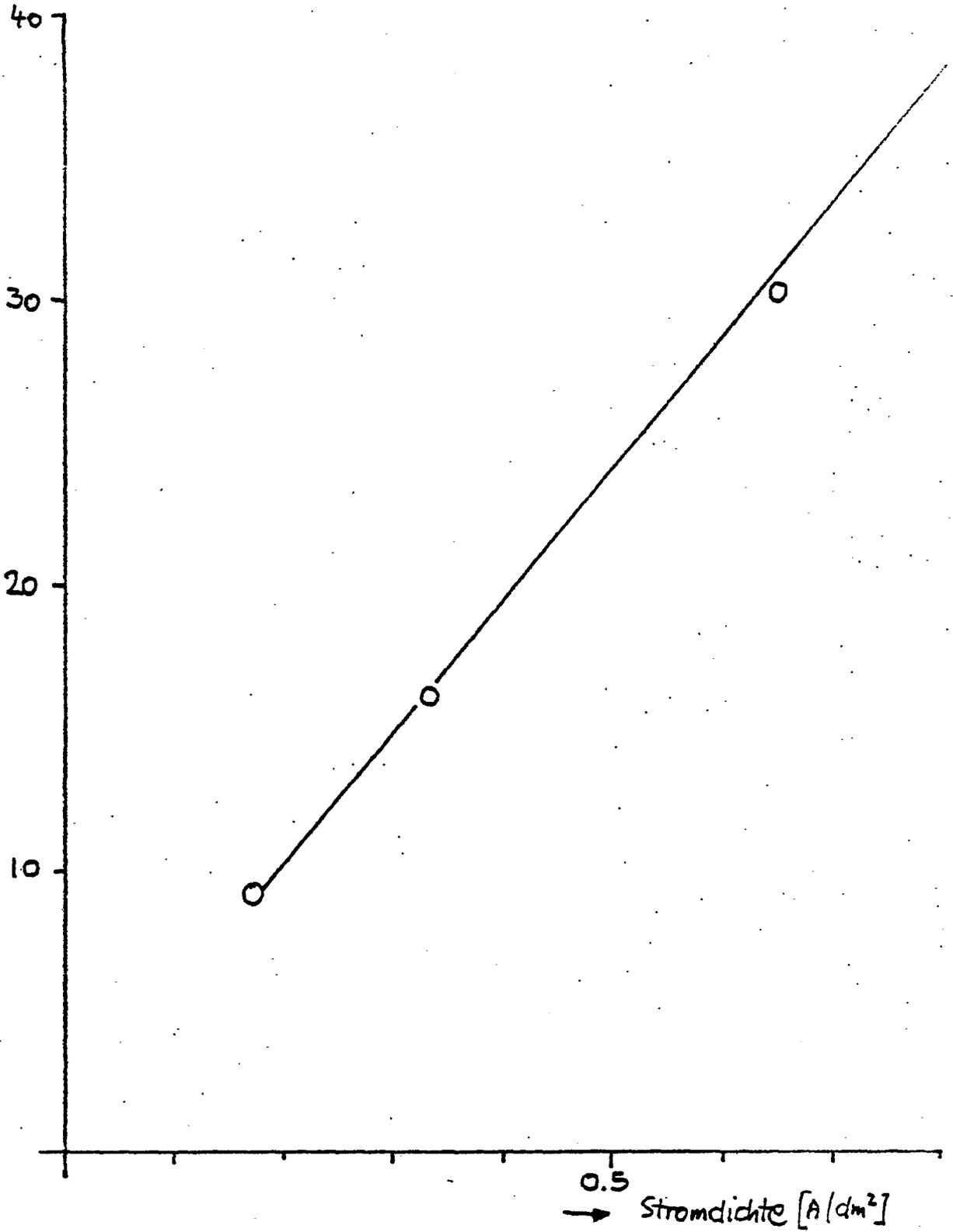


Abhängigkeit von der Stromdichte [$0.50 A/dm^2$] Abb. 5c

↑ Wh / g N_2H_4

3044196

- 23 -



Abhängigkeit der Leistung von der Stromdichte

Abb. 6

N_2H_4 - Inventar
[mg]

3044196

-24-

1000

500

x—x

3.6 sec Verweilzeit

o—o

6.1

Δ—Δ

11.5

□—□

22.3

errechnete N_2H_4 -Abnahme



1

2

3

→ Elektrolysedauer [h]

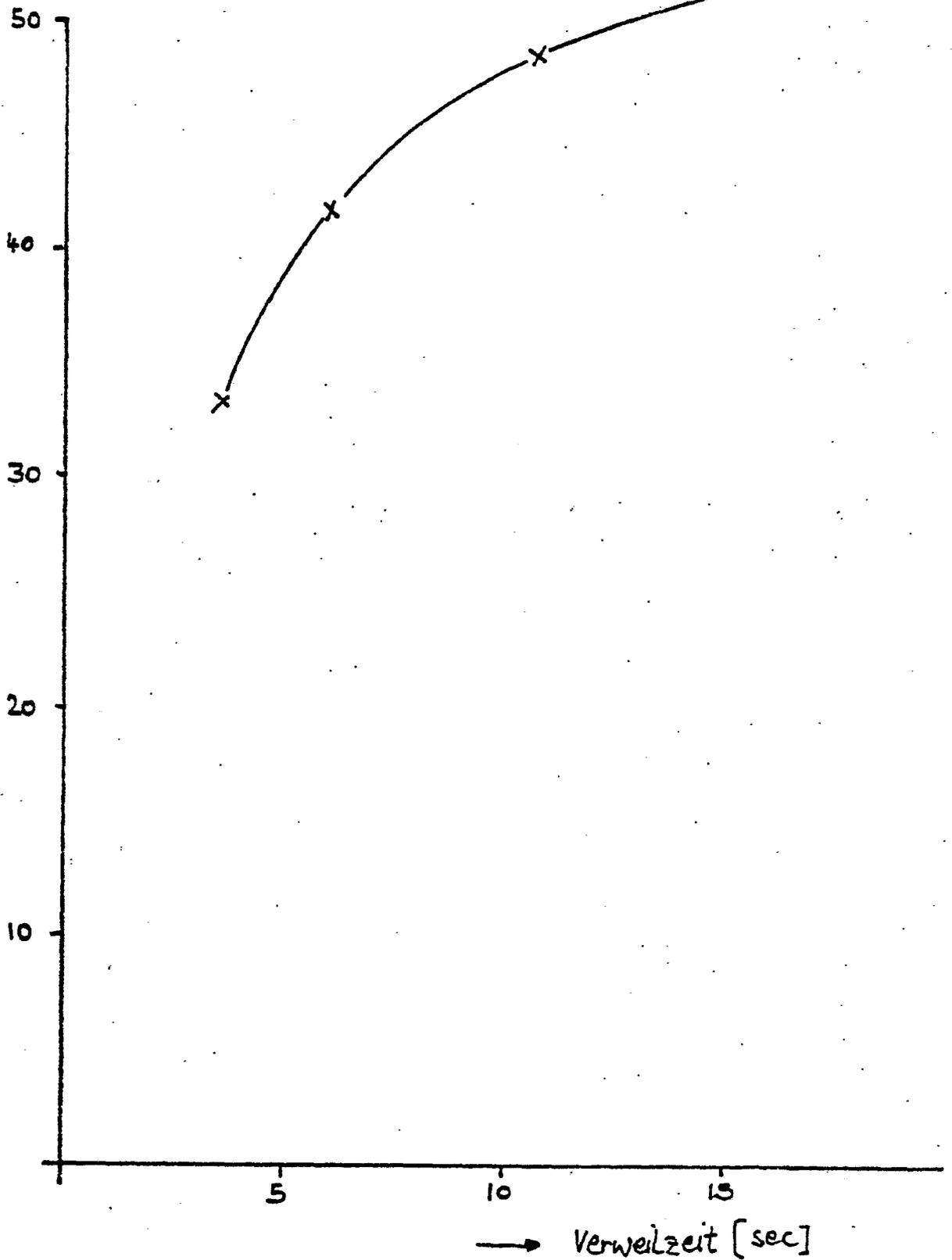
Abhängigkeit von der Verweilzeit

Abb. 7

3044196

- 25 -

▲ Wh/g N₂H₄

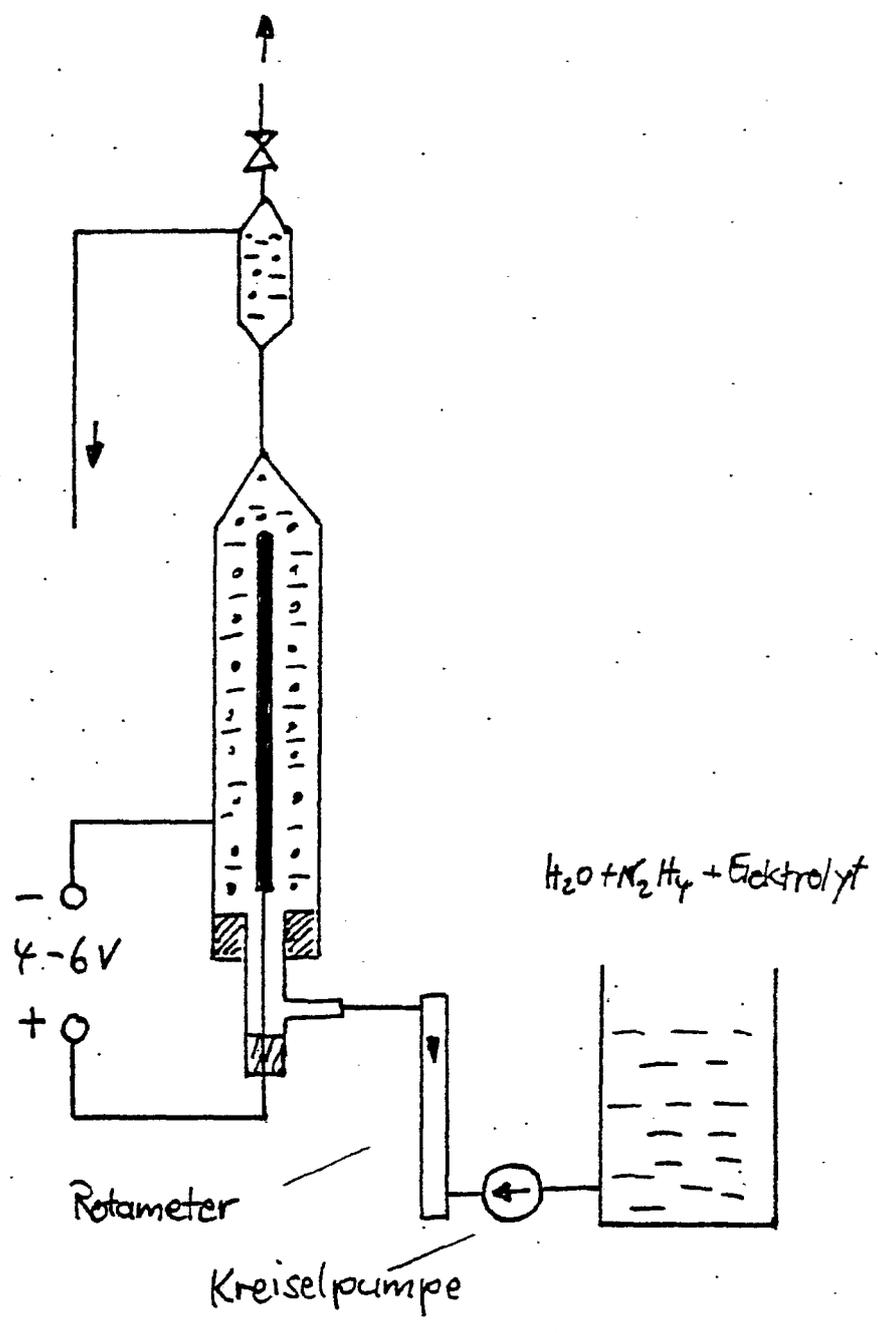


Abhängigkeit der Leistung von der Verweilzeit

Abb. 8

3044196
- 26 -

zum Gaschromatograph

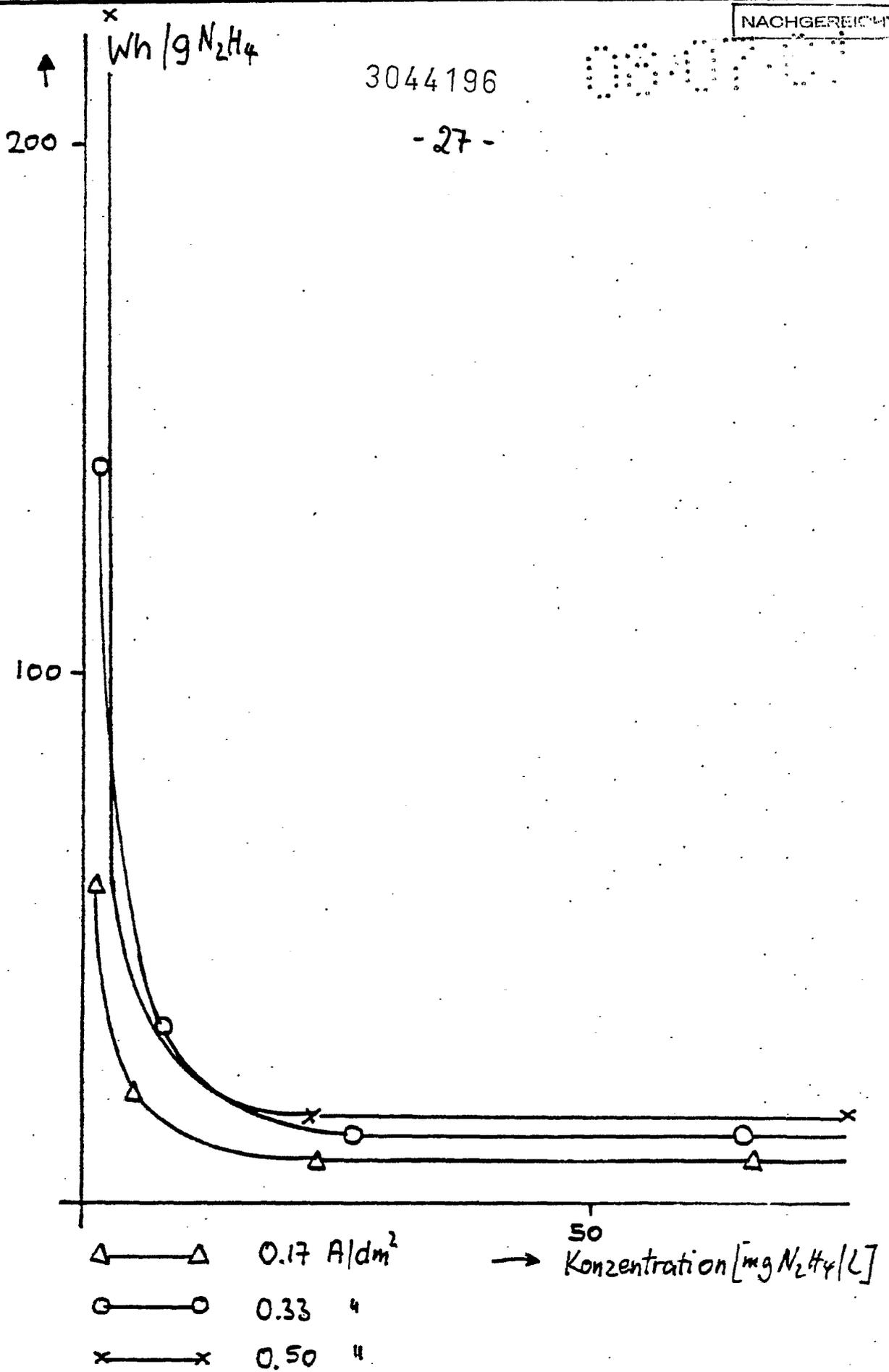


Elektrolysezelle ohne Diaphragma

Abb. 9

3044196

- 27 -

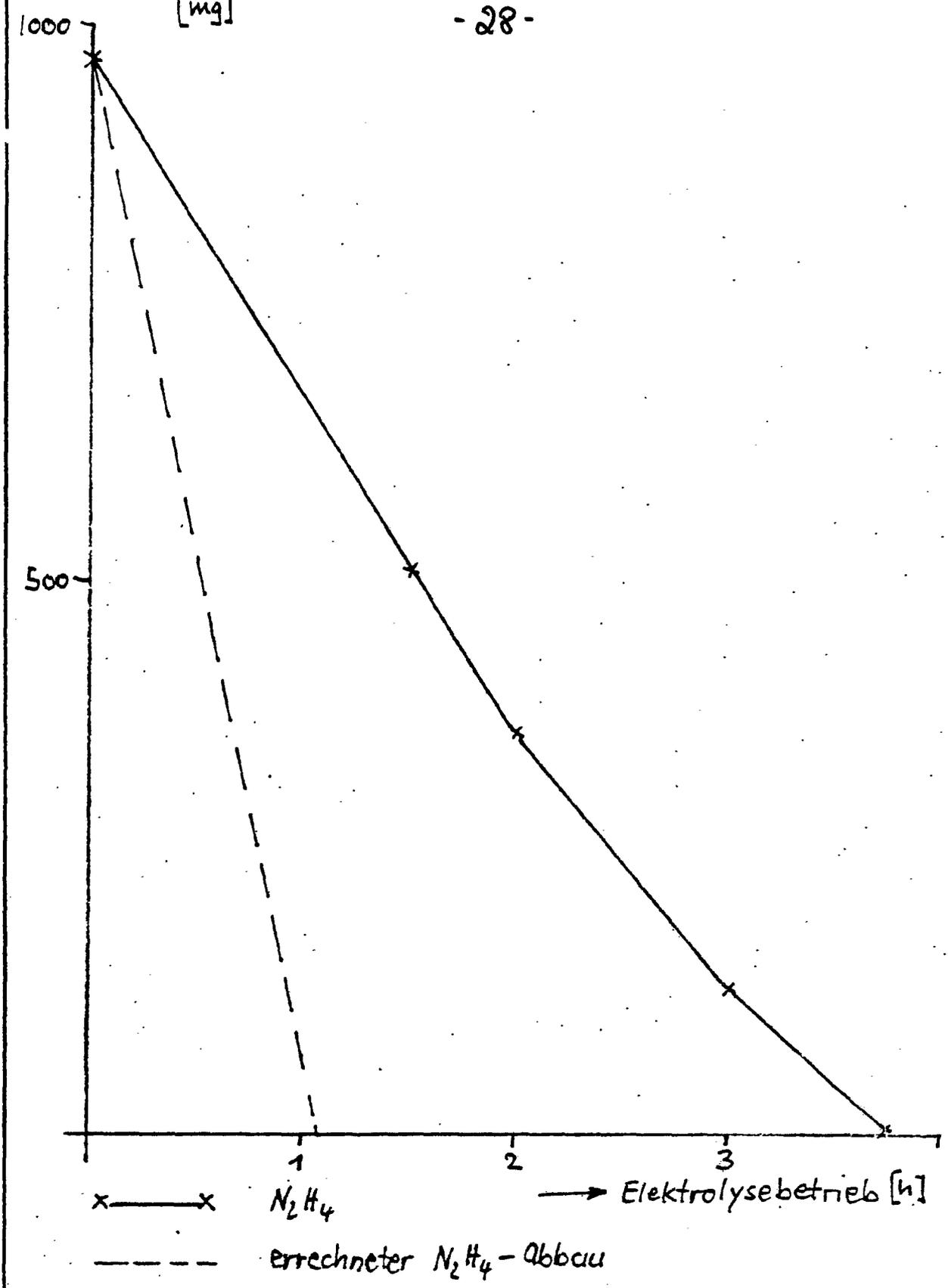


Abhängigkeit der Leistung von der Konzentration

Abb. 10

↑ N_2H_4 -Inventar
[mg]

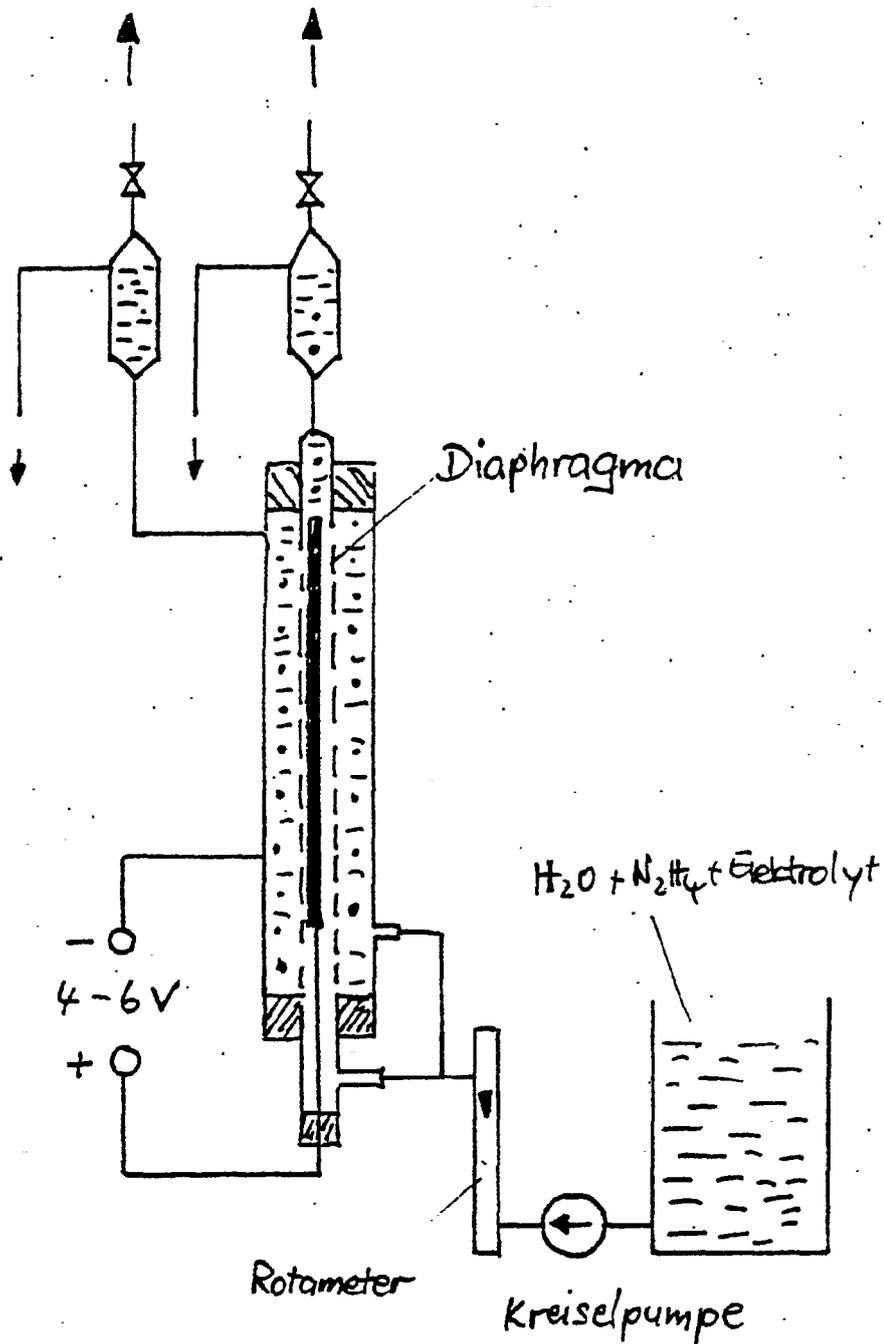
3044196
-28-



N_2H_4 -Abbau mit H_2SO_4 als Elektrolyt

Abb. 11

Zum GASCHROMATOGRAPH



Elektrolysezelle mit Diaphragma

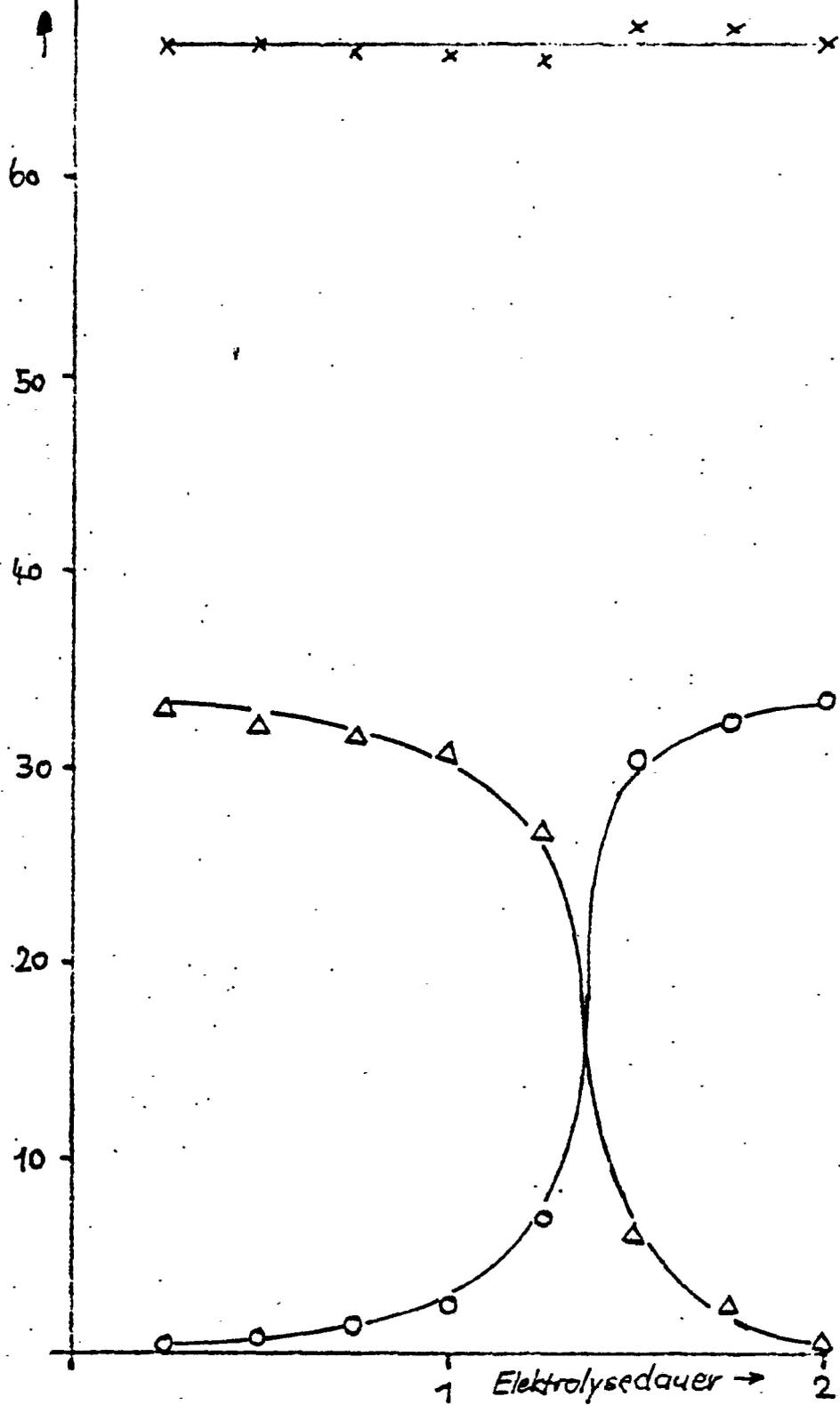
Abb. 12

H₂ / O₂ / N₂
[%]

3044196

- 30 -

000001



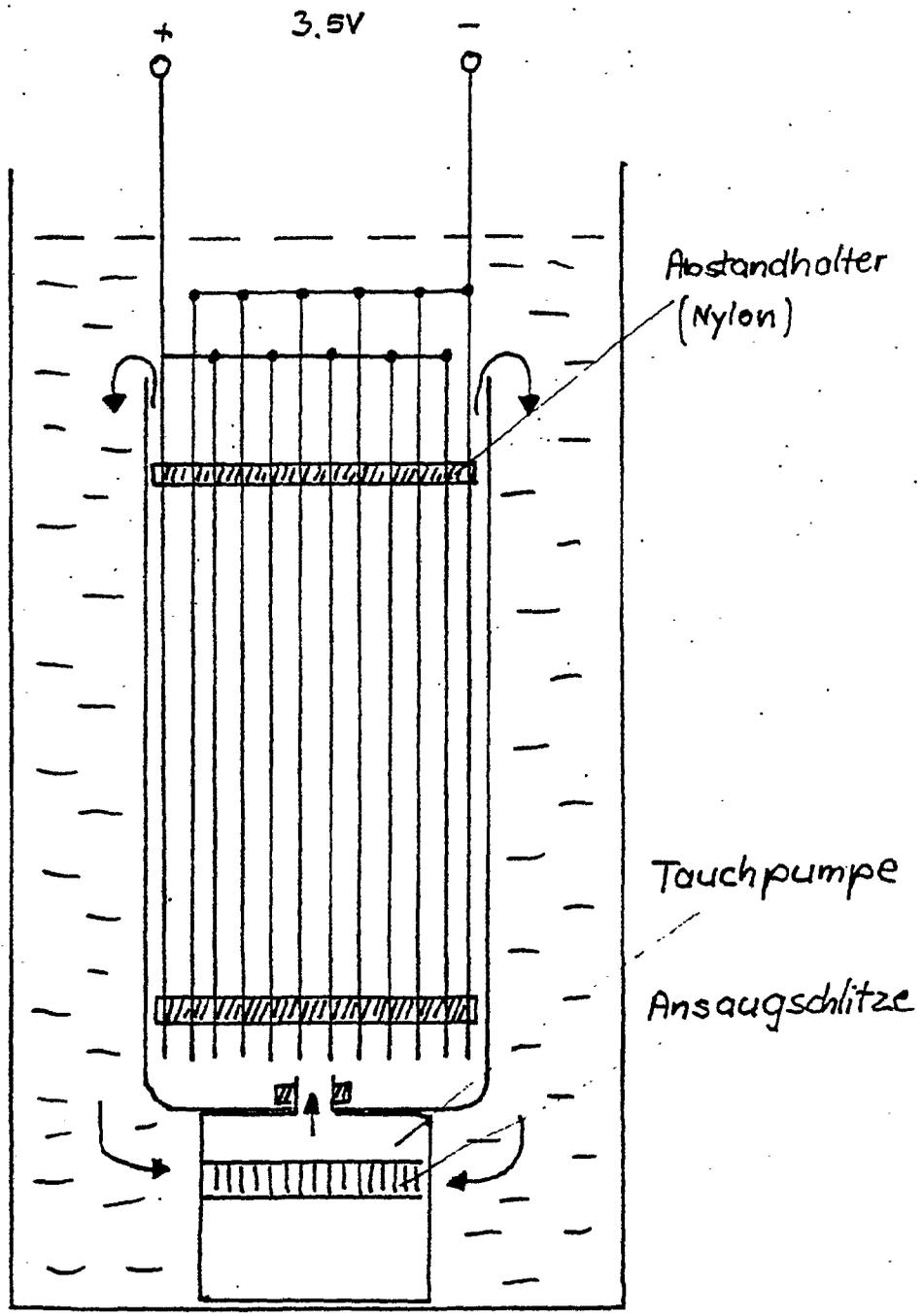
x — x H₂
o — o O₂
Δ — Δ N₂

Zusammensetzung des Elektrolysegases

Abb. 13

3044196

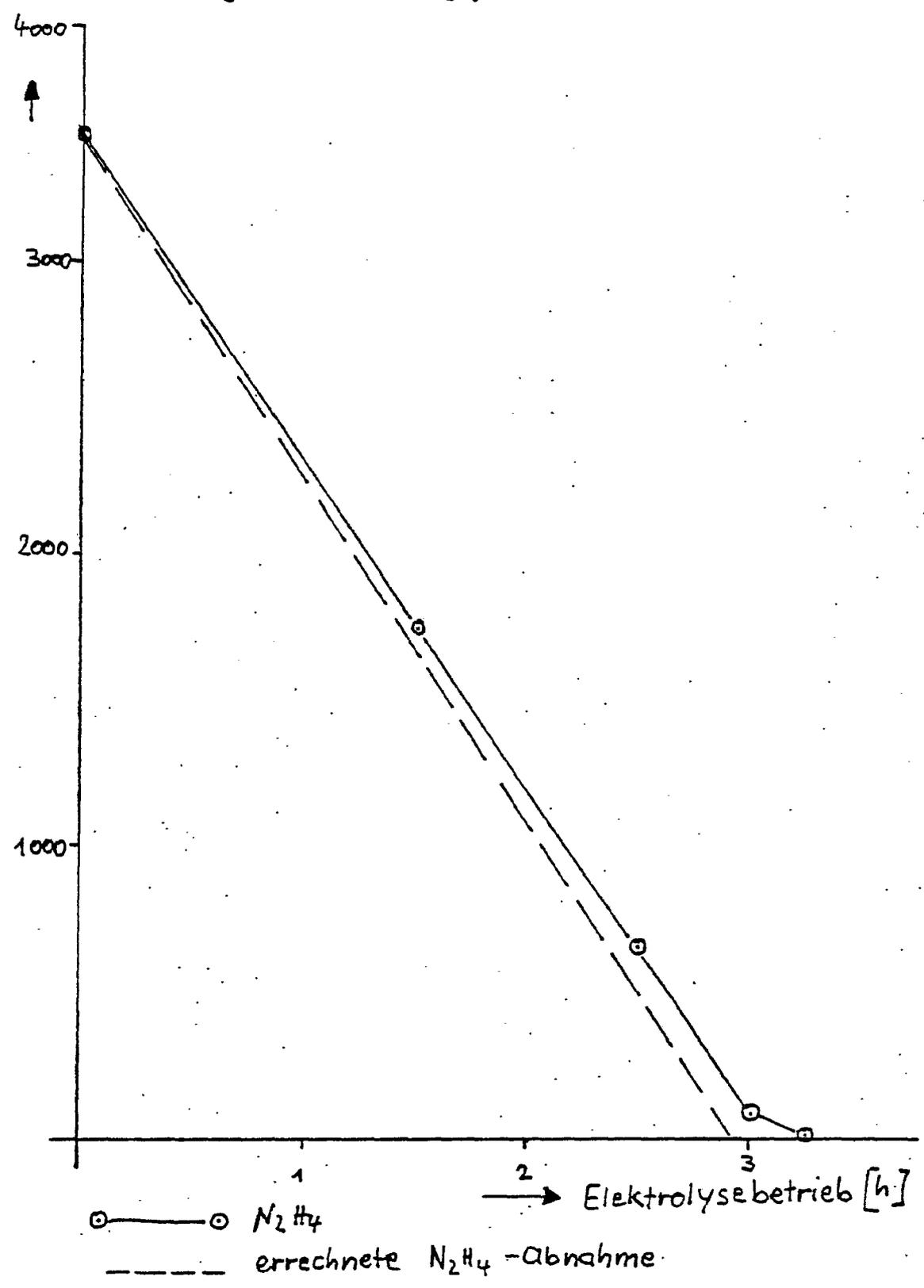
- 31 -



Interne Elektrolysezelle

Abb. 14

N_2H_4 -Inventar 3044196
[mg] - 32 -



N_2H_4 -Abbau mit interner Elektrolysezelle

Abb.15