

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

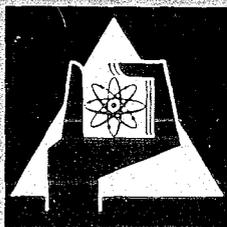
Dezember 1969

KFK 1025

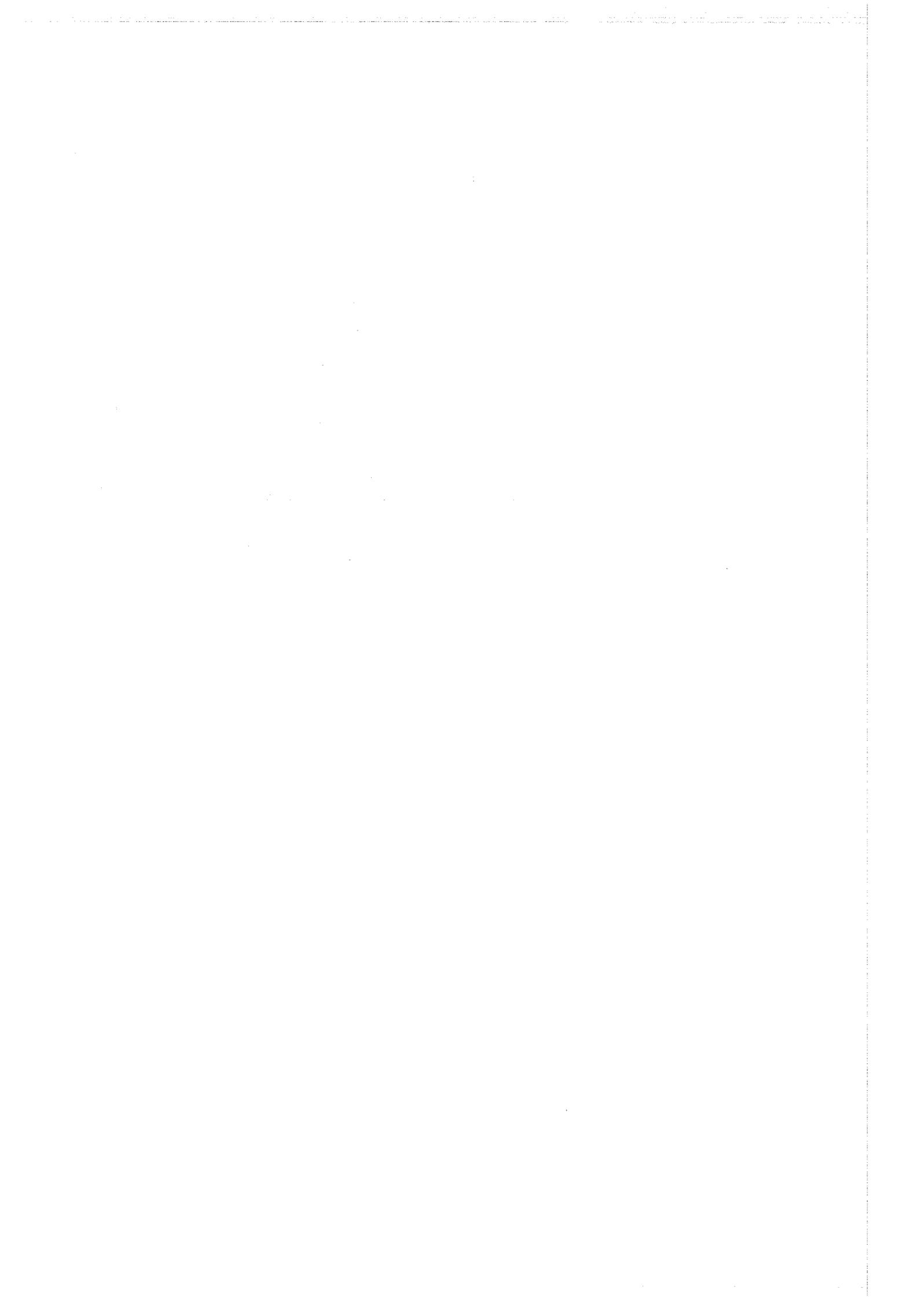
Institut für Heiße Chemie

Probleme der Jod-Abtrennung aus dem Prozeßabgas
von Wiederaufarbeitungsanlagen

B. F. Roth



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Dezember 1969

KFK-1025

Institut für Heiße Chemie

Probleme der Jod-Abtrennung aus dem Prozeß-
abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen

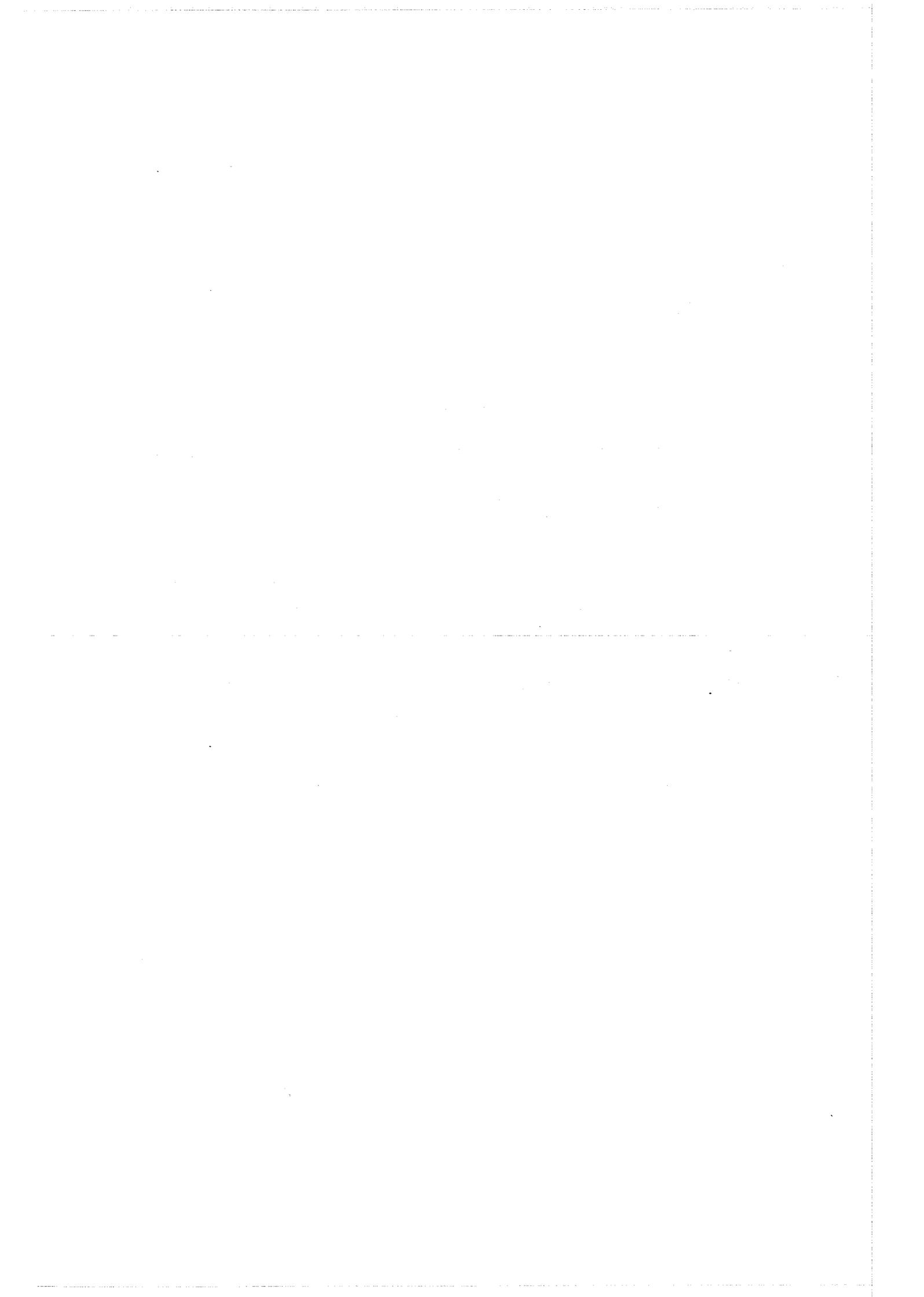
B. F. Roth

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

30.1.1970



1. Einführung
2. Das Auftreten und physikalische Verhalten des Jods
3. Auflöserabgassysteme in technischen Wiederaufarbeitungsanlagen
 - 3.1 NFS-Anlage
 - 3.2 Andere Prozeß-Abgassysteme
4. Abschätzung des erforderlichen Rückhaltefaktors eines Jodfilter-Systems
 - 4.1 J-131-Emission bei Aufarbeitung fortschrittlicher LWR-Brennelemente
 - 4.2 J-131-Emission bei Aufarbeitung von SNR-Brennelementen
 - 4.3 Zusammenhang zwischen Abklingzeit, Aufarbeitungsrate und Rückhaltefaktor
5. Alternativen zur Jodabtrennung aus dem Prozeßabgas
 - 5.1 Festhalten des Jods in der flüssigen Phase
 - 5.2 Jodabtrennung vor der Auflösung
6. Zusammenfassung
7. Literaturverzeichnis



1. Einführung

Bei der Behandlung der radioaktiven Abgase von Wiederaufarbeitungsanlagen richtet sich das Hauptinteresse auf Radiojod, Tritium, Krypton und Ruthen. Dieser Bericht befaßt sich ausschließlich mit den Methoden und der Problematik der Jod-Rückhaltung. Die maximal zulässige Konzentration für Radiojod (J-131) liegt wegen seiner hohen biologischen Gefährlichkeit extrem niedrig bei 2×10^{-9} Ci/m³ (Inhalation).

Die bisher aufzuarbeitenden Brennelemente aus thermischen Reaktoren mit einem Abbrand von ca. 18 000 MWd/t und einer spezifischen Leistung von maximal 18 kW/kg U hatten nach einer Abklingzeit von 150 Tagen eine Restmenge von etwa $1,1 \times 10^{-3}$ Ci J-131/kg UO₂.

Die Brennelemente aus fortschrittlichen Leicht-Wasser-Reaktoren (LWR) mit 22 000 MWd/t und 30 kW/kg U haben nach einer Abklingzeit von 150 Tagen eine Aktivität von ca. $2,1 \times 10^{-3}$ Ci J-131/kg UO₂. Unter der Annahme eines mittleren Langzeitausbreitungsfaktors von 2×10^6 m³/sec und einem 1/10 MZK für J-131 von $2,9 \times 10^{-13}$ Ci/m³ (Milchzyklus) ergibt sich eine maximal zulässige Emissionsrate von $5,8 \times 10^{-7}$ Ci J-131/sec. Dieser Wert kann bei einer täglichen Aufarbeitungsrate von 1 t UO₂ mit einem Gehalt von $2,1 \times 10^{-3}$ Ci J-131/kg UO₂ mit einem Jodrückhaltefaktor von $4,2 \times 10^3$ eingehalten werden.

Durch die erhöhte spezifische Leistung zukünftiger LWR-Reaktoren und damit höhere Jod-Aktivität sowie durch die aus Wirtschaftlichkeitsgründen angestrebte Vergrößerung der täglichen Aufarbeitungsrate zukünftiger Aufarbeitungsanlagen (ca. 3 - 5 t UO₂/PuO₂ pro Tag) wird sich auch der gesamte tägliche Jodanfall vergrößern. Man wird einen Kompromiß finden müssen zwischen Abklingdauer der Brennelemente, Aufarbeitungsrate und wirtschaftlichem Aufwand

für die Jodrückhaltung. Weiter wird sich im Laufe der nächsten 10 Jahre das Jodabgasproblem bei der Aufarbeitung von hochabgebrannten Brennelementen (B.E.) der schnellen Brutreaktoren noch weiter steigern. Die hierbei anfallende größere spezifische Radiojodmenge ergibt sich einmal aus der etwa fünfmal höheren spezifischen Leistung der Brennelemente, verglichen mit B.E. der fortgeschrittenen LWR-Reaktoren und zum anderen aus der kürzeren Abklingzeit (30 bis 100 d), die zur Verminderung der Zinskosten für den außerhalb des Reaktors befindlichen Spaltstoff angestrebt wird.

B.E. aus dem Core eines Schnellen-Natrium-Reaktors (SNR) mit einem Abbrand von 80 000 MWd/t, einer spezifischen Leistung von 133 kW/kg Oxid enthalten nach einer Abklingzeit von 100 d 0,7 Ci J-131/kg Oxid, nach 30 d jedoch etwa 320 Ci/kg Oxid¹⁾.

Geht man davon aus, daß ein Core/Blanket-Gemisch des SNR (1/3 Core + Axialblanket plus 1/6 Radialblanket) aufgearbeitet wird, so ergeben sich 0,25 Ci J-131/kg Oxid (100 d), d.h. ein etwa um den Faktor 120 größerer Wert als bei den bisher aufgearbeiteten Brennstoffen.

Wie aus diesen Beispielen zu erkennen ist, muß, wenn nicht längere Abklingzeiten in Kauf genommen werden, die Wirksamkeit der Radiojodabtrennung in zukünftigen Wiederaufarbeitungsanlagen stark verbessert werden. In den folgenden Kapiteln soll daher ein Überblick über den technischen Stand der Jodrückhaltung aus Auflöserabgas gegeben und Möglichkeiten zur Verbesserung diskutiert werden.

2. Das Auftreten und physikalische Verhalten des Jods im Prozeßabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage

Da praktisch alle technischen Aufarbeitungsanlagen nach wässrigen Verfahren arbeiten, werden bei der Betrachtung der Jod-Freisetzung der Chop-leach-Prozeß in der Eingangsstufe und der Purex-Prozeß in der Extraktionsstufe zugrundegelegt.

Insgesamt werden über die drei Prozeßschritte, dem Zerkleinern der Brennelemente in 3 bis 5 cm kurze Stücke, dem nachfolgenden Auflöse- und Extraktionsprozeß neben den Spalteredelgasen zwischen 30 bis 95 % (2,3,4) des gesamten im Brennstoff enthaltenen Jods freigesetzt. Das elementare Jod entweicht aufgrund seines relativ hohen Dampfdruckes und wird durch Rührluft und Wasserdampf mitgerissen.

Das gesamte Prozeßabgas, das im wesentlichen ein Gemisch aus Luft mit hoher relativer Feuchte, aus J-, Xe- und Kr-Isotopen sowie aus Stickoxiden ist, durchläuft vor Abgabe über den Abluftkamin eine Abgasreinigungsanlage. Hier werden das Jod und die Stickoxide durch verschiedene Adsorptions- und Absorptionsprozesse quantitativ abgetrennt. Die Edelgase sind praktisch ohne Einfluß auf das Abgasreinigungssystem für Jod, jedoch können Feuchtigkeit und Stickoxide die Abscheideleistung eines Jod-Rückhaltungssystems erheblich vermindern.

Jod kann im Abgas in elementarer Form, als organische und anorganische Verbindung oder an Partikel gebunden auftreten. Die verschiedenen Jodspezies und deren physikalisch-chemische Eigenschaften müssen bei der Auslegung eines Jodrückhaltungssystems berücksichtigt werden.

Allgemein ist zu beachten:

- Elementares Jod wird sehr leicht an Oberflächen sorbiert, auch bei Temperaturen über dem Siedepunkt (184,5 °C)
- Jod reagiert mit den natürlichen Verunreinigungen der Luft oder mit Oberflächenschichten der Behälter und Leitungen zu anorganischen und organischen, d.h. z. Teil leichtflüchtigen Verbindungen.
- Jod wird von Staubpartikeln und Aerosolen festgehalten, wozu keine Sorption mehr an Oberflächen erfolgt und das natürliche Sedimentationsverhalten wesentlich verändert wird. Der mengenmäßige Anteil hängt von der Konzentration und Art der Aerosole sowie von der Zeit zwischen Jodfreisetzung und Luftfilterung ab.

Bei der Auflösung der Brennelemente mit konzentrierter Salpetersäure ist durch die stark oxidierende Atmosphäre die Bildung von organischen Jodverbindungen praktisch unmöglich. Das im Extraktionsteil der Anlage (Prozeßbehälter) freigesetzte Jod wird über das vom Auflöser getrennte Behälterabgassystem abgeführt. Bei diesem Abgas besteht die Möglichkeit der Bildung von leichtflüchtigen Alkyljodiden, insbesondere von Methyljodid durch strahlenchemische Reaktionen am organischen Extraktionsmittel (5, 6, 7, 8, 9).

3. Auflöserabgassysteme in technischen Wiederaufarbeitungsanlagen

Die Prozeß-Abgassysteme in den technischen Anlagen. Der Grund liegt in der ausschließlichen Verwendung von wässrigen Verfahren zur Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe, d.h. in der Eingangsstufe die Auflösung der Brennstoffe in entsprechenden Säuren.

3.1 NFS-Anlage (USA)

Ein typisches Abgasreinigungssystem wird am Beispiel der Nuclear-Fuel-Services-Anlage (NFS) genauer betrachtet.

Die wichtigsten Auslegungsdaten sind:

Durchsatz: 1 t Uran/d
Lastfaktor: 85 % (NFS)
Abbrand: 20 000 MWd/t U
Spez. Leistung: 28 KW/kg U
Abklingzeit: 150 d

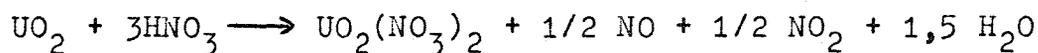
Das in Abb. 1 schematisch dargestellte Auflöser-Abgassystem besteht aus folgenden Stufen: 10)11)

1. Kondensator

Der bei der Auflösung mit siedender Salpetersäure entstehende Wasser- und Säuredampf wird in einem Rücklauf-Kondensator abgetrennt und als verdünnte Säure zum Auflöser zurückgeführt. Auf diese Weise wird ein Teil der Säure zurückgewonnen. Das Restabgas wird zur Abtrennung des restlichen NO₂ und des NO in einen Verweilbehälter und Wäscher geführt.

2. Verweilbehälter

Er dient zur Oxidation von NO zu NO₂ durch Luft oder Sauerstoff. Die Stickoxide entstehen bei der UO₂-Auflösung nach folgender Gleichung:



Die bei der Oxidation von NO zu NO₂ frei werdende Reaktionswärme wird durch Wasserkühlung abgeführt.

3. Wasch-Kolonne

In der dem Verweilbehälter nachgeschalteten Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen werden durch Natronlauge im Gegenstrom die nitrosen Gase und ein Teil des Ruthens und Tritiums abgetrennt. Auch die Hauptmenge des Jods wird von NaOH gebunden. Die Wascheffektivität für Jod liegt bei 90 - 95 % (DF 10 - 20).

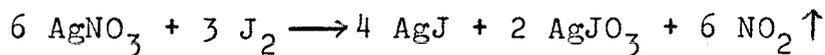
4. Erhitzer

In einem elektrischen Erhitzer, der leicht regelbar ist, wird das Abgas vor Eintritt in den Silberreaktor auf 200° C erhitzt.

5. Silberreaktor

Der Silberreaktor ist eine Füllkörperkolonne, die mit Silbernitrat-beschichteten keramischen Berl-Sätteln gepackt ist. Die Beschichtung geschieht durch Eintauchen der Füllkörper in eine 18 bis 20 molare Silbernitratlösung. Nach einer Eintauchdauer von 1 Minute werden die Füllkörper 4 Stunden bei 105 °C getrocknet.

Aus der Brutto-Reaktionsgleichung



geht hervor, daß die Jodrückhaltung dem Quadrat der NO₂-Konzentration umgekehrt proportional ist. Hieraus wird die Notwendigkeit einer möglichst vollständigen NO₂-Abtrennung in der vorausgehenden NaOH-Wäsche deutlich.

Bei der Auslegung der Heizung für den Silberreaktor muß berücksichtigt werden, daß ein Teil der dem Gas zugeführten Wärme bei der Dissoziation von N_2O_4 zu NO_2 verbraucht wird.

Bei einem Längen- zu Durchmesser Verhältnis des Reaktors von 4 ist die Füllkörperpackung so ausgeführt, daß eine Oberflächengeschwindigkeit von ca. 30 cm/sec erreicht wird. Der Abscheidegrad für elementares Jod beträgt unter Betriebsbedingungen ca. 99,5 % (DF $2 \cdot 10^2$). Die Dampf-Heizung am Silberreaktor wird für den Regenerier-Vorgang benötigt. Während der Regenerierung wird der zweite parallel geschaltete Reaktor eingesetzt.

Der Silberreaktor ist gegen Verunreinigungen oder Oberflächenkontamination anfälliger als Aktivkohle.¹²⁾

6. Kühler

Das den Silberreaktor verlassende Abgas wird auf ca. $110^\circ C$ abgekühlt.

7. Absolut-Filter (Kesselfilter)

In diesen Filtern aus Fiberglas werden die radioaktiven Partikel zurückgehalten. Die Wirksamkeit im Submicron-Bereich (0,01 - 1,3 micron) beträgt etwa 99,99 %. Die Filter sind bei Temperaturen bis $500^\circ C$ und bis zu 100 % Feuchte beständig.

8. Abluftgebläse

Das Gebläse fördert das Auflöserabgas zum 61 m hohen Abluftkamin und erzeugt im Auflöser einen Unterdruck von ca. 100 - 200 mm WS. Es sind zwei Gebläse umschaltbar vorgesehen.

9. Abluftkamin

Das gesamte Abluftvolumen beträgt 78 000 m³/h, die Ausstoßgeschwindigkeit 12 m/sec. Hiervon beträgt die mittlere Auflöserabgasmenge etwa 1000 m³/h (bei Aufarbeitung der Brennelemente des Yankee-Reaktors). Der gesamte Abscheidegrad von Wäscher und Silberreaktor für Jod beträgt ca. 99,95 % (2 x 10³). Die Prozeßabluft aus den Prozeßbehältern, den Analytischen- u. Probenahmezellen etc. wird in einem getrennten System, bestehend aus Kondensator, NaOH-Wäscher, Erhitzer, Absolutfilter und Gebläse gereinigt (ca. 460 m³/h).

3.2 Andere Prozeß-Abgassysteme

Die im Bau befindliche MFRP-Anlage (Midwest Fuel Recovery Plant) der GE hat ein der NFS-Anlage sehr ähnliches Prozeß-Abgasreinigungssystem mit Sodawäsche, Silberreaktor und Partikel-Filter (Glasfilter). Die Anlage ist für UO₂/PuO₂-Brennelementen (B.E.) mit 5 % U-235 Anreicherung ausgelegt.¹³⁾

Tagesdurchsatz:	1150 kg Uran
Lastfaktor:	72 % (MFRP)
Spezifische Leistung der B.E.:	30 KW/kg U maximal
Abbrand:	40 000 MWd/t U
Abklingzeit:	160 d

Für diese hohen spezifischen Leistungen und Abbrände der Brennelemente scheint die Verwendung eines Silberreaktors unumgänglich zu sein. Auch die Hanford-Anlage¹⁴⁾ verwendet einen Silberreaktor.

Die Eurochemic-Anlage¹⁵⁾ verwendet anstelle des Silberreaktors zwei Jodwäscher (siehe Abb. 2). Als Waschlösung dient in der einen Füllkörperkolonne normalerweise verdünnte Natronlauge, bei höherem Jodanteil kann auch NaHSO₃ oder verdünnte Salpetersäure mit Hg-Nitrat eingesetzt werden. Der andere Wäscher mit Glockenboden wird bei Bedarf zugeschaltet. Für das gasförmige Jod soll im Falle von NaOH in beiden Wäschern zusammen ein DF

von 5×10^2 (99,8 %) für Aerosole von ca. $2,5 \times 10^3$ erreicht werden. Die Eurochemic ist für Brennstoffe mit ca. 10 000 MWd/t U, 12 KW/kg U und 150 d Abklingzeit ausgelegt.

Ein weiterer Unterschied der Eurochemic zur NFS liegt in der stärkeren Rückgewinnung des NO_2 in Form von verdünnter Lössäure. In einer Absorptionskolonne werden mittels Wasser oder verdünnter Salpetersäure 65 bis 70 % des durch Oxidation des NO entstandenen NO_2 in Salpetersäure umgesetzt und zum Auflöser zurückgeführt. In der NFS-Anlage geht dieser NO_2 -Anteil zum Abfall.

Zur Verminderung des Säureverlustes wird in der Windscale II-Anlage¹⁶⁾ die sogenannte "rauchlose Auflösung" durchgeführt. Das Prinzip ist in Abb. 3 dargestellt.

Die bei der Auflösung¹⁾ entstehenden Abgase werden mit reinem Sauerstoff in Überschuß zur Oxidation von NO-Gas gemischt und anschließend in einem Kondensator (2) mit den Dämpfen niedergeschlagen. Das nicht kondensierte Gas wird im Gegenstrom mit 3 M HNO_3 gewaschen, wobei das restliche NO_2 absorbiert wird. Auf diese Weise tritt praktisch kein Säureverlust auf und die bei der Jodabtrennung im Silberreaktor störenden Stickoxide sind vollständig entfernt. Auch in der französischen Anlage von La Hague¹⁷⁾¹⁸⁾ wird dieses Prinzip angewendet.

4. Abschätzung des erforderlichen Rückhaltefaktors eines Jodfilter-Systems

Die Jod-Emissionsrate einer Wiederaufarbeitungsanlage ist vom aufzuarbeitenden Brennelementtyp und seiner Bestrahlungsgeschichte, von der Abklingzeit der Elemente, der täglichen Aufarbeitungsrate und dem Verfahren in der Head-end-Stufe abhängig. Die Jodkonzentration in der Umgebung einer Anlage hängt von den geographischen und vor allem meteorologischen Verhältnissen ab.

Um ein Gefühl für die Abhängigkeit des Jod-Rückhaltefaktors von diesen Einflußgrößen zu bekommen, soll im Folgenden die Jodfreisetzung bei der Wiederaufarbeitung von typischen LWR- und SNR-Brennelementen untersucht und der notwendige Jod-Abscheidegrad errechnet werden.

Es gelten folgende allgemeine Annahmen:

Aufarbeitungsrate: Brennstoffanfall von 10 000 MWe pro Jahr

Chop-leach Head-end-Verfahren: 100 % des Jods verflüchtigt.

Abluft-Kaminhöhe: 100 m, wobei die Schornsteinüberhöhung aufgrund des Austrittsimpulses mit eingeschlossen ist.

Mittlere Windgeschwindigkeit: Über das Jahr gemittelt 1 m/sec in Kaminhöhe

Der bei der Brennstoffauflösung abgegebene Anteil an flüchtigem Jod kann zwischen 30 und 95 % schwanken. Er ist stark von der Vorgeschichte der Brennelemente und vom Auflöseprozess abhängig. Bei der Berechnung wird in unserem Beispiel angenommen, daß ca. 50 % des gesamten Jods bei der mechanischen Zerlegung und die restlichen 50 % bei der Auflösung und Feedeinstellung gasförmig entweichen.

Zur Berechnung der mittleren Luftkonzentration \bar{X} in Ci/m³ wird der meteorologische Ausbreitungsfaktor I benützt, der normalerweise nach der Sutton-Formel¹⁹⁾ berechnet wird, wobei eine Gauß'sche Konzentrationsverteilung angenommen wird.

Wir benützen zur überschlägigen Berechnung einen Langzeitausbreitungsfaktor $I_e = 2 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{sec}$, der etwa den meteorologischen Verhältnissen am Standort der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe in einem Kaminabstand von ca. 1000 m entspricht. Dieser Wert liegt zwischen dem von A. Bayer²⁰⁾ ermittelten konservativen Standard-

Langzeitausbreitungsfaktor $\bar{I}_e = 1,1 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{sec}$ für schwankende Windrichtung und dem bei der MFRP-Anlage¹⁵⁾ zugrundegelegten Wert von $3 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{sec}$.

4.1 J-131-Emission bei Aufarbeitung fortschrittlicher LWR-Brennelemente

Einer jährlichen elektrischen Leistung von 9000 MW entspricht bei einem Lastfaktor von 80 % eine tägliche Aufarbeitungsrate von 1400 kg Uranoxid.

Brennstoffdaten:¹³⁾

Mittlerer Abbrand:	22 000 MWd/t
Spez. Leistung:	30 KW/kg Uran
Abklingzeit:	100 d
Jodaktivität:	0,15 Ci J-131/kg UO ₂

Mit diesen Daten ergibt sich die Jod-131-Rate im Prozeßabgas

$$Q = 2,43 \times 10^{-3} \text{ [Ci/sec]}$$

Ein sicherer Wert für den Rückhaltefaktor einer Auflöser-Abgasreinigung ist $DF = 10^3$ (Abscheidegrad 99,9 %). Damit wird die Emissionsrate

$$Q' = 2,43 \times 10^{-6} \text{ [Ci/sec]}$$

Unter der Annahme einer Langzeit-Ausbreitung errechnet sich eine mittlere Jod-131-Konzentration in der Luft von

$$X_e = Q'/\bar{I}_e = \frac{1,21 \times 10^{-12} \text{ [Ci/m}^3\text{]}}{\phantom{1,21 \times 10^{-12} \text{ [Ci/m}^3\text{]}}}$$

Der MZK-Wert für Jod-Inhalation beträgt $2 \times 10^{-9} \text{ [Ci/m}^3\text{]}$.²¹⁾
Damit ist $X_e < 1/10 \text{ MZK}_{\text{Inhalation}}$, wie vorgeschrieben.
Falls sich jedoch in der Umgebung der Anlage Weidegelände befindet, muß die schärfere Begrenzung für die Inkorporation von J-131 über die Gras-Kuh-Milch-Schilddrüsen-Kette (Milchzyklus) berücksichtigt werden. Wenn man für den Milchzyklus einen Rekonzentrationfaktor von 700 ²²⁾ zugrundelegt, ergibt sich ein MZK-Wert von

$$\text{MZK}_{\text{Milchzyklus}} = 2,9 \times 10^{-12} \text{ [Ci/m}^3\text{]} \text{ für die Schilddrüse}$$

eines Kindes bei einem Konsum von 1 l Milch pro Tag.
Damit ist $X_e > 1/10 \text{ MZK (Milchzyklus)}$.

4.2 J-131-Emission bei Aufarbeitung von SNR-Brennelementen

Einer jährlichen elektrischen Leistung von 9000 MW entspricht bei einem Lastfaktor von 80 % eine tägliche Aufarbeitungsrate von 667 kg UO_2/PuO_2 .

Brennstoffdaten:¹⁾

Mittlerer Abbrand:	80 000 MWd/t (Core)
Spez. Leistung:	130 KW/kg Oxid (Core)
Jodaktivität:	100 d - 0,7 Ci J-131/kg Oxid (Core)
	80 d - 4,28 " "
	30 d - 322 " "

Bei der Bestimmung der Jod-Emissionsrate wird von einer gemischten Core/Blanket-Aufarbeitung ausgegangen (siehe Tabelle 1²³⁾. Mit der eine Einheit bildenden Menge eines Cores und eines Axialblankets (Na1) wird die Hälfte des radialen Brutmantels gemeinsam aufgearbeitet, d.h. der Core-Brennstoff wird mit einer ca. 2,87-fachen Brutstoffmenge (SNR-Na1) vermischt. Bei der weiteren Betrachtung wird der geringe J-131 Anteil im Brutstoff vernach-

lässigt. Der mittlere Jod-131-Gehalt des 100 d abgeklungenen Brenn- und Brutstoffgemisches ist damit $0,7/2,87 = 0,244$ Ci/kg Oxid. Es wird mit 0,25 Ci J-131/kg Brenn- und Brutstoffoxid weitergerechnet.

Die Jod-131-Rate im Prozeßabgas wird

$$Q = 2,9 \times 10^{-3} \text{ [Ci/sec]}$$

Die Emissionsrate $Q' = 2,9 \times 10^{-6} \text{ [Ci/sec]}$ (DF 10^3)

$$\chi_e = Q'/I_e = \frac{1,45 \times 10^{-12}}{\text{[Ci/m}^3\text{]}}$$

χ_e liegt um ca. 500 % über dem 1/10 MZK-Wert nach dem Milchzyklus. Die höhere spez. Jodaktivität der SNR-Brennelemente, verglichen mit LWR-Brennelementen, wird durch die etwa halb so große Aufarbeitungsrate bei gleicher Abklingzeit von 100 d ungefähr ausgeglichen, so daß die Emissionsrate bei der Aufarbeitung der SNR-Elemente nur geringfügig höher wird. (Bei einer in unserem Beispiel 9000 MW_e jährlich entsprechenden Aufarbeitungsrate). Wenn der MZK_M-Wert nicht überschritten werden darf, muß der DF auf 5×10^3 gesteigert oder die Abklingzeit der B.E. vergrößert werden. Eine Verbesserung des DF bis maximal 10^4 kann bei einer sorgfältigen Auslegung des Abgasreinigungssystems, bestehend aus kaustischer Wäsche, Adsorption an beheiztem Silberreaktor und einem imprägnierten Aktivkohlefilter möglicherweise erreicht werden²⁴⁾.

4.3 Zusammenhang zwischen Abklingzeit, Aufarbeitungsrate und Rückhaltefaktor

In Tabelle 2 wurde der Mindestrückhaltefaktor (DF Soll) für J-131 unter Berücksichtigung der Inkorporation (Milchzyklus) bei der Aufarbeitung von typischen LWR- und SNR-Brennelementen in Abhängigkeit von der Abklingzeit, Brennstoffmischung und Aufarbeitungsrate zusammengestellt. Die ersten beiden Zeilen geben die oben errechneten Werte wieder.

Bei einem mittleren Langzeitausbreitungsfaktor von $2 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{sec}$ und einem nach dem Stand der Technik maximal erreichbaren Rückhaltefaktor von 10^4 (99,99 %) errechnet sich unter Zugrundelegung des 1/10 MZK-Wertes für den Milchzyklus von $2,9 \times 10^{-13} \text{ Ci/m}^3$ eine max. zulässige Emissionsrate am Abluftkamin von 5 bis $6 \times 10^{-7} \text{ Ci/sec}$ (0,052 Ci/d). Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Abklingzeit bei Aufarbeitungsraten von 1 t und mehr pro Tag (LWR oder LWR/SNR-Brennelemente) mindestens 100 d betragen muß. Bei einer gemischten Core/Blanket-Aufarbeitung von 670 kg SNR-Brennstoff pro Tag nach 30 d Abklingzeit ist ein Rückhaltefaktor von ca. $1,5 \times 10^6$ erforderlich. Anders ausgedrückt können bei einem maximal erreichbaren DF von 10^4 nur täglich ca. 2 kg SNR-Brennstoff bei 30 d Abklingzeit aufgearbeitet werden.

5. Alternativen zur Jodabtrennung aus dem Prozeßabgas

Eine Verbesserung des Auflöser-Abgasreinigungssystems durch zusätzlichen Einsatz von Molekularsieben, imprägnierten Aktivkohlefiltern oder Anionenaustauschern nach vorausgegangener quantitativer Abtrennung von Wasserdampf und Stickoxiden bringt bei deutlich höherem Aufwand allenfalls eine Verbesserung des DF um den Faktor 10. Das Problem der Jod-Abtrennung aus einer großen, Wasser und Stickoxide enthaltenden Auflöserabgasmenge kann durch folgende Methoden verringert werden.

5.1 Festhalten des Jods in der flüssigen Phase

Durch Zugabe von Quecksilbersalzen bei der Auflösung kann ein Großteil des Jods in der flüssigen Phase zurückgehalten werden. In der Savannah-River-Anlage (USA) wurde Jod bei der Auflösung kurzzeitig abgeklungener Brennelemente auf diese Weise quantitativ zurückgehalten.⁴⁾

Die Rückhaltung des Jods, d.h. Extraktion und Anreicherung im Solvent bewirkt allerdings eine verstärkte Strahlenzer-
setzung des Solvents und eine Verschleppung des Jods über alle
Extraktionszyklen. Das mit dem Behälterabgas entweichende
Radiojod incl. der Alkyljodide kann mittels imprägnierter Ak-
tivkohlefilter bis zu 99,9 % zurückgehalten werden.

5.2 Jodabtrennung vor der Auflösung

In Oak-Ridge ²⁵⁾ befindet sich ein Verfahren zur Abtrennung
von Jod, Spaltedelgasen und Tritium aus kurzzeitig abgeklunge-
nen Brennelementen des SNR vor dem Auflöseschritt in der Ent-
wicklung.

In einem zusätzlichen Head-end-Schritt werden die zerkleinerten
Brennstoffstücke (UO_2/PuO_2) in einem Ofen zunächst in einem
Stickstoffstrom auf ca. 450°C und nach 3 Stunden für weitere
3 Stunden unter einem N_2/O_2 -Strom auf 750°C erhitzt, wobei
das UO_2 zu U_3O_8 oxidiert wird. Etwa 94 % des gesamten freige-
setzten Jods wird bereits im ersten Schritt frei. Es konnten
etwa 90 - 98 % des im Brennstoff enthaltenen Jods verflüchtigt
werden. Die neben Jod u.a. freigesetzten Spaltedelgase und das
Tritium werden durch spezifische Methoden abgetrennt. Das Jod
kann in einem hintereinander geschalteten Fiberglasfilter,
Aktivkohlefilter und Molekularsieb wirksam zurückgehalten wer-
den.

Die wesentlichen Vorteile dieses zusätzlichen Jod-Abtrennschri-
tes sind:

- Erzeugung relativ kleiner Abgasvolumina mit hoher Jodkonzentration
- Wirksame Jodabtrennung in konzentrierter Form
- Geringer Waste-Anfall durch Vermeidung von Wäschern
- Praktisch keine Jodverschleppung in den Prozeß
- Verkürzung der Abklingzeit und/oder Vergrößerung der Aufarbeitungsrate
- Gleichzeitige Beseitigung von in schadhafte Brennstäbe einge-

drungenem Natrium bei Aufarbeitung von SNR-Brennelementen

6. Zusammenfassung

Bei der Abtrennung von J-131 aus dem Prozeßabgas dürfte nach dem Stand der Technik ein maximaler Abscheidegrad von 99,99 % erreichbar sein. Bei der Wiederaufarbeitung von Brennelementen aus thermischen Reaktoren mit üblichen Abklingzeiten von 140 bis 160 Tagen wirkt sich dieser Abscheidegrad nicht einschränkend auf die Aufarbeitungsraten aus. Es sind Anlagen mit einem Durchsatz von mehreren t/d möglich, wie die von der Fa. Allied Chemical Corp. geplante BNFP*-Anlage für 5 t LWR-B.E./d zeigt. Anders liegen die Verhältnisse bei der in der Zukunft zu erwartenden Aufarbeitung von SNR-Brennelementen. Hier strebt man kürzere Abklingzeiten bis zu 30 d an, da wegen des hohen Plutoniumgehaltes, d.h. wegen der hohen Pu-Zinskosten die Zeit, die die Brennelemente außerhalb des Reaktors sind, möglichst kurz sein soll. Bei einem DF von 10^4 für die J-131 Abtrennung muß jedoch bei einer täglichen Aufarbeitungsrate von ca. 670 kg SNR-Brennstoff (Tab. 21) bei Berücksichtigung des Milchzyklus die Abklingzeit mindestens 100 d betragen. Bei gleicher Aufarbeitungsrate, jedoch mit einer Abklingzeit von 30 d müßte der DF auf 10^6 bis 10^7 erhöht werden. Untersuchungen, das Jod in einem zusätzlichen Head-End-Schritt vor der Auflösung mit einem Rückhaltefaktor von 10^7 bis 10^8 abzutrennen, sind im ORNL im Gange.

*BNFP-Barnwell Nuclear Fuel Plant (USA)

7. Literaturverzeichnis

- 1) D. Gupta, F. Heller, R. Schröder, KFK-722 (Nov. 1968)
- 2) R.H. Allardice, KR-126, p. 406 (1967)
- 3) Ch.A. Blake, Jr., ORNL-4212 (1968)
- 4) S.R. Smith, Nucl.Appl. 5, 20 (1968)
- 5) S.R. Smith, Nucl.Appl. 3, 43 (1967)
- 6) R.E. Adams et al., ORNL-4040 (Jan. 1967)
- 7) W.E. Browning, Jr., R.D. Ackley, ORNL-3547, pp. 60 - 63
(March 1964)
- 8) W.E. Browning, Jr., R.D. Ackley, ORNL-3691, pp. 58 - 66
(June 1964)
- 9) W.A. Haller, R.W. Perkins, Health Physics, Vol. 13, 733 (1967)
- 10) Safety Analysis of the NFS, Docket Nr. 50 201 - 1/2/3 (July 1962)
- 11) USAEC-Report TID-23991, Vol. 2, NFS-Safeguards, Fig. 7.1.2
- 12) L. Silverman et al., 6th AEC Air Cleaning Conference, July 7 - 9
1959, TID-7593
- 13) Design and Analysis of the MFRP, Docket 50-268 (Nov. 1966)
- 14) L.R. Michels, Design and Operating Considerations for Off-Gas
Systems in Nuclear Processing Plants, Chem.Eng.Progr.Symposium
Series, Vol. 56, Nr. 28.
- 15) Eurochemic Plant, Safety Analysis, Pt. I/II/III, chap. 5 - 30
(Nov. 1965)
- 16) B.F. Warner, Kerntechnik 9. Jg., Heft 6, 249 (1967)

- 17) M. Duboz, Energie Nucléaire, Vol. 7, Nr. 4, 228 (Juni 1965)
- 18) R. Galley, Trans.Instn.Engrs.Chem., Vol. 36, 26 (1958)
- 19) O.G. Sutton, Micrometeorology, 1955
- 20) A. Bayer, KFK 646 (Sept. 1967)
- 21) Erste Strahlenschutzverordnung, Anlage II
- 22) Federal Radiation Council, Radioactivity Intake Guide for J-131, Report No. 2 (1961) und AEC-Regulations 10 CFR 20
- 23) W. Ochsenfeld, KFK 852 (1968)
- 24) E.L. Nicholson, ORNL-TM-1784 (1967)
- 25) ORNL-4272, Annual Progr. Report, P. 41 (1968)

Tabelle 1

Flächenbelegung von Jod an verschiedenen Stoffen bei 20 und 200° C (13)

Materialoberfläche 0,55 cm², mit verdünnter Salpetersäure gereinigt.

Versuchsdauer 1 h

Anströmgeschwindigkeit 3 m/min

Temperatur [°C]	Flächenbelegung ⁺ [µg/cm ²]			
	20	200	20	200
Jodkonzentration der Luft [g/dm ³]	0,5	0,73	37,2	46,5
Glas	0,015	0,043	0,40	0,45
Magnesium	0,031	0,21	1,96	1,83
Graphit	0,075	0,063	1,32	1,00
Aluminium	0,037	0,107	1,15	1,32
Weicheisen	0,50	0,36	1,52	5,7
Kupfer	0,90	2,0	17,2	108
Silber	0,81	1,6	40	90

⁺ Jeder Wert ist das Mittel aus drei Versuchen

Tabelle 2 Flächenbelegung von Jod an verschiedenen Stoffen in Anwesenheit von Wasserdampf (13)
 Materialoberfläche 1,6 cm², Temperatur 150° C, Versuchsdauer 4 h

Material	Ablagerungsgeschwindigkeit [cm/sec]		Flächenbelegung [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$] ⁺	
	40 % Wasserdampf	trocken	40 % Wasserdampf	trocken
Glas	0,0055	0,00001	1,82	0,00576
Aluminium	0,006	0,00046	1,98	0,265
Weicheisen(W.E.)	0,12	0,0013	40,0	0,75
Edelstahl	0,054	0,0050	17,9	2,88
Bestrichenes W.E	0,014	0,012	4,6	6,9
Kupfer	0,31	0,30	102,0	173,0
Silber	0,47	0,43	155,0	250,0

+ Die Jodmenge an der Oberfläche wurde aus der Gleichung zur Bestimmung der Ablagerungsgeschwindigkeit berechnet.

$$\text{Ablagerungsgeschwindigkeit [cm/sec]} = \frac{\text{aufgenommene Jodmenge } [\mu\text{g}/\text{cm}^2]}{\text{Jodkonzentr. der Luft } [\mu\text{g}/\text{cm}^3] \cdot \text{Zeit [sec]}}$$

Abb. 1 NFS - Abgasreinigung (DOG)

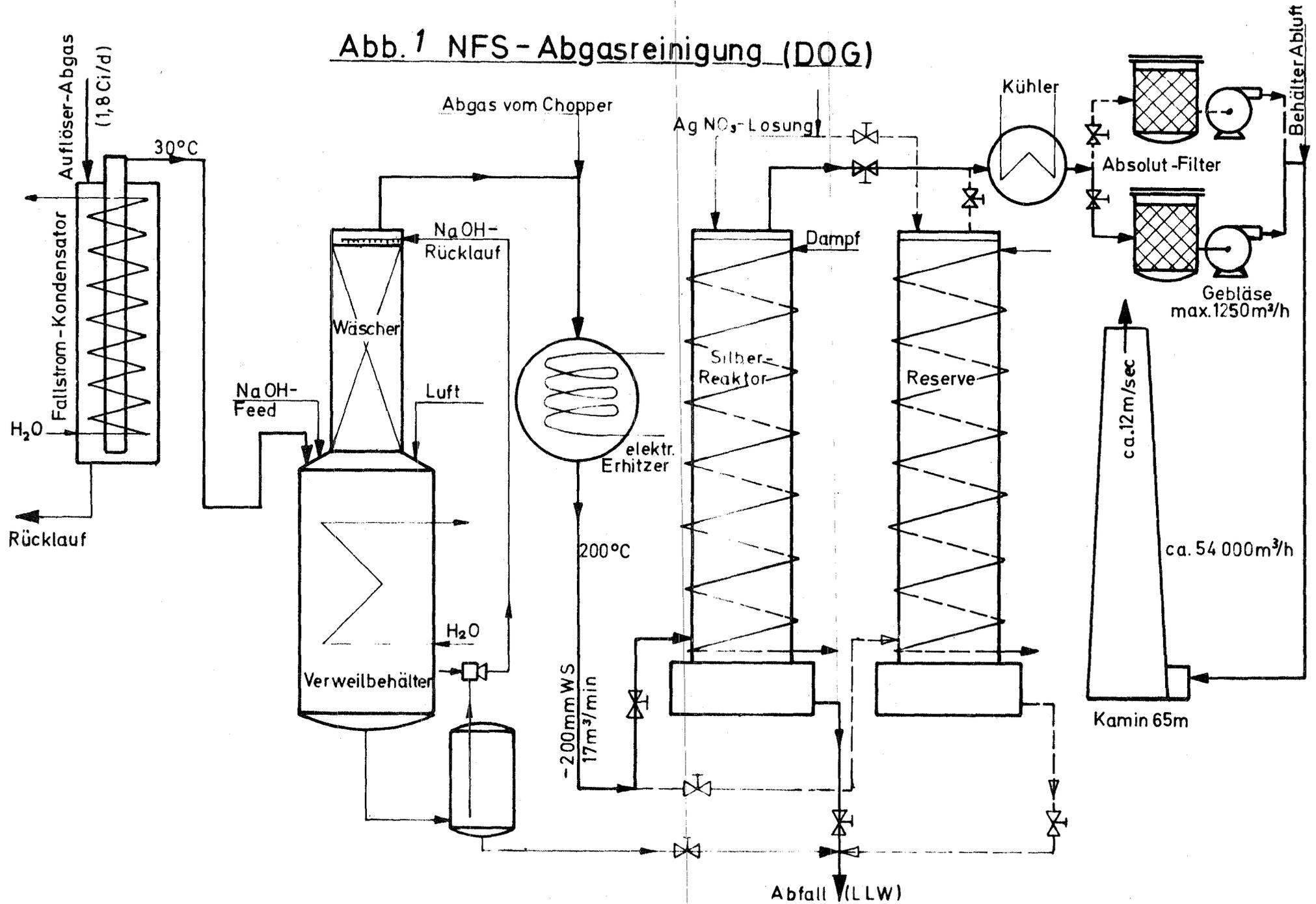


Abb 2 Eurochemic - Abgasreinigung

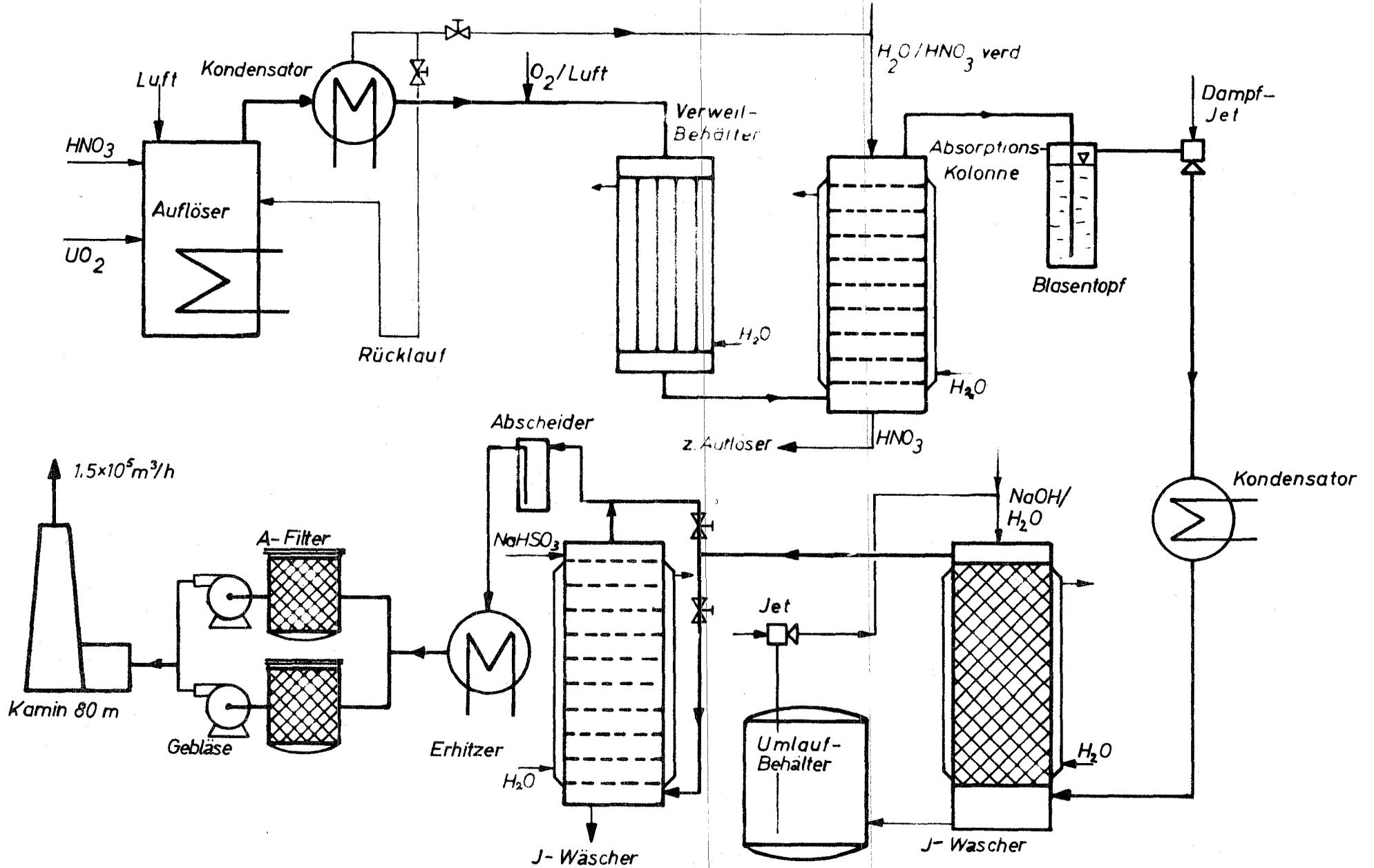


Abb. 3 Windscale II-Abgasreinigung

