

***Untersuchungen zur Betriebssicherheit
katalytischer Wasserstoffrekombinatoren***

Peter Bröckerhoff, Ernst-Arndt Reinecke, Inga M. Eikel

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3907

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-3907

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Untersuchungen zur Betriebssicherheit katalytischer Wasserstoffrekombinatoren

P. Bröckerhoff, E.-A. Reinecke, I. M. Eikel

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Sicherheitsaspekten katalytischer Rekombinatoren. Diese Vorrichtungen werden zum Abbau von Wasserstoff in Sicherheitsbehältern von Leichtwasserreaktoren eingesetzt. Wasserstoff entsteht in diesen Reaktoranlagen infolge der Reaktion von Dampf mit dem Zirkonium der Brennelementhüllen nach einem Ausfall der Kernkühlung. Das sich mit dem Luftsauerstoff bildende brennbare Gasgemisch kann deflagrieren oder detonieren.

In Rekombinatoren wird der Wasserstoff zusammen mit dem Luftsauerstoff an katalytisch beschichteten Substraten exotherm umgesetzt. Zur Entwicklung dieser Systeme wurden umfangreiche theoretische und experimentelle Arbeiten durchgeführt. Bei den Versuchen wurden Zündungen beobachtet, die aus Sicherheitsgründen zu vermeiden sind. Genaue Analysen hinsichtlich Ort der Zündquelle, Höhe der erreichten Katalysatortemperaturen usw. fehlen. Trotz dieser Erkenntnisse werden zur Zeit deutsche Kernkraftwerke mit diesen Vorrichtungen nachgerüstet.

Im Forschungszentrum Jülich werden Experimente mit dem Ziel durchgeführt, neben der Reaktionskinetik auch die Temperaturverteilung auf den katalytischen Substraten zu messen. Bereits bei geringer Wasserstoffkonzentration wird fast Zündtemperatur erreicht; bei höheren Konzentrationen ist mit Zündung der Gemische zu rechnen. Es werden Vorschläge zur Vermeidung der Zündung und zur Verbesserung von Rekombinatoren gemacht.

Investigations on Safe Operation of Catalytic Hydrogen Recombiners

P. Bröckerhoff, E.-A. Reinecke, I. M. Eikel

Abstract

The present report describes safety aspects of catalytic recombiners. These devices are used for hydrogen removal from containments of Light Water Reactors. Hydrogen is generated after the reaction of steam with the zirconium of the cladding of the fuel rods in case of the cooling failure of the core. The burnable mixture of hydrogen and air may flammable or detonate.

In a recombiner hydrogen is converted on catalytic surfaces in an exothermic reaction. For developing effective recombiner systems a lot of theoretical and experimental work has been carried out. During the experiments undesirable ignitions were observed, which must be avoided in any case with respect of safety reasons. There is a lack of detailed analyses concerning the position of ignition sources, ignition temperatures etc.. Despite of these results at present the german reactors are retrofitted with catalytic recombiners.

In the Research Centre Jülich experiments are carried out in order to study the reaction kinetics and to determine the reaction temperatures of the catalytic elements. Already at low hydrogen concentration almost ignition temperature is observed. Ignitions are likely to occur at elevated concentrations. Proposals to avoid ignition and to improve recombination devices are made.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wasserstoffproblem und Stand der Technik	3
3	Experimente	11
4	Analyse derzeitiger Systeme	17
5	Verbesserungsvorschläge	25
6	Zündtemperaturen	31
7	Zusammenfassung	33
8	Literaturverzeichnis	35

1 Einleitung

In verschiedenen Anlagen der Energietechnik besteht im Verlauf von Störfällen die Möglichkeit der Entstehung von Wasserstoff. Die sich mit Luftsauerstoff bildenden brennbaren Gasgemische können detonationsartig reagieren, so daß die dadurch erzeugte Druckwelle Anlagenkomponenten oder die Anlagen selbst gefährden oder sogar zerstören kann. Große Wasserstoffmengen sind z. B. bei schweren Kernschmelzunfällen in Druck- und Siedewasserreaktoren zu erwarten. Wasserstoff entsteht in diesen Anlagen bei Ausfall der Kernkühlung und der nachfolgenden Überhitzung des Reaktorkerns durch die Reaktion von Wasserdampf mit den Hüllrohrmaterialien der Brennelemente. Ein derartiger Unfall ereignete sich 1979 im Reaktor Three Miles Island bei Harrisburg (USA), in dessen Verlauf sich im Sicherheitsbehälter ein zündfähiges Wasserstoff/Luft-Gemisch bildete. Die folgenden Deflagrationen führten zu einer erheblichen Druck- und Temperaturerhöhung mit der Schädigung von Anlagenteilen, wobei glücklicherweise die Containmentfunktion erhalten blieb. Der Sicherheitsbehälter stellt das letzte Glied in der Kette der Sicherheitsbarrieren zum Schutz der Umgebung vor den Folgen eines Störfalls dar und soll insbesondere die Freisetzung von Radionukliden verhindern.

Neben vorbeugenden Sicherheitsvorkehrungen, wie z. B. der Vorinertisierung der Gasvolumina mit Stickstoff, wie sie im Fall der Siedewasserreaktoren (SWR) geplant und zum Teil schon vorgenommen ist, soll entstehender Wasserstoff in Druckwasserreaktoren (DWR) mittels katalytischer Rekombinatoren flammlos an festen Katalysatoroberflächen umgesetzt werden. Neben katalytischen Rekombinatoren standen längere Zeit auch katalytische Zünder zur Diskussion. Dieses sogenannte „duale Konzept“ wurde jedoch verworfen, da die Verbrennungsvorgänge nicht kontrollierbar sind, so daß anlagengefährdende Reaktionen nicht ausgeschlossen werden können.

In Ungarn, Tschechien, der Slowakei, den Niederlanden und Belgien sind die Sicherheitsbehälter einiger oder aller Kernkraftwerke bereits mit katalytischen Rekombinatoren nachgerüstet. Ihre Montage begann im Oktober des Jahres 1995. Auch in Deutschland haben die Betreiber seit einigen Monaten mit dem Einbau begonnen, nachdem die Reaktor-Sicherheitskommission (RSK) im Jahr 1998 die Empfehlung dazu ausgesprochen hat [RSK98].

Bestehende Rekombinatoren decken nach dem derzeitigen Kenntnisstand extreme Unfälle mit massiver Wasserstofffreisetzung nicht vollständig ab. Darüber hinaus besteht die Gefahr, daß sie aufgrund von Überhitzung infolge der exothermen Rekombinationsreaktion zu einer ungewollten Entzündung der Containmentatmosphäre führen können. Weiteres Verbesserungspotential besteht beispielsweise in der Vermeidung des Abplatzens von Katalysatorpartikeln oder im beschleunigten Anlaufen der Reaktion. Ziel der im Juli des Jahres 1997 im Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik (ISR) des Forschungszentrums Jülich (FZJ) aufge-

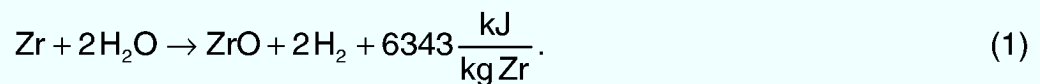
nommenen experimentellen Untersuchungen zu katalytischen Rekombinatoren war und ist es, die im Inneren der Vorrichtungen ablaufenden, aber bisher nicht vollständig bekannten Vorgänge, z. B. die Reaktionskinetik, näher zu untersuchen, eventuelle Schwachstellen aufzudecken und für künftige Reaktoranlagen innovative technische Systeme mit höheren Abbauleistungen, bei denen z. B. die Reaktionswärme zur Vermeidung ungewollter Zündungen abgeführt werden kann, zu entwickeln. Das Vorhaben wird als Beitrag zur Erfüllung der Anforderungen des novellierten deutschen Atomgesetzes vom 28. Juli 1994 [BBL94] gesehen. Leistungsfähige Wasserstoffrekombinatoren könnten auch in anderen Anlagen der Energietechnik eingesetzt werden, bei denen der Umgang mit Wasserstoff mit größeren Risiken verbunden ist.

2 Wasserstoffproblem und Stand der Technik

Einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Wasserstoffentstehung infolge eines Kernschmelzunfalls liefert die deutsche Risikostudie Phase B [GRS89]. In ihr werden u. a. Ablauf und Phänomene eines Unfalls mit Kernschmelze jenseits der Auslegungsgrenzen für die Referenzanlage Biblis B beschrieben. Bei dieser Anlage handelt es sich um einen 1300 MW_{el}-DWR mit einem Containmentvolumen von etwa 70.000 m³.

Wird der Kern nicht hinreichend gekühlt, z. B. infolge eines Lecks im Primärkreis, heizt er sich auf. Dies geschieht auch nach einer Notabschaltung infolge der Nachzerfallswärmeproduktion. Bei Ausfall aller vorgesehenen Sicherheitseinrichtungen einschließlich der Notkühlsysteme folgt Kernversagen aufgrund von Überhitzung. Kann das geschmolzenen Material nicht im Reaktordruckbehälter (RDB) abgekühlt werden, ist nach dessen Durchschmelzen mit dem Abfließen geschmolzenen Kernmaterials in die Reaktorgrube zu rechnen.

Während des Schmelzens oxidiert das in den Brennelementhüllen vorhandene Zirkonium (Zr) unter dem Einfluß von Wasserdampf (H₂O) nach der Beziehung



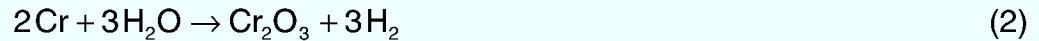
Bei dieser exothermen Reaktion wird Wasserstoff (H₂) freigesetzt. Diese zunächst im RDB ablaufende Phase wird als „In-Vessel-Phase“ bezeichnet. Nach Breitung [BRE92] kann die anfallende Reaktionswärme von 6343 kJ/kg Zr sogar höher sein als die aus dem Nachzerfall der Spaltprodukte stammende Wärme. Im Rahmen einer konservativen Sicherheitsbetrachtung ist bei einem Zirkoniuminventar von etwa 30 t somit mit einer Produktion von ungefähr 1350 kg Wasserstoff zu rechnen. Dabei sind kurzzeitige Freisetzungsraten von bis zu 2 kg H₂/s möglich. In guter Näherung ist davon auszugehen, daß bei der Oxidation einer Tonne Zirkonium etwa 500 m_n³ Wasserstoff entstehen.

Während eines Kühlmittelverluststörfalls auftretende Ereignisse, in deren Verlauf Wasserstoff entsteht, sind z. B.

- Austrocknen des Reaktorkerns infolge unvollständiger Abfuhr der Nachzerfallswärme,
- Absturz der Schmelze in das Restwasser, das sich im unteren Teil des Reaktordruckbehälters befindet,
- Versagen des Reaktordruckbehälters aufgrund des hohen Drucks und Ausblasen der Metallschmelze gemeinsam mit Dampf bzw. Wasser,
- Dampfexplosion bei plötzlichem Kontakt von Schmelze mit Wasser,

- Fluten des überhitzten Kerns oder der Schmelze mit Wasser und
- Reaktion der Kernschmelze mit dem im Beton enthaltenen Wasser.

In der Reaktorgrube entsteht nach Schmelzen des Betons aufgrund der Oxidation der im Beton vorhandenen Metalle – hauptsächlich Chrom (Cr) und Eisen (Fe) – z. B. nach der Reaktionsgleichung



ebenfalls Wasserstoff. Diese Phase wird als „Ex-Vessel-Phase“ bezeichnet. Im Gegensatz zur relativ kurzen „In-Vessel-Phase“ wird dabei über einen Zeitraum von mehreren Tagen kontinuierlich Wasserstoff freigesetzt. Darüber hinaus kann Wasserstoff infolge Oxidation weiterer Metalle sowie aus radiolytischer Wasserzersetzung entstehen.

Je nach Unfallablauf variieren Zeitpunkt und Raten der Wasserstofffreisetzung in das Containment. In Abbildung 1 ist eine im Rahmen der Risikostudie ermittelte Freisetzungsrates in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. In diesem Fall beginnt die Freisetzung etwa 6 h nach Unfallbeginn, wobei innerhalb von 1 h rund 10.000 m³ Wasserstoff in das Containment strömen. Nach einem Tag werden infolge der Schmelze-Beton-Wechselwirkung weitere 6000 m³ Wasserstoff freigesetzt. Insgesamt ist also in einem großen DWR mit etwa 20.000 m³ Wasserstoff zu rechnen.

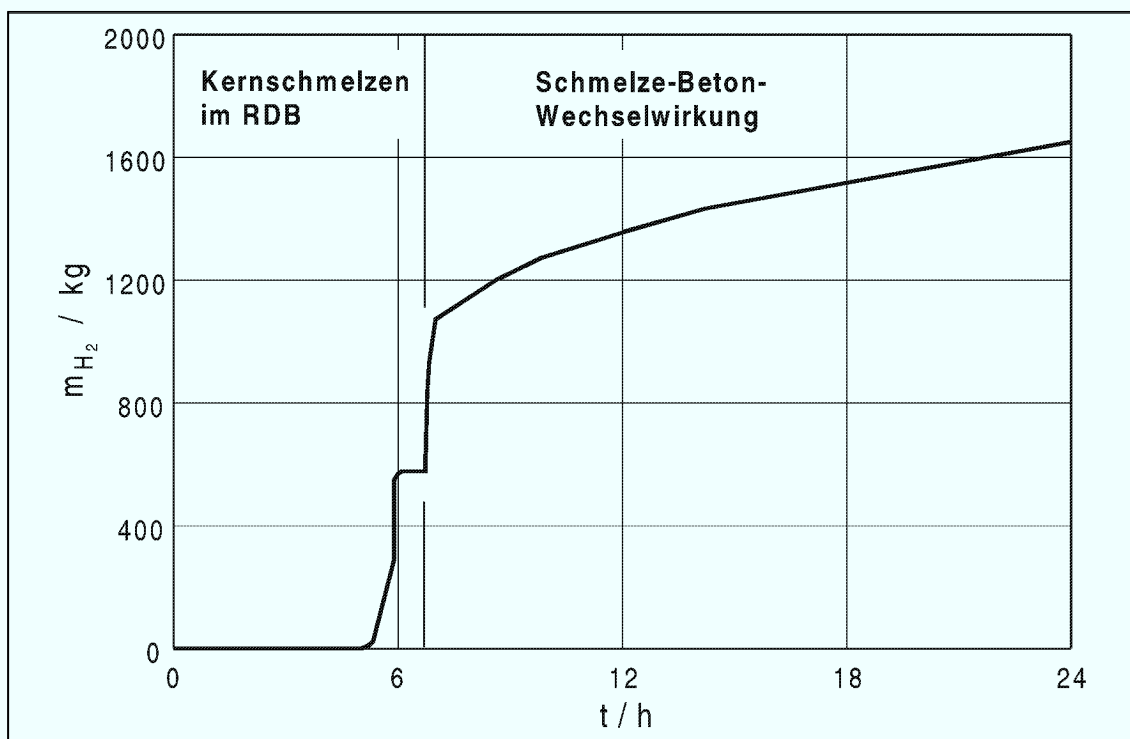


Abbildung 1: Wasserstoffentstehungsrate in Abhängigkeit von der Zeit
(nach [GRS89])

Ein realer Kernschmelzunfall mit Wasserstoffentstehung ereignete sich im 956 MW_{el}-DWR Three Mile Island (TMI-2) bei Harrisburg am 28. März 1979. Die wichtigsten Ereignisse sind im folgenden zusammengestellt:

- In einem Zeitraum von nur 30 min entstanden etwa 400 kg Wasserstoff. Dabei wurden insgesamt 45 % des Zr-Inventars oxidiert.
- Die Temperatur im Containment stieg infolge der Deflagration des Gemisches aus Wasserstoff und Luft auf 650 °C. Die Wasserstoff- und Dampfanteile betrugen 8 Vol.-% bzw. 3,5 Vol.-%. Aufgrund der noch funktionsfähigen Gebäudekühlung war der Dampfanteil gering.
- Der Druck im Containment erhöhte sich von 1,3 bar auf etwa 3,0 bar. Damit lag er noch unterhalb des Versagensdrucks von 7 bar.

Gegenmaßnahmen müssen bereits für die erste Phase der Wasserstoffentstehung ergriffen werden. Wenn eine Inertisierung mit Stickstoff (N₂) oder Kohlendioxid (CO₂) nicht möglich und damit eine Entzündung der wasserstoffreichen Containmentatmosphäre nicht auszuschließen ist, besteht die einzige Möglichkeit in der Wasserstoffbeseitigung durch eine gezielte Verbrennung unmittelbar nach Erreichen der unteren Zündgrenze von 4 Vol.-% mittels Zünder oder in der Entfernung mittels katalytischer Systeme. Diese bieten den Vorteil, daß an den mit Katalysatormaterial beschichteten Oberflächen heterogene Reaktionen auch außerhalb der Zündgrenzen ablaufen. Obwohl die Wirksamkeit elektrischer oder katalytischer Zünder experimentell belegt werden konnte, gab es schwerwiegende Bedenken, z. B. von Karwat [KAR90, KAR91]. Ihm u. a. ist es zu verdanken, daß das lange Zeit diskutierte duale Konzept nicht verwirklicht wurde. Er hat vor allem die Unkontrollierbarkeit des Verbrennungsvorgangs kritisiert. Wie Versuche gezeigt haben, verteilt sich der Wasserstoff in den Containments nicht homogen, siehe Katzenmeier [KAT91] und Breitung [BRE96]. Wegen der somit vorhandenen Konzentrationsgradienten und des möglichen Übergangs von einer Deflagration in eine Detonation infolge Flammenbeschleunigung ist eine Vorhersage der sich dann einstellenden Verbrennungsvorgänge nicht möglich.

Die katalytische Reaktion verläuft exotherm nach der Beziehung



Bei der katalytischen Rekombination läuft die Reaktion bereits bei geringen Oberflächentemperaturen an, im Gegensatz zur konventionellen Verbrennung, bei der eine Zündtemperatur von etwa 600 °C erreicht werden muß, siehe auch Kapitel 6. Katalytische Rekombinatoren sind somit passive Einrichtungen, da zur Aktivierung und Aufrechterhaltung der Reaktion keine externe Energiezufuhr erforderlich ist.

Abbildung 2 zeigt schematisch den RDB und einen Rekombinator innerhalb des Containments eines DWRs. Bei Wasserstoffentstehung soll wasserstoffreiche

Containmentatmosphäre an der Unterseite in den Rekombinator eintreten, an den Oberflächen reagieren und die Vorrichtung oben wieder verlassen.

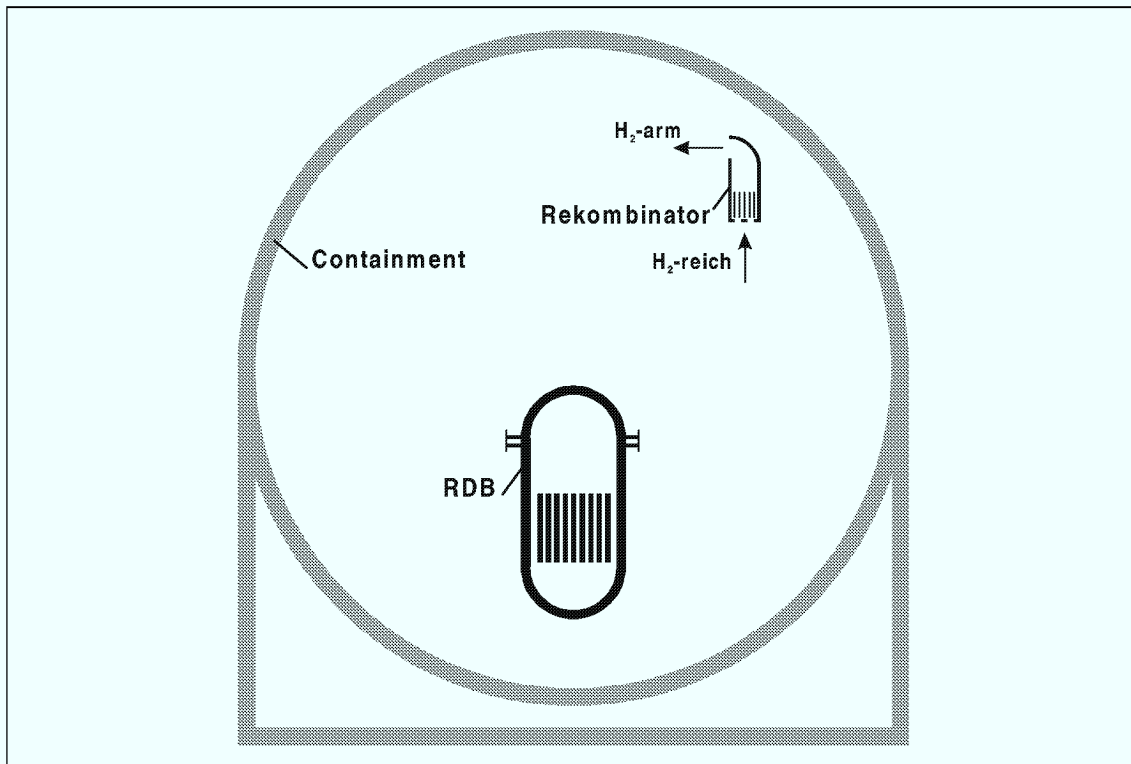


Abbildung 2: Wasserstoffentstehung und Beseitigung

Abbildung 3 zeigt nach Kanzleiter und Seidler [KAN95] in Deutschland entwickelte und bereits in Containments eingebaute katalytische Rekombinatoren. Bei der links im Bild gezeigten Bauausführung des Siemens-Rekombinators werden mit Platin (Pt) beschichtete dünnwandige Edelstahlbleche (Dicke < 1 mm) verwendet, die parallel zueinander und vertikal in einem Gehäuse angeordnet sind. Der Abstand der beschichteten Substrate beträgt 10 mm. Die Einschübe befinden sich oberhalb der rechteckigen Eintrittsöffnung eines schmalen Gehäuses, das ebenfalls aus Edelstahl gefertigt ist. Es werden Bauformen mit Eintrittsquerschnitten zwischen 0,06 m² und 0,45 m² bei Bauhöhen von 1,0 m und 1,4 m angeboten. Zur Oberflächenvergrößerung werden die Bleche vor dem Auftragen des Katalysators mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) als Washcoat beschichtet. Zur Wartung innerhalb des Containments sind einzelne Katalysatorbleche entnehmbar. Nach Starten der exothermen Reaktion auf den Substratoberflächen sorgt der Auftrieb für einen erhöhten Antransport des Gasmischs.

Wie das von Siemens entwickelte Gerät ist beim Rekombinator der Firma NIS Ingenieurgesellschaft mbH in Hanau der Katalysator auch in einem Gehäuse aus Edelstahlblech untergebracht, siehe rechtes Bild. Der NIS-Rekombinator hat standardmäßig eine quadratische Grundfläche mit einer Kantenlänge von 1000 mm.

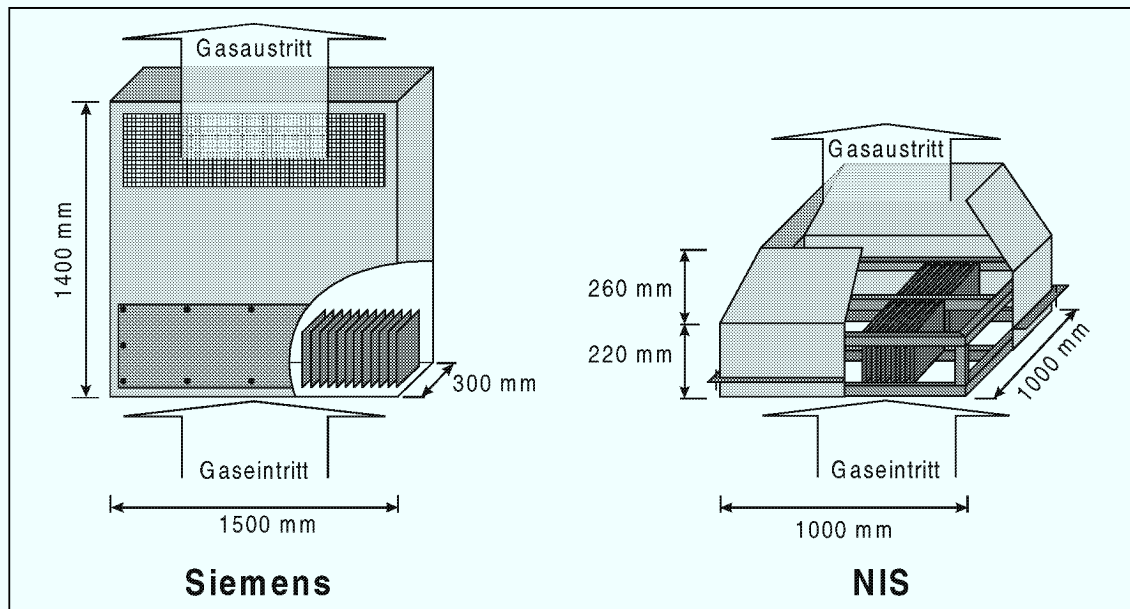


Abbildung 3: Bauarten verschiedener Rekombinatoren

Der freie Strömungsquerschnitt zwischen den einzelnen Kassetten beträgt etwa $0,45 \text{ m}^2$. Die Bauhöhe beträgt im Gegensatz zum Siemens-Rekombinator lediglich etwa 500 mm. Bei dieser Bauart wird als Katalysator Palladium (Pd) eingesetzt. Es ist auf porösem Granulat aus Aluminiumoxid aufgebracht, das sich in 88 flachen, vertikal im Abstand von 10 mm angeordneten Kassetten befindet und seitlich von je zwei Drahtnetzen gehalten wird. Insgesamt ist eine Granulatmenge von 30 kg erforderlich. Das Gas tritt, wie auch beim zuvor beschriebenen Gerät, durch den unteren Querschnitt ein. Das infolge der Reaktion aufgewärmte Gas verläßt das Blechgehäuse oben durch einen sich verengenden Auslaß. Eine Besonderheit stellt laut Herstellerangaben die große katalytisch wirksame Oberfläche mit etwa $3.000.000 \text{ m}^2$ pro Modul sowie eine wasserabweisende Beschichtung des Katalysators dar. Hiervon verspricht man sich Vorteile hinsichtlich des Anspringens des Katalysators bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen.

Eine zusammenfassende Darstellung weiterer Rekombinatorenssysteme findet sich bei Bröckerhoff und Reinecke [BRÖ97].

In Abbildung 4 sind H_2 -Abbauraten als Funktion der Wasserstoffkonzentration am Eintritt für Plattenrekombinatoren der Firma Siemens dargestellt. Die angegebenen Raten sind nicht auf die Katalysatorflächen, sondern zum Zweck der besseren Vergleichbarkeit auf die Eintrittsquerschnitte der jeweiligen Rekombinatoren oder Versuchsanordnungen bezogen.

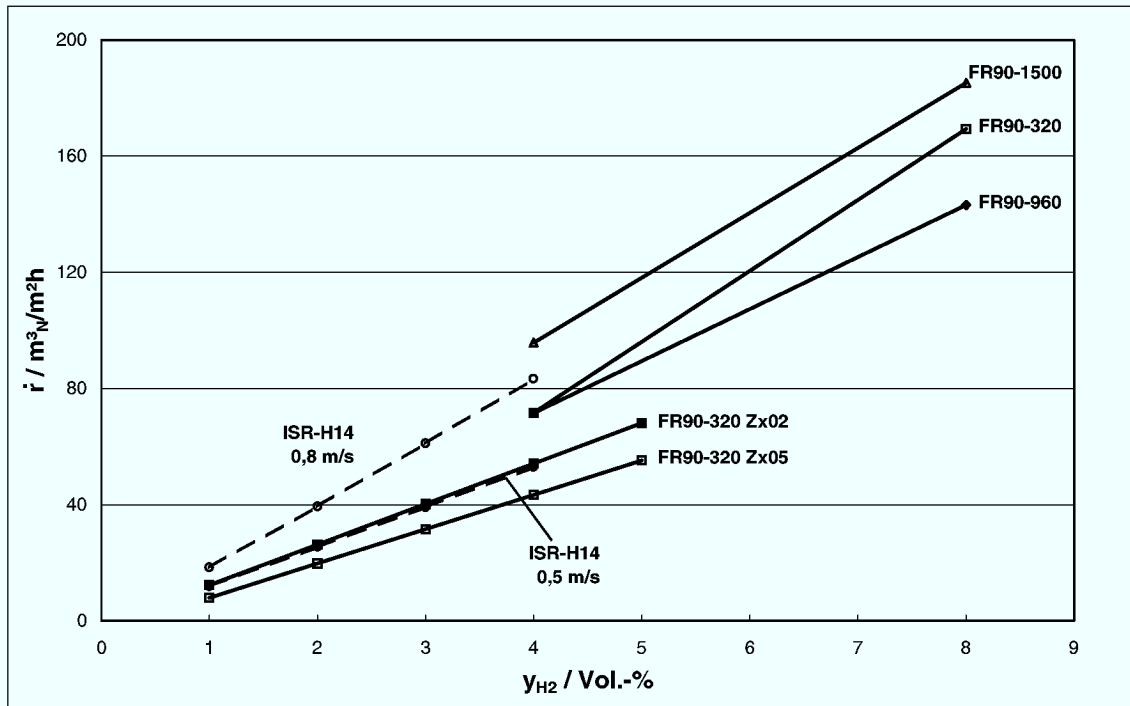


Abbildung 4: Abbauraten in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration am Eintritt

Die bei höheren Wasserstoffkonzentrationen dargestellten Raten für die Siemens-Rekombinatoren FR90-320, FR90-960 und FR90-1500 sind einem Firmenprospekt entnommen, siehe [SIE92]. Weitere Angaben, z. B. über Versuchsanlage, Instrumentierung, Messungen usw., fehlen. Bei Wasserstoffkonzentrationen von 8 Vol.-% besteht nach Erfahrungen im FZJ bereits die Gefahr einer Zündung des Gemischs.

Die nach Heitsch [HEI00] dargestellten Raten wurden an einem mittelgroßen Rekombinator (FR90-320) der Firma Siemens gemessen. Die Versuche dazu wurden im Modellcontainment bei Battelle durchgeführt (Meßreihe Zx), siehe auch [KAN95]. Bei diesem Großversuch wurden insgesamt drei Rekombinatortypen untersucht, zwei der Firma Siemens und einer der Firma NIS. Mit nur zwei Thermoelementen auf den Substraten eines Rekombinators sind jedoch keine Aussagen über die Temperaturverteilung möglich. Die beiden dargestellten Versuche unterscheiden sich durch die Art der Wasserstoffeinspeisung. Beim Versuch Zx02 wurde der Wasserstoff in eine gut durchmischte Dampf- und Luftatmosphäre gegeben. Der Dampfanteil betrug 40 Vol.-%. Die Bezeichnung Zx05 steht für eine geschichtete Atmosphäre mit Dampfanteilen zwischen 20 Vol.-% und 60 Vol.-%. Die Eingangskonzentrationen lagen zwischen 1 Vol.-% und 5 Vol.-%. Ob der Unterschied zwischen den gemessenen Raten auf die Atmosphären oder Gaseinspeisungen zurückzuführen ist, kann den Angaben nicht entnommen werden. Es fällt auf, daß die Meßwerte deutlich unter den Firmenangaben liegen.

Zum Vergleich dazu sind auch Ergebnisse aus Messungen im ISR eingetragen. Die dabei von Gierling [GIE01] benutzte Versuchsanlage REKO-3 und weitere Anlagen werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Die Versuche im FZJ wurden an vier Platten und nur bis zu einer Eintrittskonzentration bis 4 Vol.-% durchgeführt, weil dabei die Zündtemperatur des Gemischs bereits erreicht wurde. Der Einfluß der Anströmgeschwindigkeit auf die Reaktionsraten – charakteristisch für eine diffusionskontrollierte Reaktion – ist deutlich zu erkennen. Die im Labor getesteten Platten und die Substrate der Siemens-Rekombinatoren wurden von der Firma Engelhard in Rom nach demselben Verfahren mit Washcoat und Platin beschichtet.

Im folgenden werden die im Forschungszentrum genutzten Versuchsstände und die Testobjekte beschrieben und einige Meßergebnisse vorgestellt.

3 Experimentelle Untersuchungen

Im Wasserstofftechnikum des ISR stehen derzeit drei Versuchsanlagen für Experimente zur Wasserstoffrekombination zur Verfügung.

Der Versuchsstand REKO-1 dient der Untersuchung einseitig beschichteter überströmter Platten sowie durchströmter Netze. Einen Überblick über die Versuchsanlage zeigt das Fließbild in Abbildung 5. Hauptkomponente der Anlage ist die Rekombinationseinheit – zwei parallele vertikale Kanäle, die jeweils getrennte

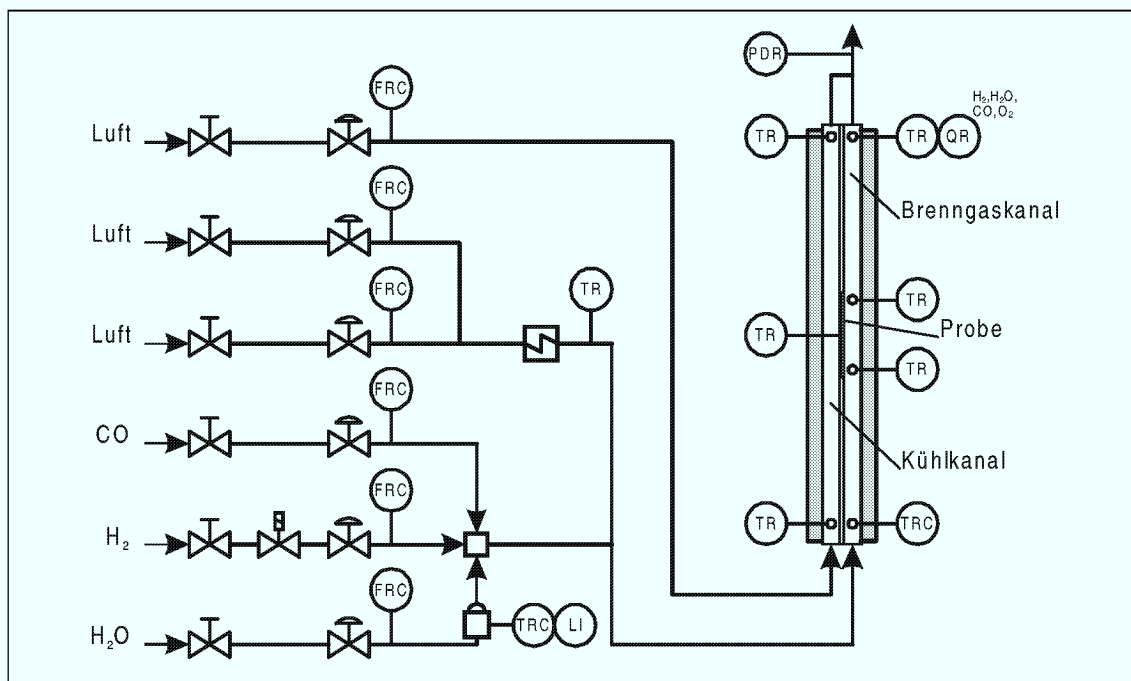


Abbildung 5: Fließbild der Versuchsanlage REKO-1

Zuleitungen besitzen und nach oben hin offen sind. Zwei Stahlblechprofile, die beidseitig auf einer gemeinsamen Trennwand verschraubt sind, bilden die beiden Kanäle mit einer Breite von 148 mm. Die Kanalhöhe beträgt 20 mm. Sie kann mit Verdrängerelementen verringert werden.

Der Brenngaskanal kann mit einem Gemisch aus vorgeheizter Luft, Wasserstoff und Wasserdampf durchströmt werden. Über die Trennwand zwischen beiden Kanälen kann bei Bedarf ein Teil der Reaktionswärme an Kühlluft abgeführt werden, die den Kühlkanal bei Raumtemperatur durchströmt. Durch die Austrittsöffnung beider Kanäle wird das ausströmende Gas über einen Gasabzug an die Umgebung abgegeben.

In der Trennwand befindet sich brenngasseitig nach einer Einlaufstrecke von 200 mm eine 4 mm tiefe Aussparung von 100 mm x 150 mm, in die Bleche eingesetzt werden, die entweder katalytisch beschichtet sind oder an denen Haltevorrichtungen

für die katalytisch beschichteten Proben befestigt werden. Beide Kanäle sind gegen Wärmeverluste isoliert, da die Reaktion an den katalytisch wirkenden Proben möglichst adiabat erfolgen soll.

Die Dimensionierung der Luftregler ermöglicht im Brenngaskanal eine Strömungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur von bis zu 1,2 m/s. Die Luft kann vor der Mischkammer mit einem Luftvorwärmer auf die gewünschte Eintrittstemperatur erwärmt werden. Der Wasserstoffregler ist so dimensioniert, daß bei einer Durchströmgeschwindigkeit von 1 m/s und einer Temperatur von 115 °C ein Brenngasgemisch mit 6 Vol.-% H_2 erzeugt werden kann. Die Heizleistung des Verdampfers ermöglicht einen zusätzlichen Dampfstrom von etwa 1,5 kg/h.

Zur Analyse des den Rekombinator verlassenden Gasgemischs ist am Kanalaustritt eine Entnahmeverrichtung aus Quarzglas angebracht, die über den gesamten Querschnitt die Entnahme eines Teilstromes gestattet. Der Gasstrom wird den Analysatoren kontinuierlich über eine Meßgaspumpe durch einen beheizten Meßgas Schlauch zugeführt. Diese messen die Konzentrationen der Komponenten Wasserstoff, Wasserdampf und Sauerstoff. Temperaturen des Brenngases werden im Ein- und Austritt des Brenngaskanals sowie unmittelbar vor und hinter der Probe bestimmt. Die Substrattemperaturen werden mit Thermoelementen auf der Plattenrückseite gemessen.

Der Aufbau des Prüfstandes ermöglicht die Verwendung unterschiedlicher Rekombinationseinheiten. So wurden anstelle des beschriebenen Rechteckkanals auch

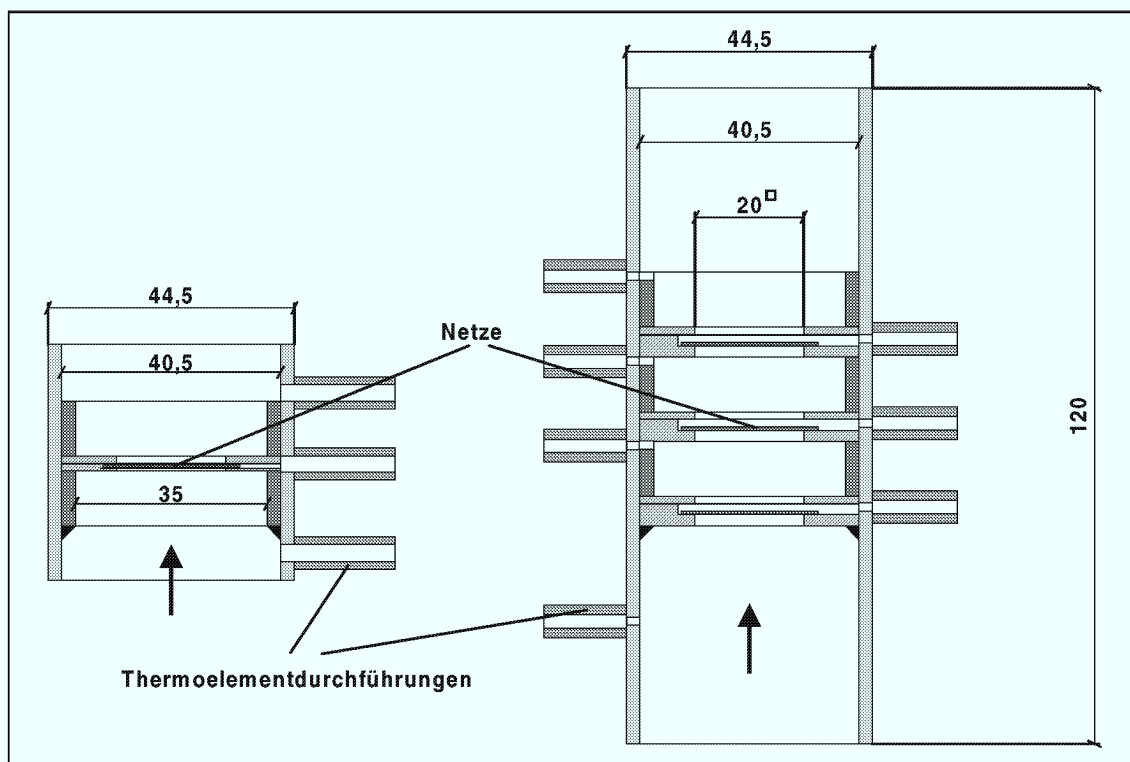


Abbildung 6: Rekombinationseinheiten REKO-1s und REKO-1m

Rohrreaktoren zur Untersuchung einzelner (REKO-1s) sowie mehrerer (REKO-1m) durchströmter Substrate verwendet, siehe Eikel [EIK00]. In Abbildung 6 ist der Aufbau dieser beiden Ausführungen wiedergegeben. Die vertikal von unten nach oben durchströmten Einheiten sind mit Aufnahmen für bis zu drei zu untersuchende Proben versehen. Verwendet werden quadratische Netzprüflinge mit einer Kantenlänge von 25 mm. Die Temperaturen auf bzw. zwischen den Proben werden mit Thermoelementen gemessen. Derzeit wird die Temperaturmessung der Proben auf den Einsatz eines IR-Pyrometers umgestellt. Diese berührungslose Messung liefert zuverlässigere Meßwerte der Oberflächentemperaturen.

Der Versuchsstand REKO-2 wurde bisher für experimentelle Untersuchungen zur Wasserstoffbeseitigung aus inertisierten Atmosphären, beispielsweise SWR-Containers, verwendet. Abbildung 7 zeigt das Fließbild dieser Anlage. Untersucht wurden die Wasserstoffrekombination an Mangandioxid und die Wasserstoffabtrennung mittels semipermeabler Membranen. Kernstück des Prüfstandes ist ein temperierbarer Druckbehälter mit einem Volumen von $0,157 \text{ m}^3$, der für einen Druck von 10 bar ausgelegt ist. Unter dem Behälter befindet sich ein Verdampfer mit einer

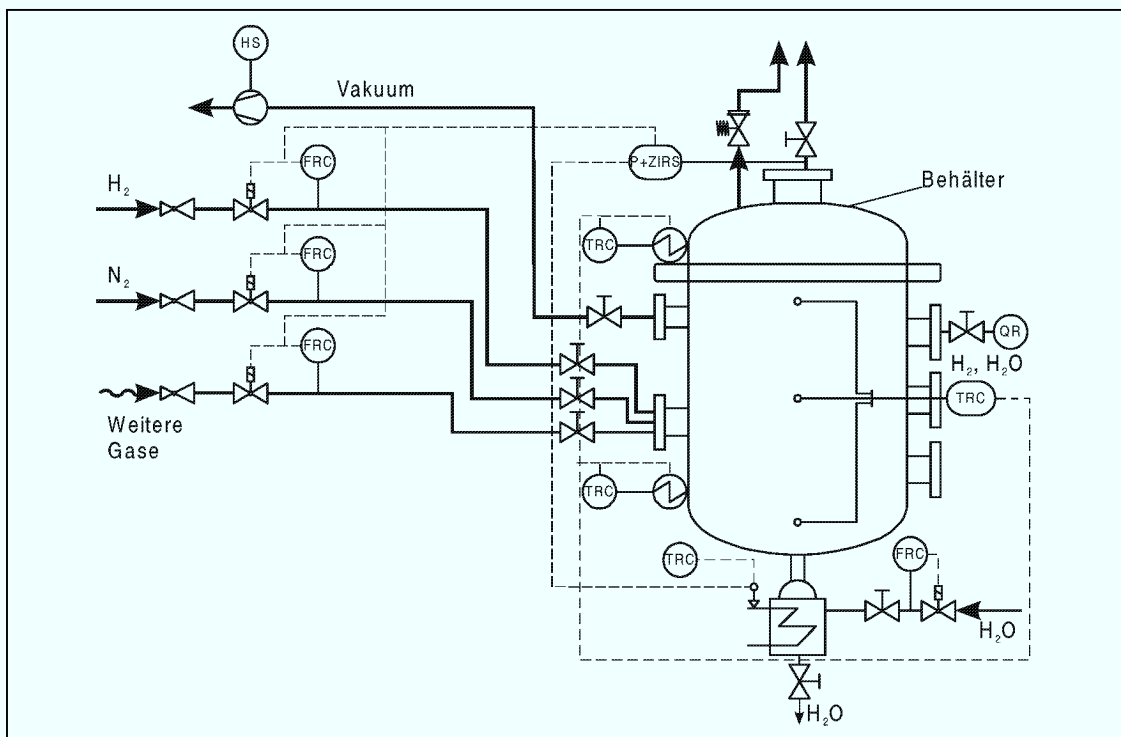


Abbildung 7: Fließbild der Versuchsanlage REKO-2

Leistung von 1,4 kW. Der Behälter wird mit sechs Heizbändern, die paarweise geregelt werden und an Boden, Mantel und Deckel angebracht sind, mit einer Gesamtleistung von 2,3 kW beheizt. Zusätzlich sind alle Gasleitungen am Behälter mit Heizbändern zur Vermeidung von Kondensation in den Rohren versehen. Die thermische Isolierung besteht aus einer 4 cm dicken, blechummantelten Schicht

Mineralwolle. Zur Erzeugung des notwendigen Vakuums von 0,1 mbar wird eine Drehschieberpumpe mit einem Nennsaugvermögen von $20 \text{ m}^3/\text{h}$ verwendet. Das Speisewasser des Verdampfers wird über einen Durchflußmesser mit einem maximalen Fluß von 1000 g/h eindosiert.

Derzeit wird der Versuchsstand für Experimente im Rahmen eines EU-Projekts umgerüstet. Dabei wird für Druckwasserreaktoren der Wasserstoffabbau an speziell beschichteten Zylindern in horizontaler und vertikaler Anordnung in quasi ruhender Atmosphäre untersucht.

Für Untersuchungen an Rekombinatorausschnitten dient der in Abbildung 8 dargestellte Teststand REKO-3, der bereits zuvor erwähnt wurde. Gasversorgung und Meßtechnik entsprechen denen der zuvor beschriebenen REKO-1-Anlagen.

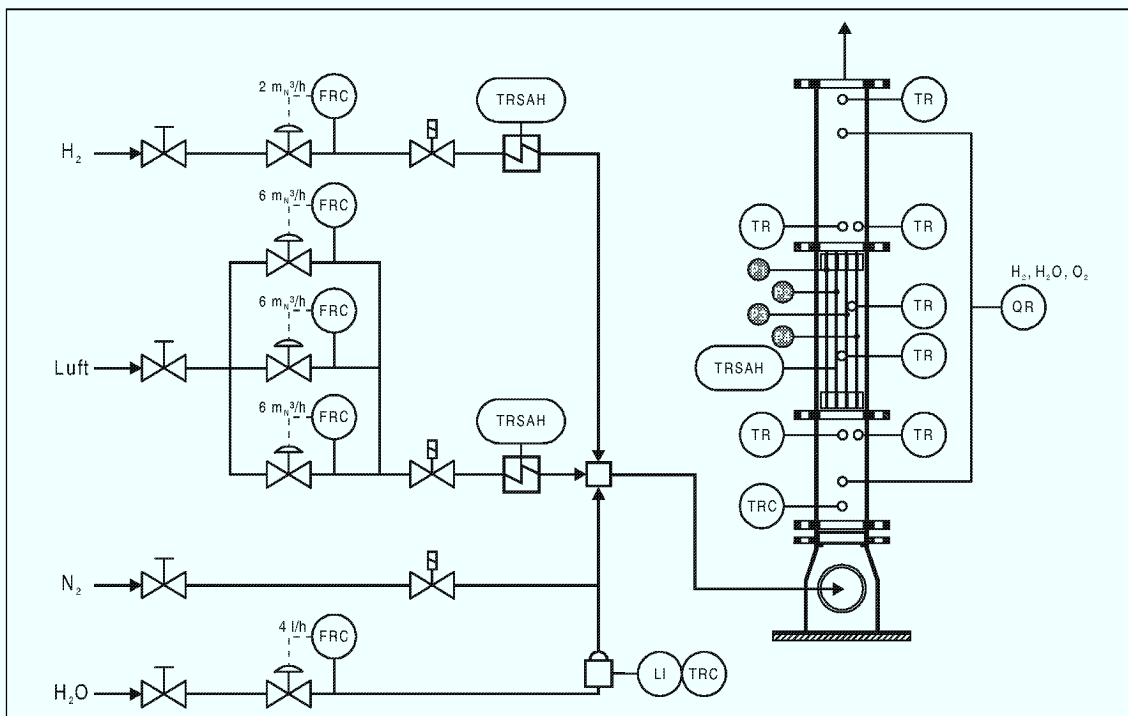


Abbildung 8: Fließbild der Versuchsanlage REKO-3

Die Rekombinationseinheit wird vertikal von unten nach oben mit einem Gemisch aus Wasserstoff, Luft und Wasserdampf durchströmt, siehe Abbildung 9. Das Gasgemisch wird im unteren Teil der Vorrichtung in einer Kammer umgelenkt und nach Durchströmen mehrerer Lagen Netze in der Versuchsstrecke homogen verteilt. Die Meßstrecke ist modular aufgebaut. Sie besteht aus drei aufeinander gesetzten rechteckigen Kanalabschnitten mit einem Querschnitt von $46 \text{ mm} \times 143 \text{ mm}$. Im unteren Kanalstück, dem Einlauf, sind drei Thermoelemente in der Strömung zur Überwachung der Eintrittstemperaturen unmittelbar vor den Proben platziert. Zudem läßt sich hier ein Teilstrom zur Bestimmung der Gaszusammensetzung entnehmen. Im mittleren Kanalstück befindet sich die Probenaufnahme. In diese können vier

Bleche parallel und in gleichem Abstand voneinander eingesetzt werden. Öffnungen in der Kanalwand ermöglichen die Montage zweier Thermoelemente zwischen die

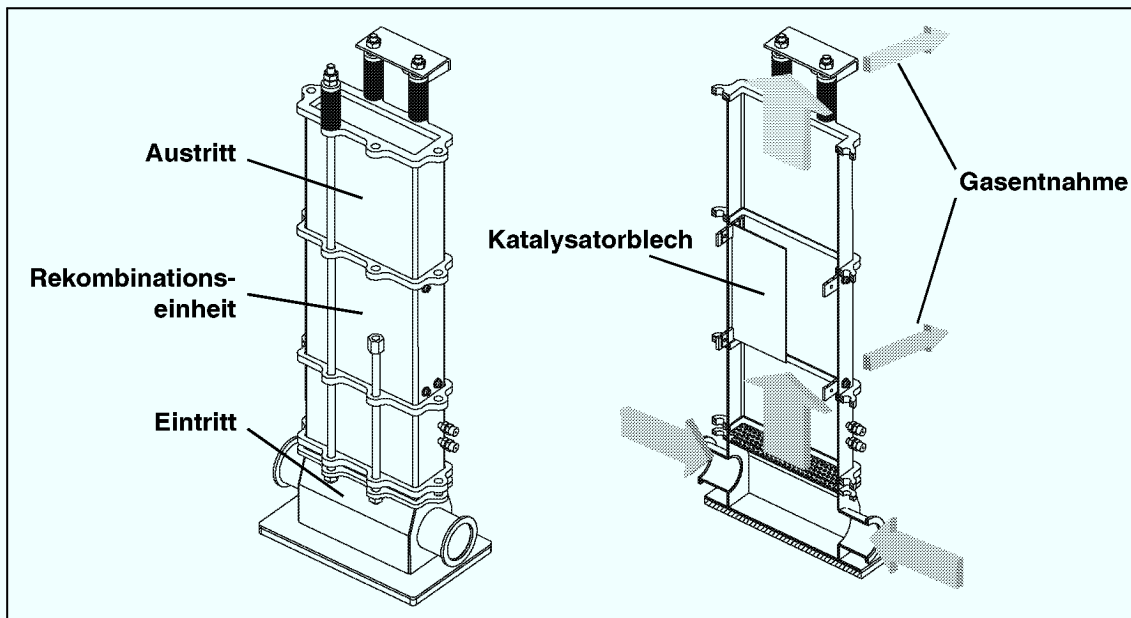


Abbildung 9: Versuchsanlage REKO-3

Proben, so daß die Gastemperaturen zwischen einzelnen Substraten ermittelt werden können. Im oberen Kanalstück sind weitere drei Thermoelemente in der Strömung zur Messung der Gastemperaturen direkt hinter den Proben und am Austritt des Prüfstandes montiert. Hier wird ebenfalls ein Teilgasstrom aus dem Kanal abgezogen und in ein Massenspektrometer geleitet. Hiermit läßt sich die Gaszusammensetzung im Austritt bestimmen. Das oben ausströmende Gas wird über einen Gasabzug an die Umgebung abgegeben. Der Versuchsstand ist zur Einhaltung möglichst adiabater Verhältnisse isoliert.

Meßwertaufnahme und Steuerung bzw. Regelung der gesamten Anlage erfolgen über ein DeltaV-System der Firma Fisher-Rosemount.

In Abbildung 10 sind Proben für den Versuchsstand REKO-3 dargestellt. Um Standard-Profilrohre verwenden zu können, wurden die Kantenlängen der quadratischen Platten zu 143 mm gewählt. Damit entsprechen die Abmessungen der Proben in etwa denen der Siemens-Rekombinatoren. Um in den Experimenten die Verteilung der Oberflächentemperaturen messen zu können, wurden mittels Funkenerosion in die 1,5 mm dicken Platten jeweils zehn 0,6 mm Bohrungen in unterschiedliche Tiefen eingebracht. In sie werden 0,5 mm starke Thermoelemente geführt. Im Bild ist die Lage dieser Meßstellen zu erkennen. Auf diese Weise ist es möglich, die Temperaturverteilung über einen weiten Plattenbereich zu bestimmen. Mit dieser Meßmethode werden die Nachteile des Anbringens der Thermoelemente auf den Probenoberflächen vermieden. Dieses z. B. bei den Modellcontainment-

Experimenten verwendete Verfahren führt zu einer Beschädigung der katalytischen Beschichtung und zum anderen zu einer Störung der Umströmung. Von den vier eingesetzten Platten aus Edelstahl werden zwei auf diese Weise instrumentiert, nämlich eine Randplatte und eine Platte in der Mitte der Anordnung (Positionen P1 und P2 in Abbildung 8).

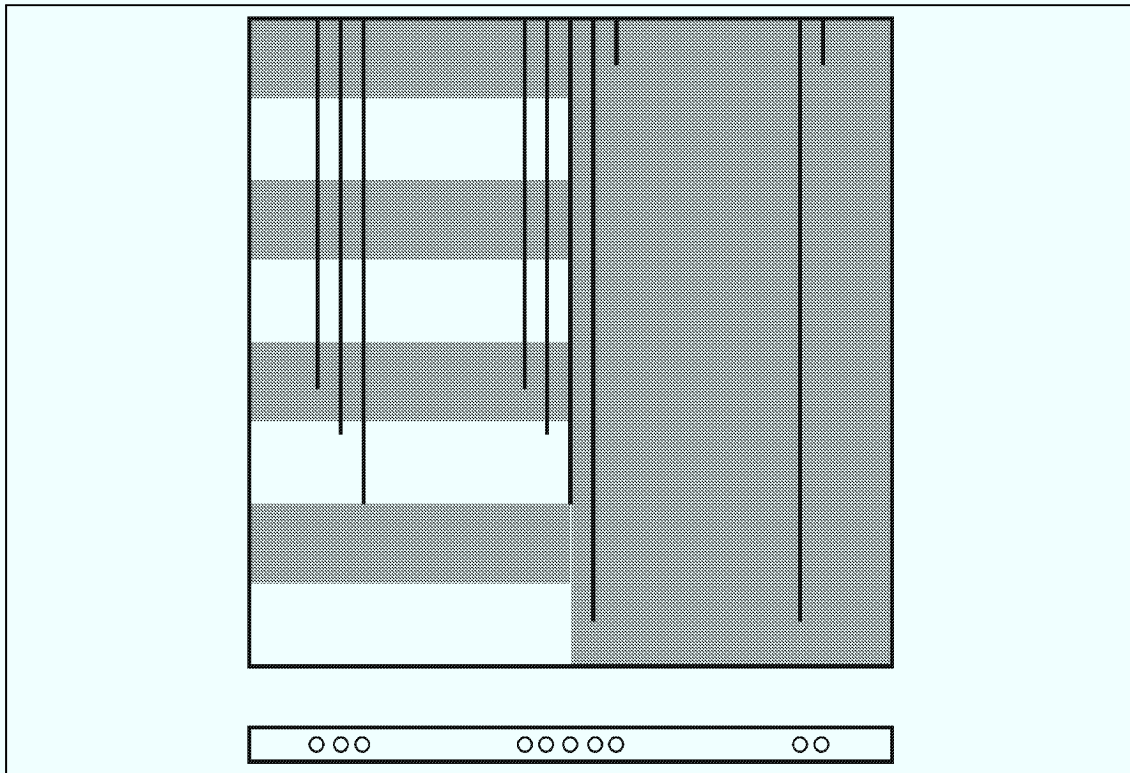


Abbildung 10: Proben REKO-3, Lage der Temperaturmeßbohrungen

Rechts ist eine vollbeschichtete Platte, wie z. B. im Siemens-Rekombinator verwendet, dargestellt. Die linke Bildhälfte zeigt eine Streifenbeschichtung, die ebenfalls in REKO-3 untersucht wurde, siehe Abschnitt 5, Abbildung 15. Auf diese Weise sollten geringere Umsätze erzielt und die Reaktionstemperaturen gesenkt werden.

4 Analyse derzeitiger Systeme

Vor Diskussion der Untersuchungsergebnisse und der daraus zu ziehenden Konsequenzen sollen zunächst die an einem Katalysatorelement ablaufenden Vorgänge betrachtet werden.

Abbildung 11 skizziert die integrale Energiebilanz um ein Katalysatorelement. Die Aufheizung des Substrats resultiert darin aus der Differenz zwischen der in das

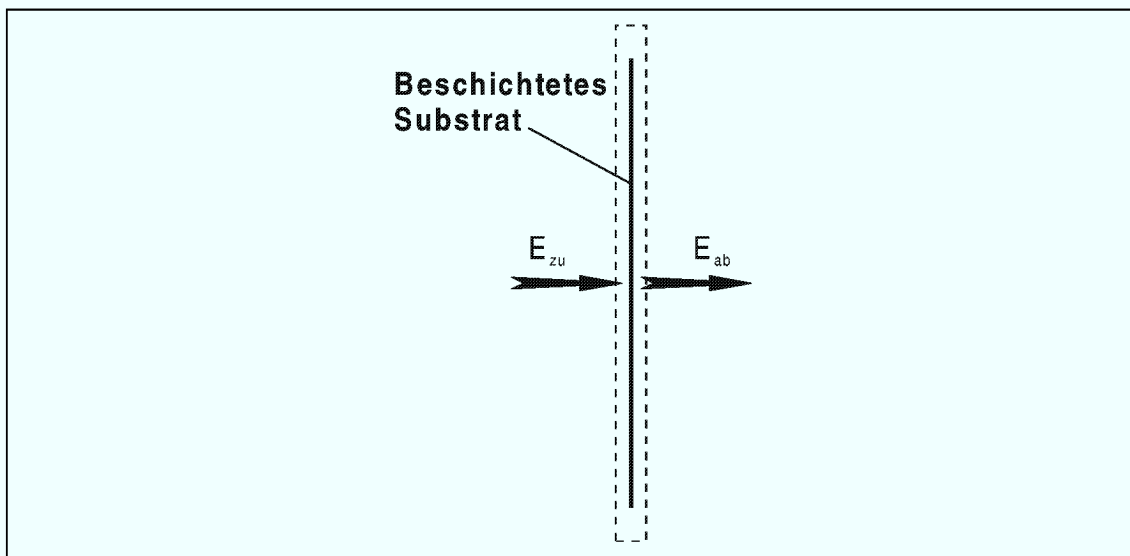


Abbildung 11: Energiebilanz

System eingebrachten und der aus dem System abgeführten Energie:

$$m_S'' \cdot c_S \cdot \frac{dT_S}{dt} = E_{zu} - E_{ab} = \dot{\Phi}_R'' - \dot{Q}_\alpha'' - \dot{Q}_\lambda'' - \dot{Q}_\epsilon'' \quad (4)$$

Die infolge der exothermen Reaktion freiwerdende Reaktionswärme $\dot{\Phi}_R''$ wird im Substrat mit der Masse m_S'' und der Wärmekapazität c_S gespeichert und infolge Konvektion (\dot{Q}_α''), Leitung (\dot{Q}_λ'') und Strahlung (\dot{Q}_ϵ'') an die umgebenden Strukturen bzw. an den Gasstrom abgegeben. Die an der Katalysatoroberfläche freigesetzte flächenbezogene Wärmeleistung berechnet sich nach Reinecke [REI99] für die diffusionskontrollierte Reaktion bei Sauerstoffüberschuß mit der Reaktionsrate \dot{r}'' nach

$$\dot{\Phi}_R'' = \dot{r}'' \cdot \Delta H_R = Sh \cdot \frac{D_{H_2,m}}{d_h} \cdot \Delta C_{H_2} \cdot \Delta H_R \quad (5)$$

mit der Reaktionsenthalpie ΔH_R , der Sherwood-Zahl Sh , dem Diffusionskoeffizienten D , dem hydraulischen Durchmesser d_h und der treibenden H_2 -Konzentrations-

differenz ΔC_{H_2} in der Grenzschicht. Die Speicherefähigkeit der Substrate ist aufgrund ihrer geringen Masse klein, was sich in den Experimenten auch im schnellen Erreichen stationärer Zustände zeigt. Die experimentellen Untersuchungen belegen darüber hinaus, daß aufgrund der geringen Kontaktfläche zu benachbarten kälteren Strukturen die Wärmeleitung keinen großen Beitrag leistet. Aufgrund der parallelen Anordnung der Substrate ist die Wärmeabfuhr infolge Wärmestrahlung ebenfalls nur gering. Folglich spielt nur die konvektive Wärmeabfuhr nach

$$\dot{Q}_\alpha'' = Nu \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot \Delta T \quad (6)$$

eine wesentliche Rolle. Beziehung 4 läßt sich somit vereinfachen und daraus für den stationären Zustand mit

$$\Delta T = \left(\rho \cdot c_p \cdot \left(\frac{\lambda}{D_{H_2,m}} \right)^2 \right)^{-1/3} \cdot \Delta H_R \cdot \Delta C_{H_2} \quad (7)$$

die Temperaturdifferenz abschätzen, die für die vollständige Abfuhr der Reaktionswärme notwendig ist. Die sich einstellende Temperaturdifferenz wird im wesentlichen von der H_2 -Konzentrationsdifferenz bestimmt. Abbildung 12 zeigt die maximale, nach der Beziehung 7 bestimmte Aufheizung eines Substrats in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration. Der Verlauf ist annähernd linear. Bei einer

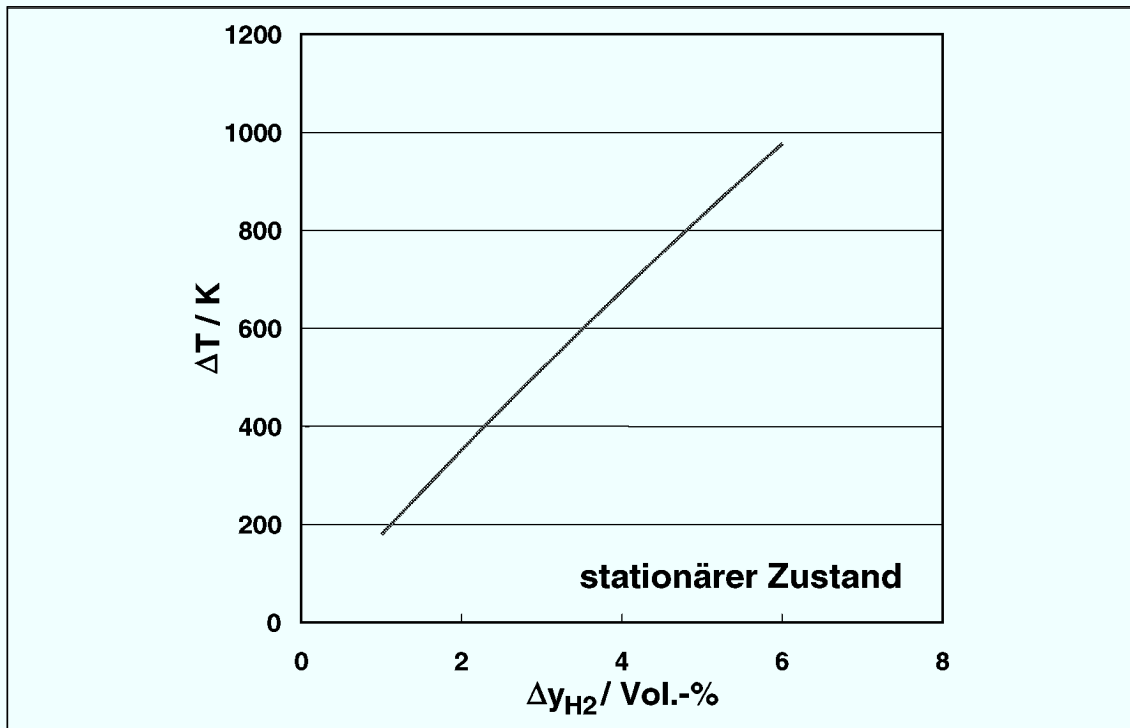


Abbildung 12: Maximale Aufheizung eines Substrats

Konzentrationsdifferenz von 4 Vol.-% beträgt die Aufheizung etwa 650 K, bei 6 Vol.-% sogar 1000 K. Diese Werte liegen aufgrund der angenommenen Vereinfachungen sowie der stark vereinfachenden integralen Bilanzierung über den in der Realität auftretenden Temperaturdifferenzen. Es wird jedoch anschaulich, daß ein derartiges Reaktionssystem keinen Mechanismus besitzt, der eine Temperaturbegrenzung bewirkt. Darüber hinaus ist zu erkennen, daß die einzige temperatursenkende Maßnahme in der Begrenzung des treibenden Konzentrationsgefälles besteht. Anders ausgedrückt, die Aktivität des Katalysators muß lokal so weit reduziert werden, daß die Reaktionswärme vollständig abgeführt werden kann.

Abbildung 13 zeigt rechts in REKO-3 über die Höhe gemessene Gas- und Substrattemperaturen. Links sind schematisch die vier benutzten Platten angedeutet. Plattenabmessungen und Strömungsrichtung sind ebenfalls angegeben. Die Wasserstoffeintrittskonzentration betrug 4 Vol.-%. Geschwindigkeit und Temperatur am Eintritt waren mit 0,8 m/s bzw. 70 °C festgelegt. Da zur Bestimmung der Gastemperaturen nur zwei Thermolemente am Ein- und Austritt vorgesehen waren, wird der Verlauf abgeschätzt, siehe gestrichelte Kurve. An der ersten Meßstelle

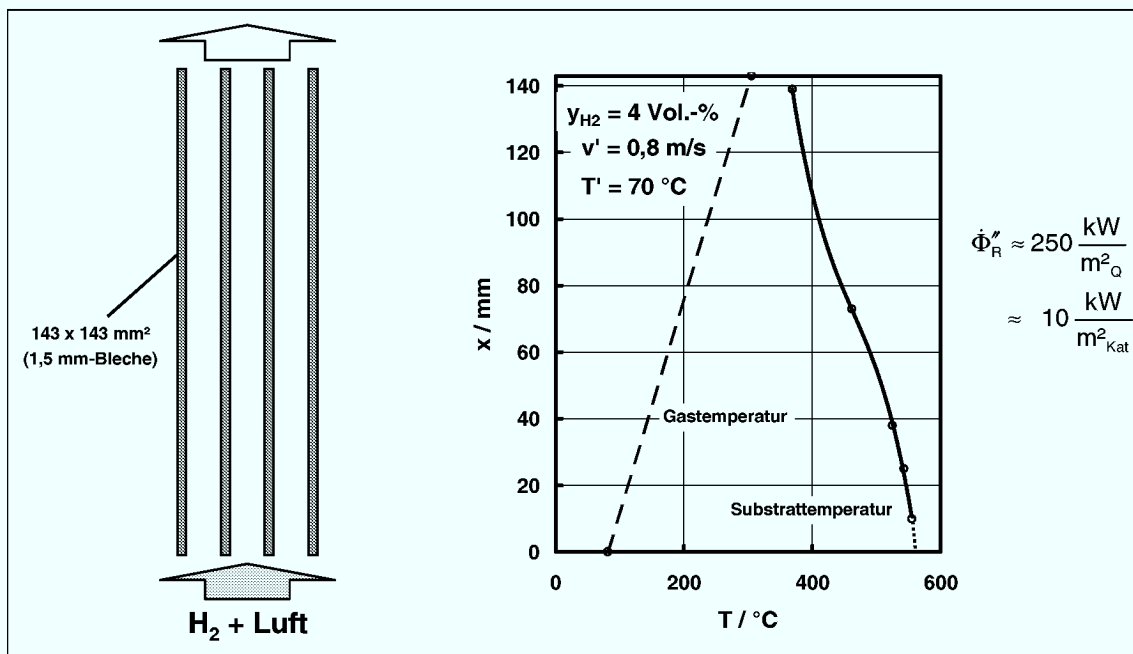


Abbildung 13: Verteilung der Gas- und Substrattemperaturen über der Substrathöhe

beträgt die Substrattemperatur bereits 550 °C, am Austritt werden nur noch etwa 370 °C erreicht. Schon im Eintrittsbereich wird offenbar der größte Teil des Wasserstoffs umgesetzt. Bezogen auf die Katalysatorfläche läßt sich eine thermische Abbauleistung von 10 kW/m² berechnen. Da diese Angabe aber wenig Aussagekraft besitzt – bei unendlich langen beschichteten Platten würde der Abbau nicht

wesentlich gesteigert werden können – wurde die Abbauleistung auf den Einströmquerschnitt bezogen. Damit ergibt sich eine Leistung von ungefähr 250 kW/m^2 .

In Abbildung 14 sind die maximalen Substrattemperaturen und die Temperaturdifferenzen zwischen Plattenvorder- und -hinterseite in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration am Eintritt dargestellt. Links oben ist die Anordnung der Temperaturmeßstellen in Plattenmitte und am Rand noch einmal angedeutet. Die Strömungsgeschwindigkeit am Eintritt betrug $0,8 \text{ m/s}$, die Eintrittstemperatur 25°C , d. h. das Gemisch wurde nicht vorgeheizt. Mit Zunahme der Wasserstoffkonzentrationen steigen die maximalen Plattentemperaturen T_{max} und die Differenzen ΔT zwischen Ein- und Austritt linear an. Bei einer Konzentration von 4 Vol.-% wird die Zündtemperatur in Höhe von 560°C nach [DWV01] nahezu erreicht. Sie ist als waagrechte Gerade eingezeichnet und wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch näher diskutiert. Aus Sicherheitsgründen wurden keine höheren Wasserstoffkonzentrationen eingestellt. Die bei höheren Konzentrationen erwarteten Temperaturverläufe sind angedeutet.

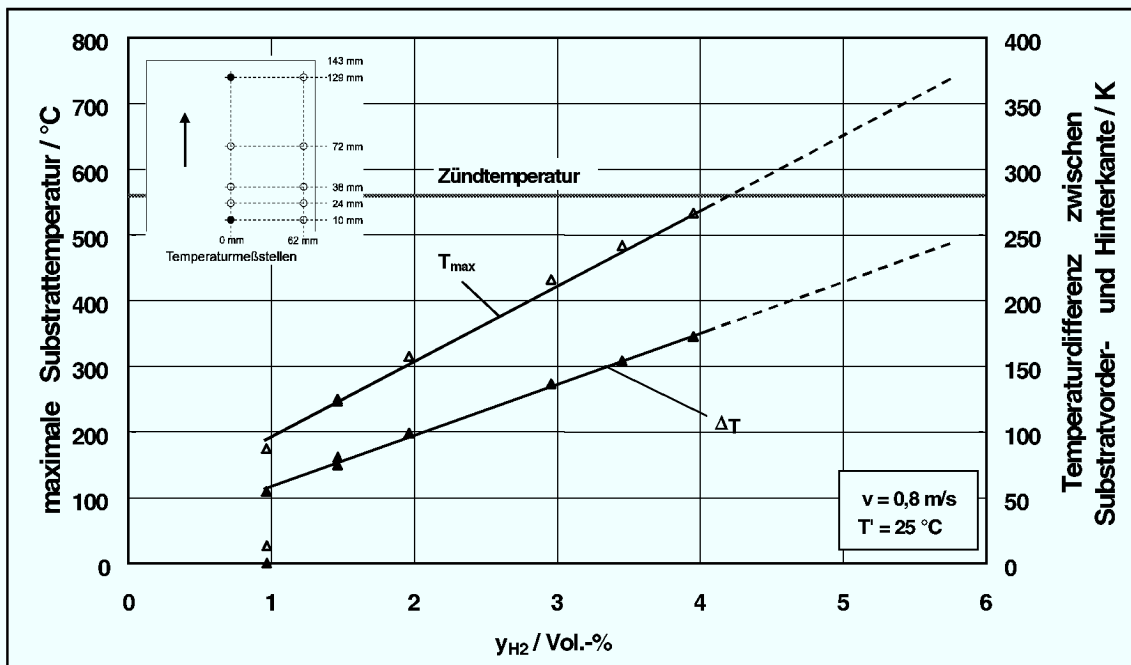


Abbildung 14: Substrattemperaturen

Im folgenden werden bisherige Erkenntnisse aus den durchgeführten Experimenten sowie aus der Literatur zusammengefaßt.

- Wie vorstehend bereits erwähnt, wurden bei den Laborversuchen Zündungen bei Wasserstoffkonzentrationen ab 4 Vol.-% beobachtet. Es war allerdings nicht klar, ob die beschichteten Elemente Auslöser für die Zündungen waren oder andere Teile der Versuchsstände infolge Leitung oder Strahlung so heiß geworden waren, daß die oben angegebene Zündtemperatur erreicht oder überschritten

worden war. Auch eine Zündung in der Gasphase kann nicht ausgeschlossen werden.

- In der zuvor bereits genannten REKO-3-Versuchsanlage wurden katalytische Reaktionen bereits im Zulauf des Gasgemischs, also vor Eintritt in die Teststrecke, beobachtet. Diese sind auf abgeplatzte oder abgeriebene Platinpartikel zurückzuführen, die bei der Montage oder während des Betriebs aufgrund der An- und Abfahrvorgänge unvermeidlich sind. Auch in den Taschen, in denen die Proben angeliefert wurden, befanden sich Partikel.
- In der Stellungnahme der Reaktorsicherheitskommission [RSK98], in der sie sich für die Nachrüstung deutscher Kernkraftwerke mit katalytischen Rekombinatoren ausspricht, heißt es: *„Innerhalb des Trümmerschutzzylinders können kurzzeitig und lokal begrenzt brennbare Gasgemische, auch mit H_2 -Vol-% > 10, auftreten (speziell bei lokal kurzzeitig auftretenden hohen H_2 -Freisetzungen am Freisetzungsort und in den nächsten Folgeräumen). Hierbei kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei der Überspeisung eines Rekombinators mit H_2 dieser infolge einer Überhitzung auch eine Wasserstoff-Verbrennung auslösen kann“.*
- Nach Experimenten im Modellcontainment an Siemens- und NIS-Rekombinatoren bei Battelle schreiben Kanzleiter und Seidler [KAN95], also noch vor der Empfehlung der RSK: *„Nachteilig ist ihre begrenzte H_2 -Abbauleistung, weswegen selbst mit einer größeren Anzahl von Rekombinator-Einheiten nur ein begrenztes Spektrum auslegungsüberschreitender Ereignisse abgedeckt werden kann. Deshalb hat die Reaktor-Sicherheitskommission in ihrer Empfehlung vom 20.4.94 angekündigt, sie wolle in einem weiteren Schritt die Notwendigkeit prüfen, die katalytischen Rekombinatoren durch zusätzliche Maßnahmen (Zünder oder Inertgaseinspeisung) zu ergänzen. Damit wäre dann auch die – noch nicht vollständig ausgeräumte – Befürchtung, katalytische Rekombinatoren könnten als zusätzliche Zündquelle wirken, irrelevant“.* Diese Bemerkung bezieht sich auf die damals noch geltende Annahme, das duale Konzept verwirklichen zu können. Das Zitat läßt also den Schluß zu, daß Rekombinatoren unerwünschte Zündungen hervorrufen können.
- In der Schrift eines erteilten Patents weisen Eckardt und Hill [ECK98] von der Firma Siemens auf mögliche Zündungen bestehender Vorrichtungen hin: *„Es ist zu berücksichtigen, daß eine zur Rekombination des Wasserstoff eingesetzte Katalysatoranordnung sich infolge der Rekombination üblicherweise erwärmt und aufgrund ihrer erhöhten Temperatur zur Zündung des Gasgemischs innerhalb der Containment-Atmosphäre des Kernkraftwerks in ungewollter Weise beitragen könnte“.* Diese Aussage überrascht, da Siemens bereits zahlreiche Rekombinatoren zur Nachrüstung in ausländischen und deutschen Reaktoren ausgeliefert hat und Eckardt in einigen Gesprächen die Tatsache der möglichen Zündung ausgeschlossen oder für sehr unwahrscheinlich angesehen hat, so daß weitere

FE-Arbeiten auf diesem Gebiet nicht erforderlich seien. In der Patentschrift heißt es weiter: „Wie sich nämlich in überraschender Weise herausstellte, können auch sogenannte „vagabundierende“ heiße Katalysatorpartikel zu einer Zündung des die Rekombinationsvorrichtung umgebenden Gasgemischs beitragen. Beim Betrieb oder auch im Stillstand einer Rekombinationsvorrichtung kann es zur Ablösung von Partikeln aus der Katalysatoranordnung kommen. Diese abgelösten Katalysatorpartikel können aufgrund der bei der Rekombination des Wasserstoffs freigesetzte Wärme eine hohe Temperatur aufweisen und somit bei ihrem Eintritt in ein zündfähiges Gasgemisch, beispielsweise in der Umgebung der Rekombinationsvorrichtung, eine Zündung verursachen. Um eine derartige Zündung durch aus der Rekombinationsvorrichtung ausgetragene, vagabundierende Katalysatorpartikel sicher zu vermeiden, ist der Sedimentfänger vorgesehen. Der Sedimentfänger ist dabei zweckmäßigerweise in die Flammenrückhalteeinrichtung integriert. Für eine besonders zuverlässige Vermeidung einer Zündung des die Rekombinationsvorrichtung umgebenden Gasgemisches durch vagabundierende heiße Katalysatorpartikel ist der Sedimentfänger vorteilhafterweise durch das in das Gehäuse einströmende Gasgemisch kühlbar. Somit ist eine sofortige zuverlässige Abkühlung eines auf den Sedimentfänger auftreffenden glühenden Katalysatorpartikels auf besonders einfache Weise sichergestellt“. Derartige Zündungen an Platinpartikeln sind in der Literatur bekannt, siehe Freytag [FRE65]. Die vorgeschlagenen Maßnahmen setzen Haltevorrichtungen mit Öffnungen voraus, die kleiner sind als die Katalysatorpartikel. Da diese nach eigenen, im Labor gemachten Erfahrungen aber sehr klein sind, müßten die Strukturen so engmaschig sein, daß sie den Durchtritt der Gasgemische erschweren. Eckardt hat einen Vorschlag des FZJ zur Verwendung durchströmter Netze als Substrate mit dem Hinweis auf die engen Querschnitte und die Möglichkeit des Verstopfens abgelehnt.

- In einem Abschlußbericht der GRS schreibt Heitsch [HEI00]: „Beobachtete Zündungen mit erhöhtem H_2 -Vol.-% (ca. 8 Vol.-%), die durch Rekombinatoren bedingt sein können, bedürfen einer genaueren experimentellen und theoretischen Untersuchung. Es gibt aufgrund der durchgeführten Modellierung mit einer starken Konzentration der Leistungsfreisetzung im unteren Teil des Rekombinators den Hinweis, daß dortige Konstruktionsteile (Gehäuse) aufgrund ihrer Aufheizung die Zündung verursachen können. Wahrscheinlich ist, daß nicht-reaktive Oberflächen den Ursprungsort bilden, da dort das brennbare Gemisch ohne Abreicherung durch die chemische Reaktion vorliegt. Eine experimentelle Bestätigung dieser These ist erforderlich, um gegebenenfalls durch verfahrenstechnische oder konstruktive Maßnahmen Zündungen an katalytischen Rekombinatoren unwahrscheinlich zu machen“. Weiter heißt es: „Umliegende Gehäuseteile, die durch direkten Kontakt in etwa die gleiche Temperatur besitzen und wo auch zündfähige Gemische vorhanden sind, könnten Ausgangspunkt von Zündungen sein, die mehrfach (auch bei den Zx-Versuchen) beobachtet wurden.“ Die angesprochenen

Experimente wurden im Modellcontainment bei Battelle durchgeführt, siehe auch Abbildung 4. Zu den angesprochenen und als notwendig erachteten Untersuchungen ist es bisher jedoch noch nicht gekommen.

- Bei einem Besuch der CEA wurde ein Rekombinatorausschnitt (Siemens) gezeigt, dessen Katalysatorfolien sich nach Tests in der KALI-Anlage so verformt hatten, daß sie aus den Halterungen gerutscht waren und sich entweder berührten oder im Abstand von 20 mm voneinander standen, so daß eine gleichmäßige Durchströmung nicht mehr gewährleistet war und die Einheit ihre Funktion nicht mehr erfüllen konnte.

Als Fazit ergibt sich aus den vorstehend aufgeführten Sachverhalten und Äußerungen:

- Bisher getestete Rekombinatoren haben in verschiedenen Versuchsanlagen mehrfach zu Zündungen geführt. Auch in den eingebauten oder noch zu montierenden Systemen sind Zündungen nicht mit Sicherheit auszuschließen. Der Hersteller und Lieferant Siemens schlägt wegen dieser Möglichkeit in einer Patentschrift Abhilfe vor, die bisher nicht verwirklicht wurde und die erst wieder lange Genehmigungsverfahren erforderlich machen würde.
- Die Abbauleistungen der bisher eingebauten Komponenten sind im Fall schwerer Unfälle mit großen Wasserstoffmengen in kurzer Zeit nicht ausreichend.

Aus diesem Grund ist es erforderlich,

- bestehende Einrichtungen kritisch auf einen sicheren Betrieb, d. h. keine unerwünschten Zündungen, zu überprüfen,
- kurzfristig zumindest die Katalysatoreinheiten gegen verbesserte Vorrichtungen auszutauschen und
- sichere Rekombinatoren zu entwickeln und zu testen.

5 Verbesserungsvorschläge

Im folgenden werden einige Möglichkeiten der Verbesserung bestehender Vorrichtungen aufgezeigt:

- Das bisher verwandte Washcoatverfahren bietet den Vorteil großer Umsätze, die aber aus den zuvor genannten Gründen nachteilig sind, wenn die entstehende Reaktionswärme nicht abgeführt werden kann bzw. die Substrate nicht gekühlt werden. Daher werden verbesserte Beschichtungsverfahren vorgeschlagen, mit denen aktivitätsangepaßte Umsätze möglich sind. Eine Möglichkeit der Anpassung der Aktivität besteht in einer Teilbeschichtung der Substrate.
- Darüber hinaus ist das Abplatzen von Katalysatorpartikeln für jeden Zustand – Lieferung, Montage, Betrieb, Stillstandszeit usw. – auszuschließen. Eine alternative Beschichtung wird zur Zeit im Rahmen eines EU-Projektes (ThInCat) untersucht.
- Als eine weitere Alternative bieten sich poröse Substrate und alternative Beschichtungen an. Unter porösen Substraten werden u. a. Netze verstanden, die horizontal in Gehäusen angeordnet sind und im Gegensatz zu den bisherigen Platten oder Kassetten durchströmt werden. Siemens hatte vor etwa zwei oder drei Jahren derartige Möglichkeiten mit dem Hinweis auf Verstopfungen und zu geringen Gasdurchtritt abgelehnt. Der Sedimentfänger der oben genannten Patentschrift sieht aber nichts anderes vor, der zum Zwecke der Wirksamkeit sehr engmaschig sein muß. Entsprechende Systeme werden derzeit im Labor erprobt.
- Mit einer geeigneten geometrischen Anordnungen dieser Substrate, z. B. kaskadenartig, würde ein ständiger Kühl- und Mischeffekt erzielt werden können.
- Bei Abfuhr der Reaktionswärme läßt sich, wie vorstehend erläutert, Überhitzung der Substrate und auch anderer Gehäuseteile wahrscheinlich vermeiden. Es bieten sich spezielle Kühlvorrichtungen an, z. B. aus Wasservorlagen, die ebenso wie die Rekombinatoren auf Fremdenergie verzichten. In Verbindung mit aktivitätsangepaßten Substraten wäre eine Zündung mit Sicherheit auszuschließen.

Für neue Reaktoranlagen, die wahrscheinlich künftig, wenn auch nicht in Deutschland, gebaut werden, sollten gänzlich neue Rekombinationssysteme, wie bereits in Patenten niedergelegt, entwickelt, getestet und integriert werden. Dabei sollte u. a.

- die Energie im Containment nach einem Unfall (Dampf, H_2) zum Antrieb von Maschinen, die zu einem erhöhten Antransport der Reaktionspartner beitragen, oder zur Verbesserung der Kühlwirkung genutzt werden,
- der Wasserstoff in der Nähe des Entstehungsortes verbrannt werden, z. B. mit großen Brennern, ehe er sich im Containment verteilt, und

- zusätzliche Einrichtungen, z. B. zur Aerosolabscheidung, Trocknung, Kühlung, Vermeidung von Flammenrückschlag, wie sie zum Teil bereits von Eckardt [ECK98] vorgeschlagen sind, genutzt werden.

Einige Beispiele für derartige Maßnahmen werden im folgenden vorgestellt. In Abbildung 15 sind Plattentemperaturen aus Versuchen in der Anlage REKO-3 über

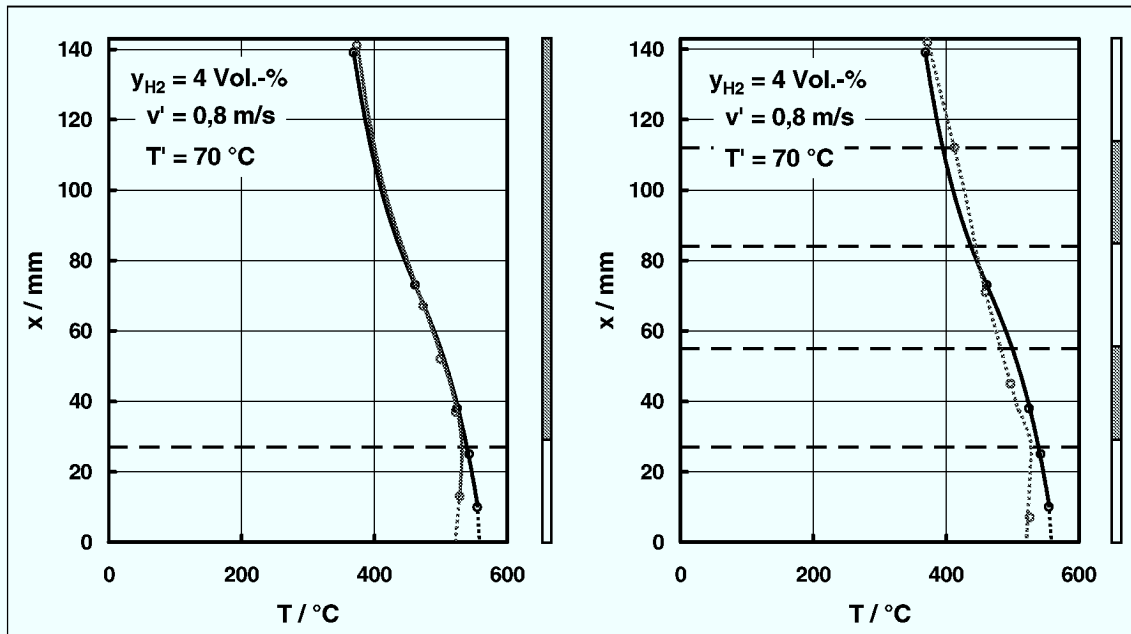


Abbildung 15: Anpassung der Aktivität mittels Teilbeschichtung

die Plattenhöhe für zwei Beschichtungsarten dargestellt. Die für beide Messungen gleichen Versuchsbedingungen sind angegeben. Im linken Bild sind die Temperaturen für eine Platte mit unbeschichtetem Eingangsbereich dargestellt. Mit dieser Maßnahme werden hydrodynamische und stoffliche Grenzschichten entkoppelt. Wegen der unendlich kleinen Grenzschichtdicke an der Plattennase sind Wärme- bzw. Stoffübergangskoeffizienten unendlich, d. h. die übertragenen Wärme- oder Stoffmengen entsprechend groß. Das rechte Bild gilt für eine Streifenbeschichtung. Zum Vergleich sind in beiden Bildern die Temperaturen vollbeschichteter Platten dargestellt (durchgezogene Linien), siehe Abbildung 13. Die jeweils gültigen Substrattemperaturen sind gestrichelt dargestellt. Wegen fehlender Meßstellen an der Eintrittskante sind die Verläufe in diesem Bereich jeweils nur abgeschätzt. Proben, die eine noch genauere Analyse der Temperaturen ermöglichen, sind in Vorbereitung. Temperaturunterschiede zwischen voll- und teilbeschichteten Platten sind hauptsächlich im vorderen Bereich zu erkennen, der aber für die Umsätze und Maximaltemperaturen besonders wichtig ist.

Ebenfalls auf den Eintrittsquerschnitt des Rekombinators bzw. des Versuchskanals bezogene Abbauraten sind in Abbildung 16 als Funktion der Wasserstoffeintrittskonzentration für Netze als Substrate dargestellt. Die Geraden gelten nach [REI01]

für Versuche in REKO-1 für Washcoat-Beschichtungen. Ergebnisse aus Untersuchungen in REKO-1m, die sich mit der gezielten Aktivitätsanpassung der verwendeten Katalysatoren befassen, sind zum Vergleich eingetragen. Damit soll die Umsatzleistung einzelner Katalysatorelemente begrenzt werden, so daß eine Über-

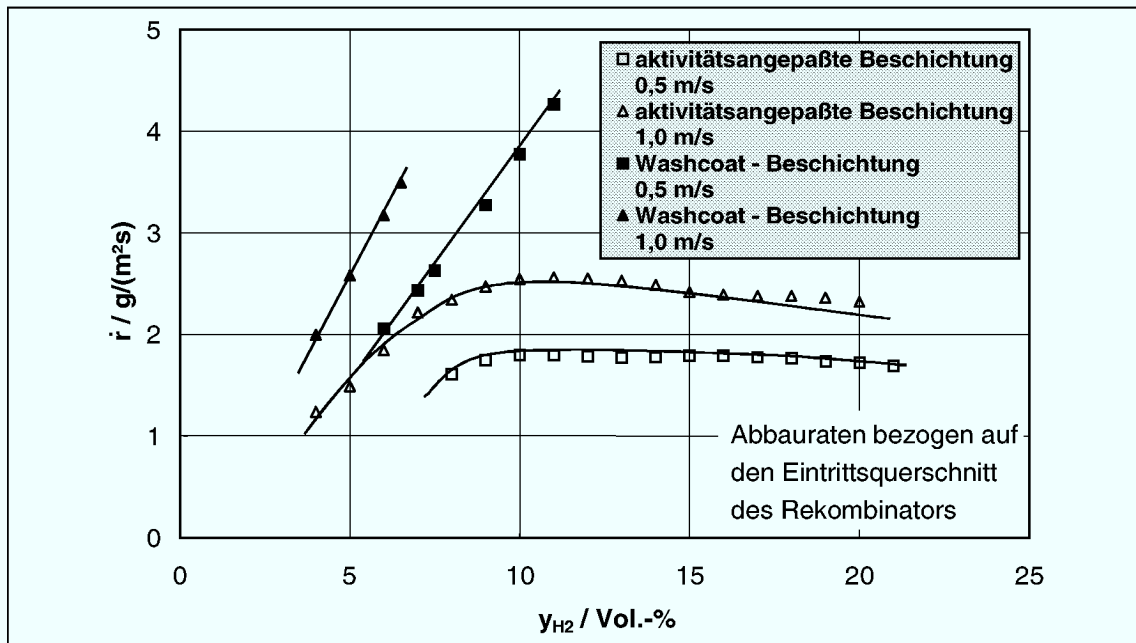


Abbildung 16: Wirksamkeit poröser Substrate und alternativer Beschichtungen

hitzung ausgeschlossen werden kann. Die Umsatzraten der mit Washcoat beschichteten Substrate erreichen aufgrund unzureichender Wärmeabfuhr schnell die Zündtemperatur des Gasgemischs. Aktivitätsangepasste Katalysatoren hingegen weisen eine Begrenzung der Wärmeproduktion auf, die eine Überhitzung verhindert, obwohl die Wasserstoffkonzentrationen bis auf einen Wert von 22 Vol.-% gesteigert wurde. Auf dieser Grundlage ist es möglich, Rekombinatoren mit modularem Aufbau zu entwickeln. Aus den Ergebnissen erkennt man auch deutlich den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit.

Umsatzraten in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung, der Strömungsgeschwindigkeit und der Anzahl in Reihe geschalteter Netze sind in Abbildung 17 dargestellt. Die Untersuchungen dieser Versuchsserie dienten dem Ziel, für einen aus porösen Elementen modular aufgebauten Rekombinator erste grundlegende Daten zu sammeln. Verwendet wurden hochtemperaturfeste Edelstahlnetze, auf die Platin als Katalysator elektrolytisch aufgebracht wurde. Auf oberflächenvergrößernden Washcoat wurde zur Realisierung geringerer Belegungsichten verzichtet. Die in Reihe geschalteten Elemente führen zu einer hohen Effektivität des Gesamtsystems. Die katalytische Aktivität der verwendeten Proben ist begrenzt. Damit wurde

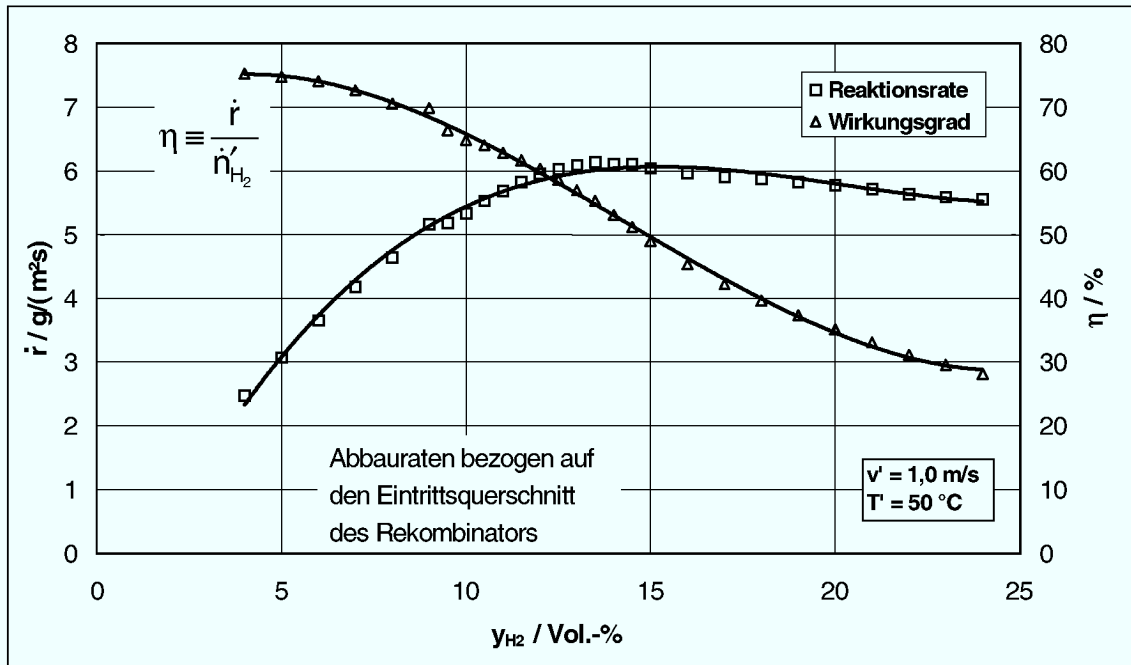


Abbildung 17: Wirksamkeit poröser Substrate und alternativer Beschichtungen (modularer Aufbau, drei Netze in Reihe)

in dieser Versuchsanordnung ein Betrieb realisiert, in dem es nicht zu ungewollten Zündungen kam. Das im Verlauf der Reaktionsraten auftretende Maximum deutet auf einen Mangel an Wasserstoff oder Sauerstoff hin. Der Wirkungsgrad des Systems, siehe Definition, nimmt mit steigender Wasserstoffkonzentration von etwa 75 % auf 30 % ab. Weitere Netze würden die Abbauraten bei gleichzeitiger Erhöhung des Wirkungsgrads steigern.

Abbildung 18 zeigt skizzenhaft die Möglichkeit der Rekombination und gleichzeitigen

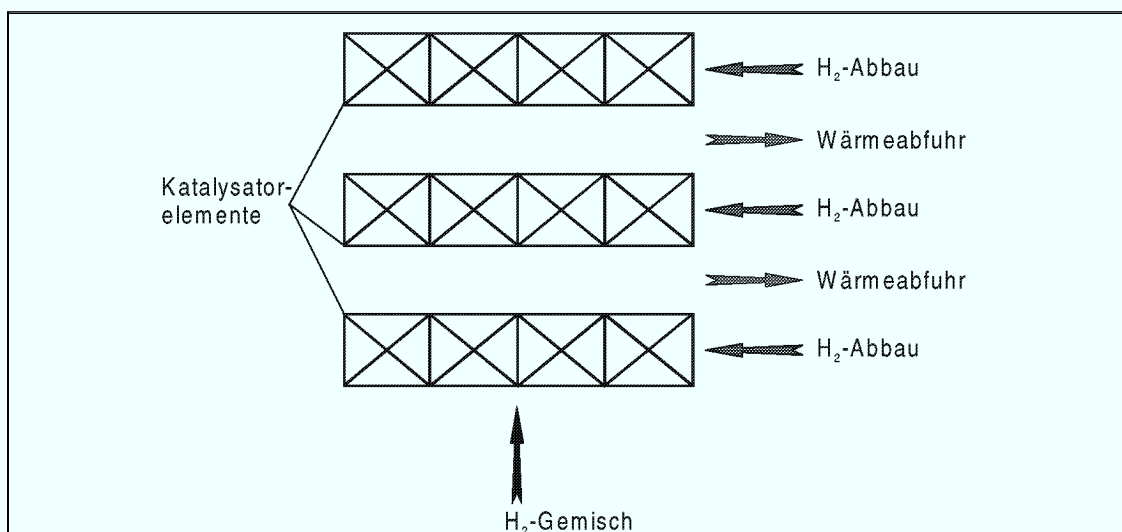


Abbildung 18: Wasserstoffrekombination mit Abfuhr der Reaktionswärme

Abfuhr der Reaktionswärme. Das unten in die Vorrichtung eintretende Gemisch reagiert in der ersten Stufe, z. B. an einem Netz oder an mehreren Netzen unter Wärmefreisetzung. In der folgenden umsatzfreien Zone wird die Wärme abgeführt, so daß der zweiten Reaktionsstufe kälteres Gemisch zugeführt wird usw.. Der abnehmenden Wasserstoffkonzentration in Strömungsrichtung und infolgedessen geringeren Umsätze könnte man mit höheren Katalysatorbelegungen begegnen, so daß die gesamte Anordnung den angebotenen Wasserstoff effektiv und überhitzungsfrei umsetzt.

Eine Vorrichtung, mit der ebenfalls nicht mit unerwünschten Zündungen gerechnet werden kann, ist das in Abbildung 19 dargestellte Wärmerohr, siehe [BRÖ00]. Sie kann horizontal oder auch wie die Siemens- oder NIS-Rekombinatoren vertikal in einem senkrechten Gehäuse untergebracht sein. In ihr – hier nicht dargestellt – sind Wärmerohre und zur Vergrößerung der Oberfläche Rippen, hier mit Katalysatormaterial beschichtete Platten wie in bekannten Rekombinatoren, angeordnet. Die an den Katalysatorelementen oder Substraten entstehende Reaktionswärme wird zum überwiegenden Teil infolge Wärmeleitung in das Arbeitsmittel des in vereinfachter Ausführungsform dargestellten Wärmerohres (heat pipe) abgeleitet. Der geringere Teil wird sowohl mittels Konvektion an das an den Platten oder Folien vorbeiströmende Gas als auch infolge Wärmestrahlung an benachbarte Platten bzw. Folien oder die Gehäusewand abgegeben. Die Substrate sind in dem Beispiel als Rippen anzusehen, die höhere Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten bewirken

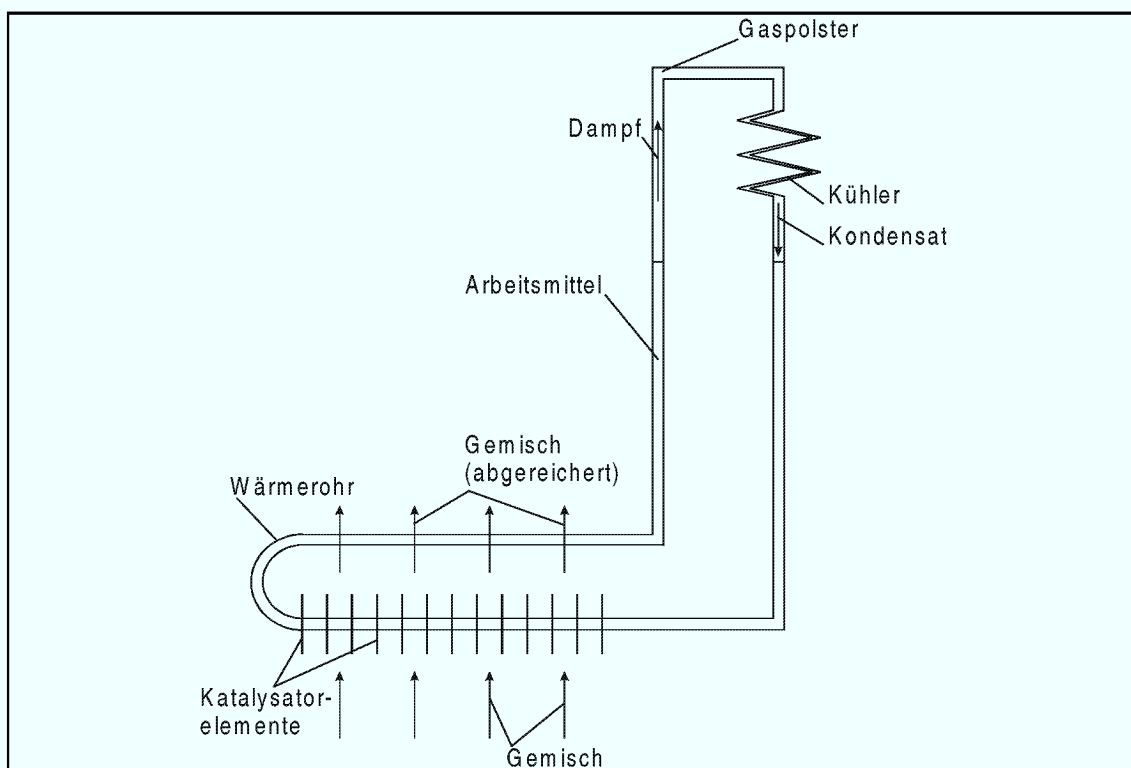


Abbildung 19: Reaktionswärmeabfuhr mittels Wärmerohr

und daher zu einer besseren Wärmeübertragung (Kühlung) beitragen. Das Arbeitsmittel verdampft ab einer bestimmten Temperatur, die sich aus der Dampfdruckkurve in Abhängigkeit vom Arbeitsmedium und vom voreingestellten Systemdruck ergibt.

Größe, Form und Abstand der Substrate oder Katalysatorelemente voneinander sind dabei so zu wählen, daß der Wasserstoffumsatz möglichst hoch ist. Die Wahl des für den jeweiligen Einsatzzweck am besten geeigneten Arbeitsmittels gestattet an den Substraten die Einstellung von Reaktionstemperaturen, die stets unterhalb der Zündtemperatur liegen. Bei Verwendung von z. B. Wasser als Arbeitsmittel und bei einem Druck des darüber liegenden Gaspolsters von 1 bar wird die Temperatur an den Substraten entsprechend der Dampfdruckkurve nur unwesentlich oberhalb der Verdampfungstemperatur von 100 °C liegen. Eine Erhöhung oder eine Absenkung des Gasdrucks gestattet entsprechend höhere oder niedrigere Reaktionstemperaturen. Zu geringe Temperaturen an den Platten oder Folien würden allerdings den Auftrieb mindern und somit den Antransport der Reaktionspartner an die mit Katalysatormaterial belegten Wände oder den Abtransport von den Wänden aufgrund zu geringer Geschwindigkeiten und damit Stoffübergangskoeffizienten verringern und folglich auch die Wasserstoffumsätze. Daher kommt der Auswahl der Arbeitsmittel und des Drucks der Gasatmosphäre – im allgemeinen Luft oder zur Vermeidung von Korrosion Stickstoff – besondere Bedeutung zu. Wärmeöle oder flüssige Metalle z. B. würden höhere Reaktionstemperaturen an den Substraten zur Folge haben und somit den Auftrieb verbessern. Das heiße, an den Substraten abgereicherte Gas wird die Vorrichtung im allgemeinen entgegen der Erdschwere verlassen.

Die Eigenart derartiger Wärmerohre, nämlich bis zum Einsetzen der Verdampfung nur sehr wenig Wärme zu transportieren, führt – im Gegensatz zu einer permanenten Kühlung – zu einem zügigen Aufheizen der katalytischen Substrate. Dadurch wird das Startverhalten der Rekombinationsreaktion verbessert. Danach setzt ein hocheffektiver Wärmetransport bei einer definierten Temperatur ein, der eine weitere Überhitzung sicher ausschließt.

6 Zündtemperaturen

Im folgenden wird kurz auf die bereits vorstehend genannte Zündtemperatur T_Z eingegangen. Tabelle 1 enthält Werte aus der Literatur mit Quellenangaben. Soweit vorhanden, werden auch obere und untere Zündgrenzen Z_o bzw. Z_u für Wasserstoff/Luftgemische angegeben. Diese Grenzen betragen etwa 4 Vol.-% bzw. 75 Vol.-%. Damit entsprechen sie ungefähr denen von Methanol und auch Ethanol. Mit 16 Vol.-% bzw. 72 Vol.-% ist der Zündbereich bei Erdgas wesentlich kleiner. Die Temperaturen sind in aufsteigender Reihenfolge aufgeführt.

Quelle	Z_o / Vol.-%	Z_u / Vol.-%	T_Z / °C
Cerbe et al. [CER81]	4,1	72,5	530
Czichos [CZI00] Hütte	4,1	77	560
[GMG01]			560
[DWV01]	4	77	560
Nabert, Schön [NAB78]	4	75,6	560
Das [DAS98]	4,1	75	585
Behrens [BEH86]	4	75	585
Peschka [PES84]	4	75	585
Winter, Nitsch [WIN89]	4	75	665
Kumar [KUM89]			680

Tabelle 1: Zündgrenzen und Zündtemperaturen von Wasserstoff

Die Zündung von Brennstoff/Luft- oder -/Sauerstoffgemischen ist nur innerhalb bestimmter Mischungsverhältnisse möglich. Diese Grenzen ergeben sich aus der Tatsache, daß zum Fortbestehen der Reaktion eine Mindesttemperatur erreicht werden muß, siehe [CER81]. Eine kleine Luftmenge in einer großen Brennstoffmenge läßt nur eine geringe Reaktion zu, d. h. die Wärmeproduktion ist klein, und die Gemischmenge reagiert nur für eine kurze Zeit. Damit ist die obere Zündgrenze Z_o festgelegt. Aber auch im anderen Fall, nämlich wenig Brenngas und viel Luft bzw. Sauerstoff, kann die Mindesttemperatur nicht erreicht werden. Dies wird als untere Zündgrenze Z_u bezeichnet.

Die Zündtemperatur ist, ebenfalls nach Cerbe [CER81], die niedrigste Temperatur, bei der die Verbrennung eingeleitet wird, weiterbesteht und dabei Wärme freigesetzt wird. Normalerweise gelten die angegebenen Werte für stöchiometrische Gemische und Atmosphärendruck. Zur Zündung der Gemische ist man auf Fremdhilfe, z. B. Funken, angewiesen. Im Fall katalytischer Verbrennung oder der Wasserstoffrekombination ist in den meisten Fällen dagegen keine Fremdzündung erforderlich. Wie Arbeiten mit Methanol, das zwecks Reaktion vorher verdampft werden mußte, und Wasserstoff gezeigt haben, entzündeten sich diese Brennstoffe bei Anwesenheit eines Katalysators selbst. Die Reaktion von Wasserstoff setzt bereits bei Umgebungstemperatur ein. Dies ist für den Einsatz katalytischer Rekombinatoren bedeutsam, da auf aktive Maßnahmen verzichtet werden soll.

Den niedrigsten Wert findet man bei Cerbe et al. [CER81] mit 530 °C. Es folgt ein Wert von 560 °C nach Angaben von Czichos [CZI00], aus den Grundlagen der Gasmeßtechnik [GMG] und dem Deutschen Wasserstoffverband [DWV] sowie von Nabert und Schön [NAB78]. Einen geringfügig höheren Wert von 585 °C nennen Das [DAS98], Behrens [BEH86] und Peschka [PES84]. Deutlich darüberliegende Zündtemperaturen werden von Winter und Nitsch [WIN89] und Kumar [KUM89] mit 665 °C bzw. 680 °C angegeben. Kumar hat Versuche an beheizten Wänden durchgeführt und die Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen verglichen. Der von ihm genannte Wert bezieht sich auf eine Gemisch mit 10 Vol.-% Wasserstoff. Er zitiert darüber hinaus Untersuchungen anderer Autoren, in denen abhängig von der Größe der Zünderfläche Zündtemperaturen zwischen 600 °C und oberhalb von 800 °C angegeben werden.

7 Zusammenfassung

Die vorstehende Arbeit befaßt sich mit Problemen, die bei der Beseitigung von Wasserstoff aus Containments von Leichtwasserreaktoren mittels katalytischer Rekombinatoren auftreten.

Zunächst wird dargelegt, unter welchen Umständen es zu einer Wasserstofffreisetzung kommt und welche Mengen dabei in die Containments gelangen. Bei Ausfall der Kühlung des Reaktorkerns können aufgrund der Reaktion von Dampf mit dem Zirkonium der Brennstabhüllen nach der deutschen Risikostudie etwa 10.000 m_n^3 Wasserstoff freigesetzt werden. Darüber hinaus entsteht nach Abstürzen des Kerns in die Reaktorgrube ebenfalls Wasserstoff. Bei einem großen Reaktor wird insgesamt mit einer Wasserstoffmenge von rund 20.000 m_n^3 gerechnet. Am Beispiel des Unfalls im Reaktor Three Miles Island werden Hergang und Unfallablauf geschildert.

Gegenmaßnahmen bestehen entweder in einer Inertisierung der Sicherheitsbehälter oder in der Beseitigung des Wasserstoffs mittels katalytischer Rekombinatoren. Zwei dieser katalytischen Vorrichtungen – Systeme der Firma Siemens und der Firma NIS – werden beschrieben. Hauptkomponenten sind mit Edelmetall beschichtete Substrate, die vertikal und parallel zueinander in einem metallischen Gehäuse angebracht sind. Das wasserstoffreiche Gemisch tritt von unten in die Vorrichtungen ein. An den Katalysatorelementen wird der Wasserstoff des Gemischs zu Wasserdampf oxidiert. Die exotherme Reaktion läuft an den Oberflächen der beschichteten Substrate ab. Das lange Zeit diskutierte duale Konzept sah neben den Rekombinatoren noch Zünder vor, die aber nach sorgfältigen Überlegungen aus Sicherheitsbedenken verworfen wurden.

Neben theoretischen Arbeiten zur Verteilung des Wasserstoff in den Containments und zur Rekombination, den Folgen einer Zündung, der Flammenausbreitung und Detonation wurden auch zahlreiche Experimente an Ausschnitten von Rekombinatoren und Vorrichtungen in Originalgröße, z. B. bei Battelle und Siemens, durchgeführt. Allerdings ist die Zahl veröffentlichter Daten gering. Die Arbeiten ließen den Schluß zu, daß mit einer Anzahl von 40 bis 80 Rekombinatoren das Problem beherrscht werden könne. Es finden sich allerdings auch Hinweise auf beobachtete unerwünschte Zündungen. Die Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit empfiehlt wegen dieser Beobachtungen genauere experimentelle und theoretische Untersuchungen. Auch die Reaktor-Sicherheitskommission weist in ihrer Empfehlung zur Nachrüstung auf die Möglichkeit der Zündungen bei Überspeisung eines Rekombinators mit Wasserstoff hin. Zudem wird nicht ausgeschlossen, z. B. von Siemens, daß Partikel abplatzen und eine Zündung hervorrufen. Daher wird in einer Patentschrift zur Abhilfe ein Sedimentfänger vorgeschlagen. Abplatzen, auch infolge Abriebs, wurde ebenfalls im Forschungszentrum beobachtet. Trotz dieser Beobachtungen und Vorschläge werden zur Zeit deutsche Kernkraftwerke mit Rekom-

binatoren – auch mit denen der Firma Siemens – nachgerüstet, ohne daß Änderungen an den montierten Systemen vorgenommen wurden bzw. werden.

Im Forschungszentrum Jülich wurden zur Untersuchung der Vorgänge innerhalb der Rekombinatoren und deren Verständnis mehrere Versuchsanlagen errichtet, in denen z. B. die Reaktionskinetik ermittelt wurde, die in der Literatur nicht bekannt war. Dabei kam es in einigen Fällen auch zu Entzündungen der Gemische. Detaillierte Messungen an vier Platten – damit wurde ein Ausschnitt aus einem Siemens-Rekombinator nachgebildet – ermöglichen erstmalig die Bestimmung der Temperaturverteilung auf den Katalysatorblechen. Dies ist deutlich mehr als bei früheren Großversuchen, bei denen lediglich zwei Thermoelemente montiert waren. Außerdem gestattet die Anordnung der Thermoelemente im Labor die Messung nahe der Vorderkante des Substrats, an der aus Gründen des Stoffübergangs die Umsätze am höchsten sind. Darüber hinaus werden die Strömungsgrenzschicht und die katalytische Schicht nicht gestört bzw. geschädigt. Bereits bei einer Wasserstoffkonzentration in der Zuströmung von 4 Vol.-% wird Zündtemperatur erreicht. Die Messungen lassen allerdings noch keinen Schluß zu, an welcher Stelle Zündungen auftreten. Mögliche Zündquellen sind die beschichteten Substrate oder Gehäuseteile, die infolge Leitung oder Strahlung aufgeheizt wurden. Auch Zündungen aus der Gasphase können nicht ausgeschlossen werden. Eine Diskussion über die Höhe der wahren Zündtemperatur ist ohne Belang. Wichtig ist die Tatsache, daß Zündungen möglich und nicht auszuschließen sind.

Zwecks Abhilfe werden einige Maßnahmen vorgeschlagen. Diese beziehen sich z. B. für bestehende Systeme auf neuartige Beschichtungen, die an die gewünschte Aktivität angepaßt werden können und das Abplatzen katalytischer Partikel verhindern, auf poröse durchströmte Substrate, die einen modularen Aufbau gestatten, und auf die Kühlung der Vorrichtungen. Bei neuen Reaktoranlagen sind völlig neue Systeme, die z. B. die Energie der Containmentatmosphären zum Antrieb von Turbomaschinen nutzen, denkbar. Vorschläge dazu liegen vor, deren Erprobung und Realisierung allerdings noch ausstehen.

8 Literaturverzeichnis

- BBL94 N. N.: Gesetz zur Sicherung des Einsatzes von Steinkohle in der Verstromung und zur Änderung des Atomgesetzes und des Strom-einspeisegesetzes; Bundesgesetzblatt Nr. 46 (1994)
- BEH86 Behrens, D.: Wasserstofftechnologie, Perspektiven für Forschung und Entwicklung; Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Frankfurt (1986)
- BRE92 Breitung, W.: Wasserstoffverbrennung und Gebäudelasten bei schweren Reaktorunfällen; KfK-Nachrichten, Nr. 4 (1992), S. 192-211
- BRE96 Breitung, W., Royl, P., Travis, J. R., Wilkening, H.: Analysen zur Wasserstoff-Verteilung; Atomwirtschaft, Vol. 42, No. 6 (1996), S. 411-416
- BRÖ00 Bröckerhoff, P., von Lensa, W., Reinecke, E.-A.: Rekombinator mit stabili-sierter Reaktionstemperatur; DE 100 42 250.0-41 (2000)
- BRÖ97 Bröckerhoff, P., Reinecke, E.-A.: Entwicklung und Untersuchung von Sicherheitselementen zum Abbau von Wasserstoff mittels katalytischer Verfahren; Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3353 (1997), 43 S.
- CER81 Cerbe, G., Charles, H.-P., Knauf, G., Köhler, H., Lehmann, J., Lethen, H., Mauruschat, H.: Grundlagen der Gastechnik; Carl Hanser Verlag München (1981)
- CZI00 Czichos, H.: Hütte: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften; Akade-mischer Verein Hütte e.V., Berlin (2000)
- DAS98 Das, L. M.: System Safety Considerations for a Hydrogen Engine; Proc. of the 12th World Hydrogen Energy Conference, Rds.: Bolcich, J. C., Veziroglu, T. N., Vol. 3, (1998) S. 1920-1933
- DWV01 Internetseite des Deutschen Wasserstoff Verbands;
http://www.dwv-info.de/wiss_vgl.htm (2001)
- ECK98 Eckardt, B., Hill, A.: Vorrichtung zur Rekombination von Wasserstoff in einem Gasgemisch; DE 197 04 608 C1 (1998)
- EIK00 Eikel, I. M.: Experimentelle Untersuchungen zur Auslegung eines modular aufgebauten Wasserstoffrekombinators; Diplomarbeit RWTH Aachen (2000), 48 S.
- FRE65 Freytag, H. H. (Hrsg.): Handbuch der Raumexplosionen; Verlag Chemie GmbH Weinheim (1965)
- GIE01 Gierling, K.: Experimentelle Untersuchungen zur Optimierung eines Plattenrekombinators; Diplomarbeit RWTH Aachen (2001), 52 S.
- GMG01 Internetseite Grundlagen der Gasmeßtechnik;
http://www.gfg-mbh.com/deutsch/support/buch_3.pdf (2001)
- GRS89 Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Deutsche Risikostudie Kernkraftwerke, Phase B - eine zusammenfassende Darstellung; GRS-72 (1989)

- HEI00 Heitsch, H.: Vertiefte Modellierung der turbulenten Verbrennung und katalytischen Rekombination zum Abbau von Wasserstoff; Abschlußbericht der GRS zum vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie geförderten FE-Vorhaben RS 1038; GRS-A-2818 (2000), 164 S.
- KAN95 Kanzleiter, T., Seidler, M.: Katalytische Rekombinatoren zum Abbau von Wasserstoff; Atomwirtschaft Nr. 6 (1995), S. 392/396
- KAR90 Karwart, H.: Igniters to Mitigate the Risk of Hydrogen Explosions – A Critical Review; Nuclear Engineering and Design, Vol. 118 (1990), S. 267-271
- KAR91 Karwat, H.: Critical Review on Hydrogen Mitigation by Igniters for Large Dry PWR Containments; Proc. Workshop on Hydrogen Behaviour and Mitigation in Water Cooled Nuclear Power Reactors, Belgien, (1991), S. 267-273
- KAT92 Katzenmeier, G., Müller-Dietsche, W., Wenzel, H. H.: Großversuchsprogramm am HDR erfolgreich beendet; Atomwirtschaft, Nr. 4 (1992), S. 203-209
- KUM89 Kumar, R. K.: Ignition of Hydrogen-Oxygen-Diluent Mixtures Adjacent to a Hot, Nonreactive Surface; Combustion and Flame, Vol. 75 (1999) pp. 197-215
- NAB78 Nabert, K.; Schön, G.: Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe; Deutscher Eichverlag Braunschweig (1978)
- PES84 Peschka, W.: Flüssiger Wasserstoff als Energieträger, Technologie und Anwendungen; Springer-Verlag, Wien (1984)
- REI01 Reinecke, E.-A., Bröckerhoff, P., Eikel, I. M.: Experimentelle Untersuchungen zum Temperaturverhalten katalytisch beschichteter Substrate; Tagungsbericht der Jahrestagung Kerntechnik, Dresden (2001), S. 207-210
- REI99 Reinecke, E.-A.: Reaktionskinetische Untersuchungen zur Auslegung von katalytischen Wasserstoffrekombinatoren; Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3703 (1999), 111 S.
- RSK98 N. N.: Bekanntmachung von Empfehlungen der Reaktor-Sicherheitskommission und der Strahlenschutzkommission; Bundesanzeiger Nr. 43 (1998), S. 2844-2845
- SIE92 N. N.: High-Capacity Catalytic Recombiners; Firmenbroschüre (1992)
- WIN89 Wasserstoff als Energieträger, Technik Systeme Wirtschaft; Zweite, überarbeitet und erweiterte Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo (1989)

