

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

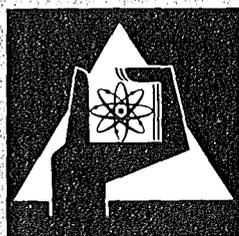
April 1973

KFK 1789

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

**Abtrennung, Behandlung und Lagerung von Spaltedelgasen  
aus kerntechnischen Anlagen**

W. Guber, G. Rudolph, J. Saidl



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

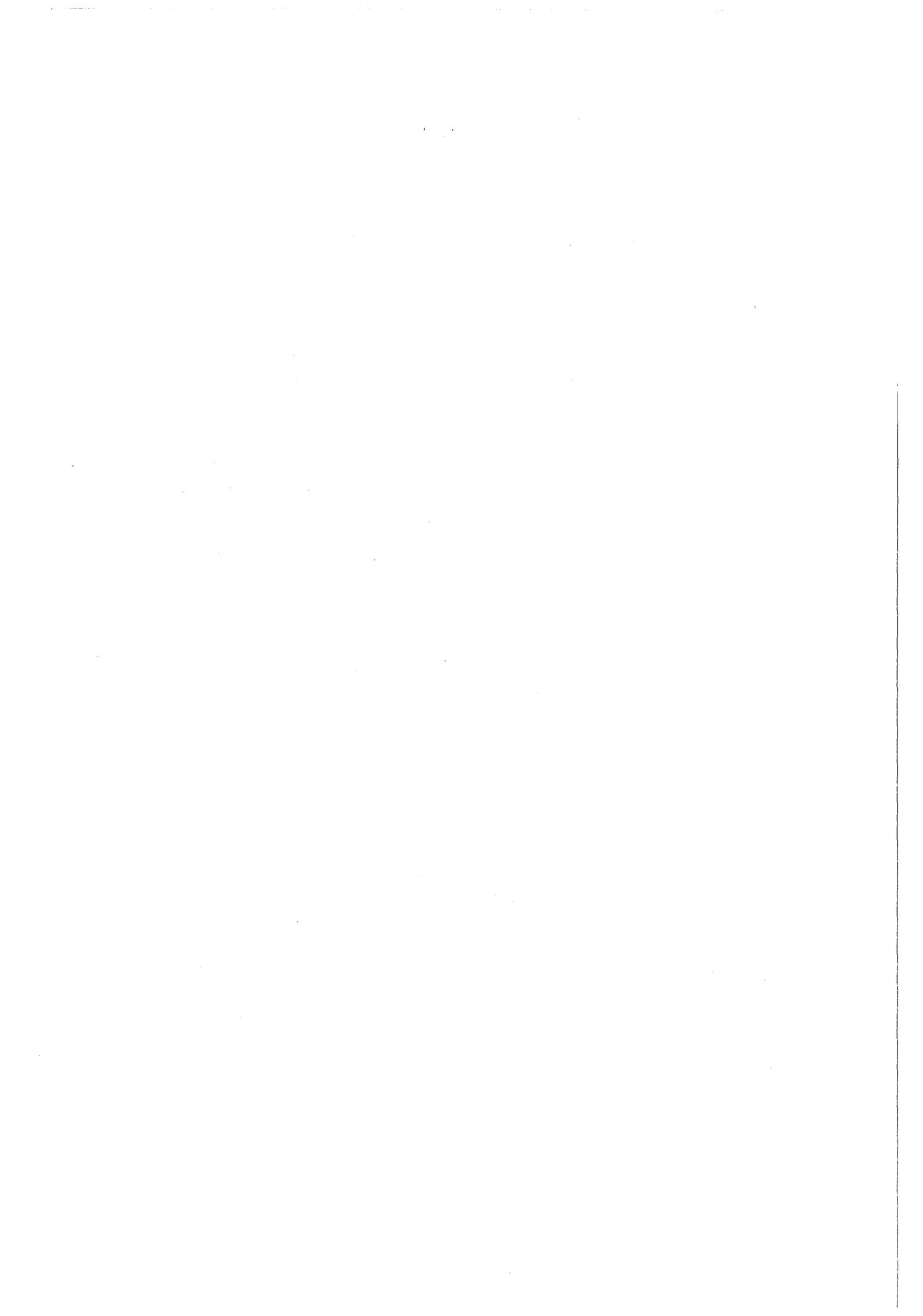
GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

## Berichtigungen zu KFK-1789

"Abtrennung, Behandlung und Lagerung von Spaltedelgasen aus kern-  
technischen Anlagen"

von W. Guber, G. Rudolph und J. Saidl

- Seite 1, Zeile 3 v.u., lies "Darin klingen nur die kurzlebigen  
Spaltedelgase ab.  $^{85}\text{Kr}$  wird bei Kernreaktoren, insbe-  
sondere aber bei Wiederaufarbeitungsanlagen über den  
Abluftkamin abgeblasen, was unter ungünstigen meteoro-  
logischen Bedingungen zu Überschreitungen der zulässi-  
gen Konzentrationen in unmittelbarer Nähe von großen  
Wiederaufarbeitungsanlagen für dieses Nuklid führen kann".
- Seite 2, Zeile 17 v.u., 9. Spalte, statt " $2,5 \cdot 10$ " lies " $2,5 \cdot 10^{-2}$ "
- Seite 2, Zeile 1 v.u., 9. Spalte, statt " $8,4 \cdot 10$ " lies " $8,4 \cdot 10^{-2}$ "
- Seite 5, Zeile 7 v.u., statt " $3,2 \cdot 10^{16}$ " lies " $3,12 \cdot 10^{16}$ "
- Seite 5, Zeile 2 v.u., lies "kumulative Spaltausbeute des betref-  
fenden Nuklids (o/o)"
- Seite 6, Zeile 15 v.o., 6. Spalte, statt "2,76" lies "27,6"
- Seite 7, Zeile 3 v.o., 2. Spalte, statt "IWR" lies "LWR"
- Seite 8, Zeile 12 v.o., statt "Spaltedelgase" lies "Strahlenbe-  
lastung"
- Seite 14, Zeile 8 und 7 v.u., 3. Spalte, statt " $1,7 \cdot 10^{10}$ " bzw.  
" $5,0 \cdot 10^{10}$ " lies " $1,7 \cdot 10^{-10}$ " bzw. " $5,0 \cdot 10^{-10}$ "
- Seite 21, Zeile 6 v.o., statt " $^{85}\text{Kr}$ " lies " $^{88}\text{Kr}$ "
- Seite 45, Zeile 12 v.o., statt " $1,17 \cdot 10^5$ " lies " $1,17 \cdot 10^6$ "
- Seite 45, Zeile 14 v.o., statt " $1,8 \cdot 10^3$ " lies " $1,8 \cdot 10^4$ ".



Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK - 1789

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Abtrennung, Behandlung und Lagerung von Spaltedelgasen  
aus kerntechnischen Anlagen

von

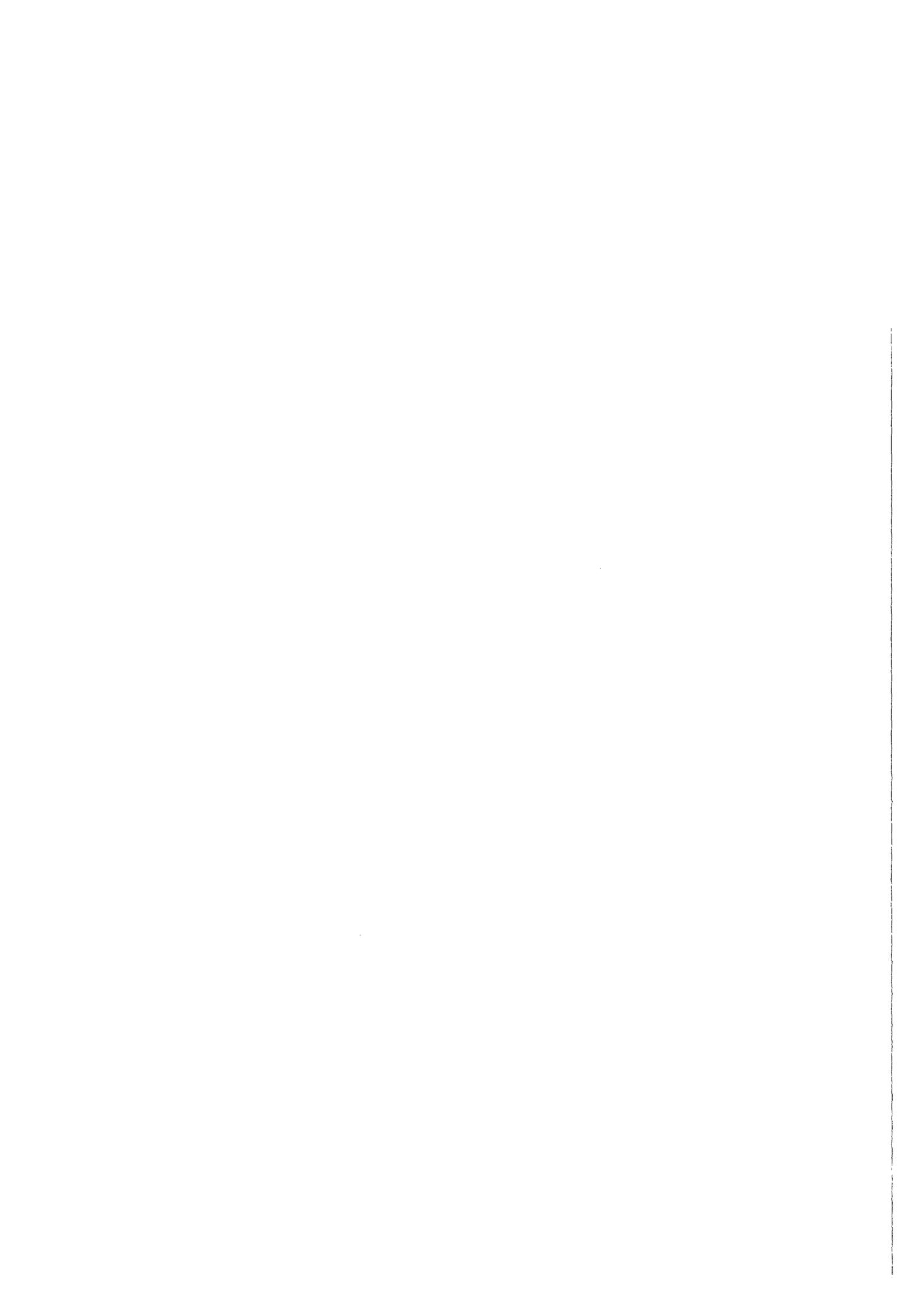
W. Guber, G. Rudolph, J. Saidl

Gesellschaft für Kernforschung mbH  
Karlsruhe



Erratum

S. 8, Zeile 12 v.o. statt  
"Spalteredelgase"  
lies "Strahlenbelastung"



## Zusammenfassung

Bei der Kernenergieerzeugung entstehen erhebliche Mengen der gasförmigen radioaktiven Spaltprodukte Krypton und Xenon, die bei unkontrollierter Freisetzung eine Strahlengefährdung für die Allgemeinheit bedeuten können. Die technischen Möglichkeiten zur Abtrennung der Spaltedelgase aus den Abgasströmen von Reaktoren und Wiederaufarbeitungsanlagen werden vorgestellt und miteinander verglichen. Nach einem Hinweis auf Verwendungsmöglichkeiten werden die Verfahren einer sicheren Einschließung und Endlagerung diskutiert.

## Separation, Treatment and Disposal of Fission Product Noble Gases from Nuclear Installations

### Abstract

Considerable amounts of the gaseous radioactive fission products krypton and xenon are generated at the nuclear power production, forming a radiation hazard for the general public in case of uncontrolled release. The technical possibilities of separating the fission product noble gases from the offgas streams of reactors and reprocessing plants are introduced and evaluated. After a mention of possible uses, the procedures of safe fixation and final disposal are discussed.

Eingereicht am 22.2.1973



## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Übersicht über das Problem der Spalteredelgase	1
1.1 Meßmethoden für gasförmige Spaltprodukte	3
1.2 Abschätzung der anfallenden Spalteredelgasmengen bis zum Jahr 2000	4
1.3 Strahlenbelastung durch Spalteredelgase	8
1.4 Spaltkryptongehalt der Erdatmosphäre	13
1.5 Strahlenbelastung der Spalteredelgase in der Umgebung von Wiederaufarbeitungsanlagen	15
1.6 Schlußfolgerungen	19
2. Abtrennmethoden für Spalteredelgase	19
2.1 Verzögerung der Spaltgasfreisetzung durch Adsorptionsstrecken	19
2.2 Abtrennung von Krypton und Xenon aus Gasgemischen	21
2.2.1 Kryogene Destillation	22
2.2.2 Adsorption an Feststoffen	25
2.2.3 Selektive Absorption mit Lösungsmitteln	28
2.2.4 Auswaschen mit flüssigem Kohlendioxid	31
2.2.5 Permselektive Membranen	35
2.2.6 Andere Verfahren	38
2.2.7 Zusammenfassung	39
3. Verwendungsmöglichkeiten für Spalteredelgase	39
4. Transport und Lagerung der abgetrennten Spalteredelgase	42
4.1 Transport	42
4.2 Lagerung	43
5. Schlußfolgerungen	47



## 1. Übersicht über das Problem der Spalteredelgase

Mit wachsender Zahl der Kernkraftwerke und der damit verbundenen Steigerung der zur Wiederaufarbeitung anfallenden Kernbrennstoffmengen erhält das Problem der Abtrennung und Lagerung der radioaktiven Spalteredelgase eine zunehmende Bedeutung.

Ogleich zunächst zur Beseitigung der Spalteredelgase eine Ableitung in die Atmosphäre nach Verdünnung mit inaktiver Luft vollauf genügt, ist abzusehen, daß dies in Zukunft nicht mehr in allen Fällen möglich sein wird.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die bei der Kernspaltung entstehenden Edelgasisotope, ihre Zerfallseigenschaften [1], ihre Spaltausbeuten [2, 3, 4, 5] sowie die maximal zulässigen Luftkonzentrationen [6]. Es zeigt sich, daß das längstlebige radioaktive Isotop  $^{85}\text{Kr}$  ist, gefolgt von  $^{131\text{m}}\text{Xe}$  und  $^{133}\text{Xe}$ . Daneben entsteht bei der Spaltung eine Menge kurzlebiger (Halbwertszeit Sekunden bis Stunden) und stabiler Isotope, die die langlebigen Nuklide verdünnen.

Spalteredelgase treten auf in der Abluft von Kernreaktoren und von Wiederaufbereitungsanlagen. In Reaktoren werden durch Leckagen von Brennelementen unter normalen Bedingungen weniger als 1 o/o der insgesamt erzeugten Spalteredelgase freigesetzt [7]; diese enthalten aber noch die meisten kurzlebigen Isotope (daneben ist in der Reaktorabluft radioaktives  $^{41}\text{Ar}$  vorhanden, das aber im Rahmen dieser Studie nicht behandelt werden soll). Die Abluftanlagen von Kernreaktoren enthalten daher im allgemeinen Verzögerungsstrecken für den radioaktiven Teil der Abluft. Darin klingen nur die kurzlebigen Spalteredelgase ab,  $^{85}\text{Kr}$  wird aber nach wie vor über den Abluftkamin abgeblasen, was unter

Tabelle 1 : Übersicht über die Spaltedelgase

Nuklid	Halb- wertszeit	Max. $\beta$ - Energie [MeV]	$\gamma$ -Energie [MeV]	Spaltausbeuten [%]			Spaltausbeuten [%]				Max. Luftkon- zentration [Ci/m <sup>3</sup> ] (§ 34, 1. SSV0)	
				<sup>232</sup> Th therm. Neutr.	<sup>233</sup> U therm. Neutr.	<sup>235</sup> U therm. Neutr.	<sup>238</sup> U schnelle Neutr. (Spaltspekt.)	<sup>238</sup> U 14 MeV- Neutronen	<sup>239</sup> Pu therm. Neutr.	<sup>239</sup> Pu schnelle Neutr. (Spaltspekt.)		<sup>239</sup> Pu 14 MeV- Neutronen
Kr-80	stabil	-	-									
82	stabil	-	-			9,1 · 10 <sup>-6</sup>						
83 m	1,86 h	-	0,009/0,032			4 · 10 <sup>-5</sup>				3,6 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	7 · 10 <sup>-6</sup>
83	stabil	-	-	0,09	0,3	0,52	0,40	0,768	0,29	0,38	0,204	
84	stabil	-	-	0,22	0,12	0,52	0,40	0,768	0,29	0,38	0,204	
85 m	4,4 h	0,83	0,15/0,305	0,075	0,28	0,97	0,85	1,29	0,47	0,52	0,347	
85	10,6 a	0,672	0,850/0,514	0,03	0,11	1,30	0,73	1,15	0,56	0,69	0,387	1 · 10 <sup>-7</sup>
86	stabil	-	-			0,271	0,153	0,24	0,12	0,145	0,081	3 · 10 <sup>-7</sup>
87	76 m	1,25/3,3/3,8	0,40/2,57			1,89	1,38	1,81	0,75	0,90	0,60	
88	2,8 h	0,52/0,9/2,7	0,028-4,87			2,53	1,70	1,9	0,91	1,14	0,741	2 · 10 <sup>-8</sup>
89	3,2 m	0,4-3,92	1,05-3,52			3,56	2,1	2,3	1,39	1,4	0,954	
90	33 s	2,0/3,9	$\gamma$	5,89	5,65	4,59	3,2	2,56	1,48	1,6	0,89	
91	57 s	3,6	$\gamma$	4,27	3,31	5,0	3,0	3,2	1,40	1,50	1,42	
92	4,4 s	8	$\gamma$	2,23	2,06	3,45	3,9	2,1	0,81	1,10	1,50	
93	2,0 s	8	$\gamma$	0,53	0,52	1,87	3,2	1,8	0,35	0,55	1,4	
94	1,0 s	8	$\gamma$	0,10	0,10	0,48	2,7	0,74	0,08	0,18	0,93	
95	kurz	8	$\gamma$			0,10 <sup>-3</sup>	1,9	0,16	0,15	0,04	0,38	
97	~ 1 s	8	$\gamma$			7 · 10 <sup>-5</sup>	1,5	0,63	1,2 · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	0,11	
						6 · 10 <sup>-5</sup>	0,24	-	-	-	-	
Xe-128	stabil	-	-			0,5						
129	stabil	-	-	1,0 · 10 <sup>-4</sup>	7 · 10 <sup>-4</sup>	1,0	0,88	2,9	1,7	1,2	1,02	
130	stabil	-	-			1,17 · 10 <sup>-3</sup>	3,3 · 10 <sup>-2</sup>	-	5,5 · 10 <sup>-3</sup>	9 · 10 <sup>-3</sup>	5,5 · 10 <sup>-4</sup>	
131 m	12 d	-	0,164			1,7 · 10 <sup>-2</sup>	1,9 · 10 <sup>-2</sup>	-	2,2 · 10 <sup>-2</sup>	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	1,8 · 10 <sup>-2</sup>	4 · 10 <sup>-7</sup>
131	stabil	-	-	0,42	0,49	2,91	3,2	4,1	3,69	3,4	3,08	
132	stabil	-	-			4,26	4,7	4,9	5,2	3,75	4,56	
133 m	2,3 d	0,347	0,233			0,16			0,15			
133	5,27 d	-	0,08-0,385			6,69	5,5	6,57	6,6	5,7	6,59	3 · 10 <sup>-7</sup>
134	stabil	-	-	0,17	0,19	7,8	6,6	6,68	7,31	6,4	7,94	
135 m	15 m	-	0,53			1,8			1,9			
135	9,1 h	0,91 ...	0,247-0,664	1,00	1,11	6,3	6,0	5,3	7,21	6,8	7,3	1 · 10 <sup>-7</sup>
136	stabil	-	-	3,36	4,83	6,46	5,9	5,89	6,66	6,9	7,04	
137	3,9 m	3,5	0,27-0,45			6,0	4,5	6,2	5,4	6,2	6,46	
138	17 m	2,4	0,42 - 2,0			5,9	3,7	5,5	5,0	5,0	6,5	
139	41 s	8	0,22; 0,30			5,4	3,0	4,8	0,55	3,0	5,63	
140	16 s	8	0,13	4,71	3,23	3,8	3,9	2,6	1,7	1,4	4,15	
141	1,7 s	8	$\gamma$	1,87	1,47	1,33	2,4	1,1	0,45	0,40	2,03	
142	15 s	8	$\gamma$	0,4	0,4	0,35	1,4	0,47	0,08	0,11	0,68	
143	1 s	8	$\gamma$			4,5 · 10 <sup>-2</sup>	0,59	0,31	1,2 · 10 <sup>-2</sup>	1,3 · 10 <sup>-2</sup>	0,13	
144	~ 1 s	8	$\gamma$			5,1 · 10 <sup>-2</sup>	6 · 10 <sup>-3</sup>	8,4 · 10	1,1 · 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	1,5 · 10 <sup>-2</sup>	

ungünstigen meteorologischen Bedingungen zu Überschreitungen der zulässigen Konzentrationen in unmittelbarer Nähe der Kernkraftwerke für dieses Nuklid führen kann.

In Wiederaufarbeitungsanlagen werden die restlichen 99 o/o der insgesamt erzeugten Spaltedelgase während des Auflösevorganges freigesetzt. Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, daß im Falle von LWR-Brennstoff, der im allgemeinen nach einer Kühlzeit von 150 Tagen aufgearbeitet wird, nur noch  $^{85}\text{Kr}$  eine Rolle spielt; wird bei SNR-Brennstoffen das 30-Tage-Kühlkonzept angewendet, so kommen noch  $^{131\text{m}}\text{Xe}$  und  $^{133}\text{Xe}$  dazu. Das Volumen der Auflöserabgase einer Wiederaufbereitungsanlage ist wesentlich kleiner als das Abgasvolumen aus Reaktoren; dementsprechend sind die Spaltedelgase stärker angereichert. Auch die chemische Zusammensetzung des Abfalls ist unterschiedlich. Infolgedessen müssen für die beiden Fälle des Kernreaktors und der Wiederaufbereitungsanlage weitgehend verschiedene Abtrennverfahren angewendet werden (Kap. 2).

#### 1.1 Meßmethoden für gasförmige Spaltprodukte

Die Bestimmung gasförmiger Spaltprodukte interessiert hauptsächlich im Rahmen des Strahlenschutzes zu Überwachungszwecken. Die Hauptschwierigkeit dabei ist, daß die zu messenden Substanzen meistens in sehr hohen Verdünnungen vorliegen. Nur im Falle der Prozeßkontrolle bei Anreicherungs- und Trennverfahren kommen auch Messungen im konzentrierten Zustand vor.

Für die Messungen gasförmiger Radionuklide kommen Großflächenzähler, Ionisationskammern und Szintillationszähler in Frage. In allen Fällen ist sowohl die diskontinuierliche

als auch die kontinuierliche Messung im Durchfluß möglich. Großflächenzähler werden häufig für kontinuierliche Messungen in Abluftanlagen zur Kontrolle und Überwachung eingesetzt [8]. Die Ionisationskammer ist für genaueste Messungen für sehr kleine Impulsraten bis zu weniger als 1 Ipm bei entsprechend langen Meßzeiten gut geeignet [8]. Szintillationszähler [9], von denen es viele Bauarten gibt, sind universell verwendbar. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie die gleichzeitige Messung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen erlauben, so daß sich z.B.  $^{85}\text{Kr}$  und  $^{133}\text{Xe}$  nebeneinander bestimmen lassen.

## 1.2 Abschätzung der anfallenden Spaltedelgasmengen bis zum Jahr 2000

Auf der Basis der bis zum Jahr 2000 vorliegenden Schätzungen über den Zuwachs der Kernenergie [10, 11, 12, 13] werden in den folgenden Tabellen die zu erwartenden Spaltedelgasmengen ermittelt. Zunächst sind in Tabelle 2 Angaben über Gesamtmenge und Aktivität der Spaltedelgase pro Tonne bestrahlter Brennstoff zusammengestellt.

Die Berechnung erfolgte nach folgender Beziehung:

$$A = \frac{F \cdot y_i (1 - e^{-\lambda_i \tau_B}) \cdot e^{-\lambda_i t}}{3,71 \cdot 10^{10}} \quad \left( \frac{\text{Curie}}{t_{\text{Brennstoff}}} \right)$$

Dabei bedeuten:

F - Spaltrate;  $F = \bar{r} \frac{1}{\epsilon_{o \text{ sp}}} \quad \left( \frac{\text{Spaltungen}}{t_{\text{Brennstoff}} \cdot \text{sek}} \right)$

$\bar{r}$  - mittlere spezifische Leistung des Reaktors  $\left( \frac{\text{MW}}{t_{\text{Brennstoff}}} \right)$

$\epsilon_{o \text{ sp}}$  - Energie pro Spaltung;  $\frac{1}{\epsilon_{o \text{ sp}}} = 3,2 \cdot 10^{16} \quad \left( \frac{\text{Spaltungen}}{\text{MW} \cdot \text{sek}} \right)$

$\tau_B$  - Bestrahlungszeit im Reaktor  $\tau_B = \frac{A_B}{\bar{r} \cdot \kappa}$

$A_B$  - Abbrand  $\left( \frac{\text{MWd}}{t_{\text{Brennstoff}}} \right)$

$\kappa$  - Lastfaktor

t - Kühlzeit des bestrahlten Kernbrennstoffs

$y_i$  - kumulative Spaltausbeute des betreffenden Nuklids

$\lambda_i$  - Zerfallskonstante des Nuklids

Tabelle 2: Menge und Aktivität der Spaltedalgase pro Tonne bestrahlten Kernbrennstoff für verschiedene Reaktoren und Abkühlzeiten

Reaktortype	LWR (ORNL)	LWR (SSW)	LMFBR (ORNL)		SNR		THTR
$\bar{P}$ [MW/t]	30,0	27,0	58,23	148,15	160,0	41,5	83,2
Abbrand [Mwd/t]	33,000	27,000	33,000	80,000	30,000	22,000	129,000
<u>Bildung von Kr</u>							
$^{85}\text{Kr}$ [Ci/t]							
Abkühlzeit 0 d	$1,15 \cdot 10^4$	$1,42 \cdot 10^4$	$1,025 \cdot 10^4$	$2,49 \cdot 10^4$	$4,31 \cdot 10^4$	$1,024 \cdot 10^4$	$1,81 \cdot 10^4$
30 d	$1,145 \cdot 10^4$	$1,41 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^4$	$2,48 \cdot 10^4$	$4,29 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^4$	$1,80 \cdot 10^4$
150 d	$1,12 \cdot 10^4$	$1,38 \cdot 10^4$	$9,98 \cdot 10^3$	$2,43 \cdot 10^4$	$4,20 \cdot 10^4$	$9,97 \cdot 10^3$	$1,76 \cdot 10^4$
$^{85}\text{Kr}$ [l/t]							
Abkühlzeit 0 d	7,57	9,34	6,74	16,4	28,4	6,74	11,92
30 d	7,53	9,28	6,71	16,3	28,2	6,71	11,86
150 d	7,37	9,08	6,56	16,0	2,76	6,56	11,59
Krypton insg. [l/t]							
Abkühlzeit 0 d	99,90	123,13	83,69	204,08	352,15	83,69	
30 d	99,86	123,07	83,66	203,98	351,95	83,66	
150 d	99,70	122,87	83,51	203,68	351,35	83,51	191,0
<u>Bildung von Xe</u>							
Xe insgesamt [Ci/t]							
Abkühlzeit 0 d	$2,91 \cdot 10^5$	$2,18 \cdot 10^5$	$4,55 \cdot 10^5$	$7,97 \cdot 10^6$	$1,16 \cdot 10^7$	$4,55 \cdot 10^5$	$1,67 \cdot 10^7$
30 d	$4,27 \cdot 10^4$	$3,86 \cdot 10^4$	$8,06 \cdot 10^4$	$1,96 \cdot 10^5$	$2,86 \cdot 10^5$	$8,06 \cdot 10^4$	$3,44 \cdot 10^5$
150 d	3,28	2,97	6,2	17,9	26,1	6,2	26,3
Xe insgesamt [l/t]							
Abkühlzeit 150 d	$9,52 \cdot 10^2$	$1,14 \cdot 10^3$	$7,27 \cdot 10^2$	$2,10 \cdot 10^3$	$3,06 \cdot 10^3$	$7,27 \cdot 10^2$	$3,10 \cdot 10^3$
<u>Bildung von Spaltedelgasen (insgesamt)</u>							
[l/t]							
Abkühlzeit 150 d	$1,052 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^3$	$8,11 \cdot 10^2$	$2,30 \cdot 10^3$	$3,41 \cdot 10^3$	$8,11 \cdot 10^2$	$3,29 \cdot 10^3$
[14000 Mwd]							
Abkühlzeit 150 d	31,9	46,7	24,6	28,8	113,6	24,6	25,5
basierend auf Literaturangaben in:							
	[10]	[14]	[10]	[15]	[14, 16]	[14]	[17]

Tabelle 3: Jahresanfall von Spaltedelgasen in normierten Kernkraftwerken  
einer Leistung von 1000 MWe (Kühlzeit des Brennstoffs 150 d)

Spaltedelgas	IWR	SNR	THTR
Kr und Xe insgesamt [1]	$3,50 \cdot 10^4$	$2,26 \cdot 10^4$	$2,76 \cdot 10^4$
Kr insgesamt [1]	$3,41 \cdot 10^3$	$2,33 \cdot 10^3$	$1,59 \cdot 10^3$
Vol.o/o Kr von Kr + Xe insg.	9,5	10,2	5,8
$^{85}\text{Kr}$ [Ci]	$3,83 \cdot 10^5$	$2,78 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^5$
$^{85}\text{Kr}$ [1]	$2,57 \cdot 10^2$	$1,82 \cdot 10^2$	$9,66 \cdot 10^1$
Vol.o/o $^{85}\text{Kr}$ von Kr insg.	7,54	7,82	6,08
Vol.o/o $^{85}\text{Kr}$ von Kr + Xe insg.	0,73	0,81	0,35
Xe insgesamt [1]	$3,16 \cdot 10^4$	$2,03 \cdot 10^4$	$2,60 \cdot 10^4$
Vol.o/o Xe von Kr + Xe insg.	90,5	89,8	94,2

Tabelle 3 gibt den zu erwartenden Jahresanfall in verschiedenen Reaktortypen an. Alle Reaktoren sind dabei auf eine einheitliche Leistung von 1000 MWe normiert. Es werden Werte für eine Kühlzeit von 150 Tagen nach Reaktor-entnahme angegeben. Tabelle 4 zeigt die jährlich anfallenden und die kumulierten Werte für die BRD, berechnet nach den Prognosen für die Energieerzeugung. Als Vergleich sind entsprechende Werte für Großbritannien und die USA angeführt. In Abb. 1 bis 3 sind diese Werte graphisch dargestellt.

### 1.3 Strahlenbelastung durch Spalteredelgase

Für die Berechnung der Spalteredelgase einer Person, die sich in einer radioaktive Edelgase enthaltenden Atmosphäre aufhält, sind verschiedene Methoden abgeleitet worden [11, 13, 18]. Nach ADAMS [11] (Appendix 1) setzt sie sich aus folgenden Komponenten zusammen:

1. Mittlere  $\gamma$ - und Bremsstrahlungs-Dosisleistung im Körper,
2. kombinierte  $\gamma$ - und Bremsstrahlungs-Dosisleistung auf die Körperoberfläche, die als Gonadendosis angenommen werden kann,
3.  $\beta$ -Strahlen-Dosisleistung auf die Körperoberfläche.

Für jede dieser Strahlungsarten läßt sich eine Formel für die Dosisleistung ableiten, die durch einen gegebenen  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt der Luft bewirkt wird [11]. Tabelle 5 zeigt danach berechnete Werte, umgerechnet auf eine Aufenthaltsdauer von einem Jahr.

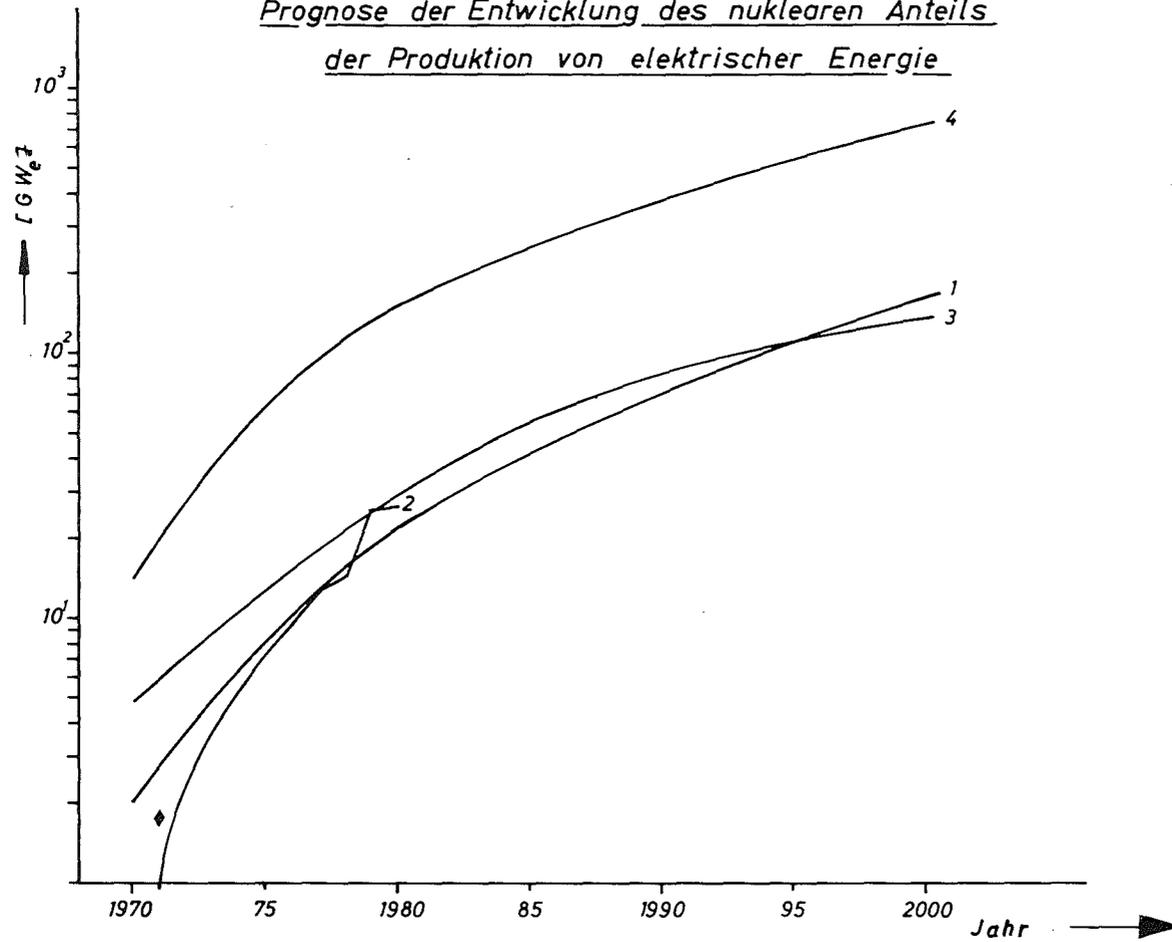
Tabelle 4: Berechnung der  $^{85}\text{Kr}$ -Aktivität und Gesamt-Krypton-Menge als Funktion der Schätzungen des nuklearen Anteils an der elektrischen Energieerzeugung

Jahr	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000
<u>Von Kernkraftwerken produzierte elektrische Energie [GW]</u>							
<u>Bundesrepublik [12]</u>							
LWR	2	8	20	38	50	64	80
SNR				1	10	23	40
THTR				1	10	23	40
Gesamt	2	8	20	40	70	110	160
<u>Großbritannien [11]</u>							
	4,8	12,3	28,8	54,8	82,6	110,0	137,0
<u>USA: nach [10]</u>							
	14	63	149	281	481	788	1294
nach [13]							
	6,1		153		368		735
<u>Gesamte Welt [13]</u>							
	24	125	353	827	1660	2900	4500
<u>Krypton-Menge und -Aktivität</u>							
<u>Bundesrepublik</u>							
Aktivität [Ci/a]							
LWR	$7,66 \cdot 10^5$	$3,06 \cdot 10^6$	$7,66 \cdot 10^6$	$1,46 \cdot 10^7$	$1,92 \cdot 10^7$	$2,45 \cdot 10^7$	$3,06 \cdot 10^7$
SNR				$2,78 \cdot 10^5$	$2,78 \cdot 10^6$	$6,39 \cdot 10^6$	$1,11 \cdot 10^7$
THTR				$1,47 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^6$	$3,38 \cdot 10^6$	$5,88 \cdot 10^6$
Gesamt	$7,66 \cdot 10^5$	$3,06 \cdot 10^6$	$7,66 \cdot 10^6$	$1,50 \cdot 10^7$	$2,34 \cdot 10^7$	$3,43 \cdot 10^7$	$4,76 \cdot 10^7$
Menge [l/a]							
	$7,08 \cdot 10^3$	$2,73 \cdot 10^4$	$6,84 \cdot 10^4$	$1,34 \cdot 10^5$	$2,08 \cdot 10^5$	$3,05 \cdot 10^5$	$4,25 \cdot 10^5$
Stahlflaschen /a <sup>+) </sup>							
	1,4	5,4	13,4	26,3	41,0	60,0	83,5
<u>Großbritannien [Ci/a]</u>							
nach [11]	$1,4 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$	$5,4 \cdot 10^6$	$9,2 \cdot 10^6$	$1,27 \cdot 10^7$	$1,46 \cdot 10^7$	$1,54 \cdot 10^7$
<u>USA [Ci/a]</u>							
nach [10]	$5,9 \cdot 10^5$		$3,3 \cdot 10^7$		$9,0 \cdot 10^7$		$1,48 \cdot 10^8$
nach [13]							
	$1,68 \cdot 10^6$	$1,83 \cdot 10^7$	$4,36 \cdot 10^7$	$8,15 \cdot 10^7$	$1,34 \cdot 10^8$	$1,94 \cdot 10^8$	$2,84 \cdot 10^8$
<u>Gesamte Welt [Ci/a]</u>							
	$6,59 \cdot 10^6$	$3,63 \cdot 10^7$	$1,03 \cdot 10^8$	$2,40 \cdot 10^8$	$4,61 \cdot 10^8$	$7,13 \cdot 10^8$	$9,38 \cdot 10^8$
<u>Kumulierte Kr-Mengen</u>							
<u>Bundesrepublik</u>							
$^{85}\text{Kr}$ [MCi]							
	0,77	9,8	$3,20 \cdot 10^1$	$7,62 \cdot 10^1$	$1,43 \cdot 10^2$	$2,36 \cdot 10^2$	$3,57 \cdot 10^2$
Kr insgesamt [l]							
	$7,08 \cdot 10^3$	$9,83 \cdot 10^4$	$3,45 \cdot 10^5$	$8,74 \cdot 10^5$	$1,76 \cdot 10^6$	$3,08 \cdot 10^6$	$4,97 \cdot 10^6$
Stahlflaschen <sup>+) </sup>							
	1,4	19,3	67,8	171,9	345,4	606,0	976,5
<u>Nordhemisphäre [Ci]</u>							
[13]	$5,5 \cdot 10^7$	$1,16 \cdot 10^8$	$3,39 \cdot 10^8$	$9,01 \cdot 10^8$	$2,07 \cdot 10^9$	$3,87 \cdot 10^9$	$6,28 \cdot 10^9$

<sup>+)</sup>  berechnet unter der Annahme, daß das Spaltkrypton durch ein spezielles Verfahren abgetrennt und in Stahlflaschen zu  $5,1 \cdot 10^3$  l gelagert wird.

Abb. 1

Prognose der Entwicklung des nuklearen Anteils  
der Produktion von elektrischer Energie



- 1 BRD [12]
- 2 BRD nach atw-report [69]
- 3 GB [11]
- 4 USA [13]
- ♦ Wert für 1971

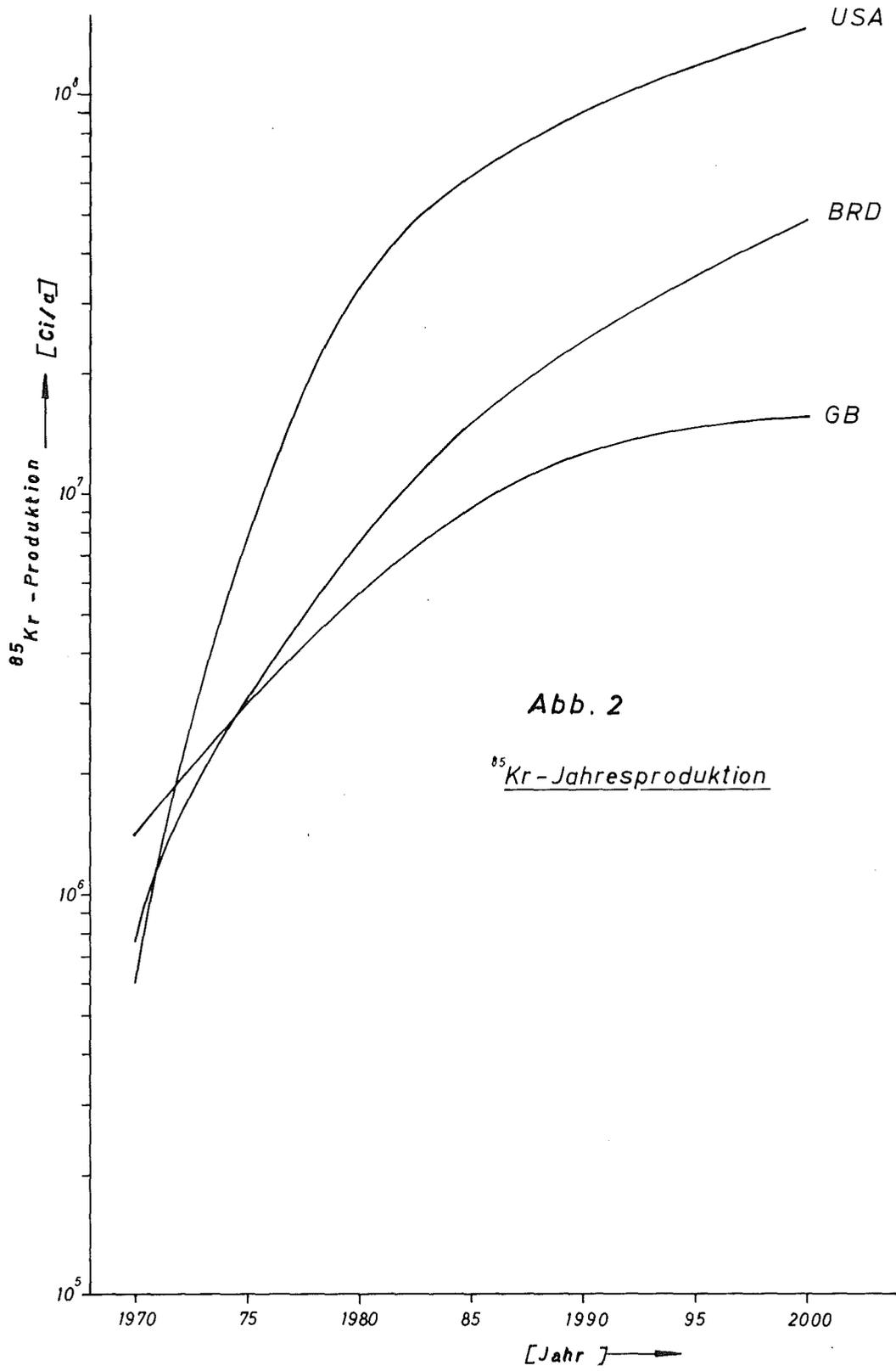


Abb. 2

$^{85}\text{Kr}$ -Jahresproduktion

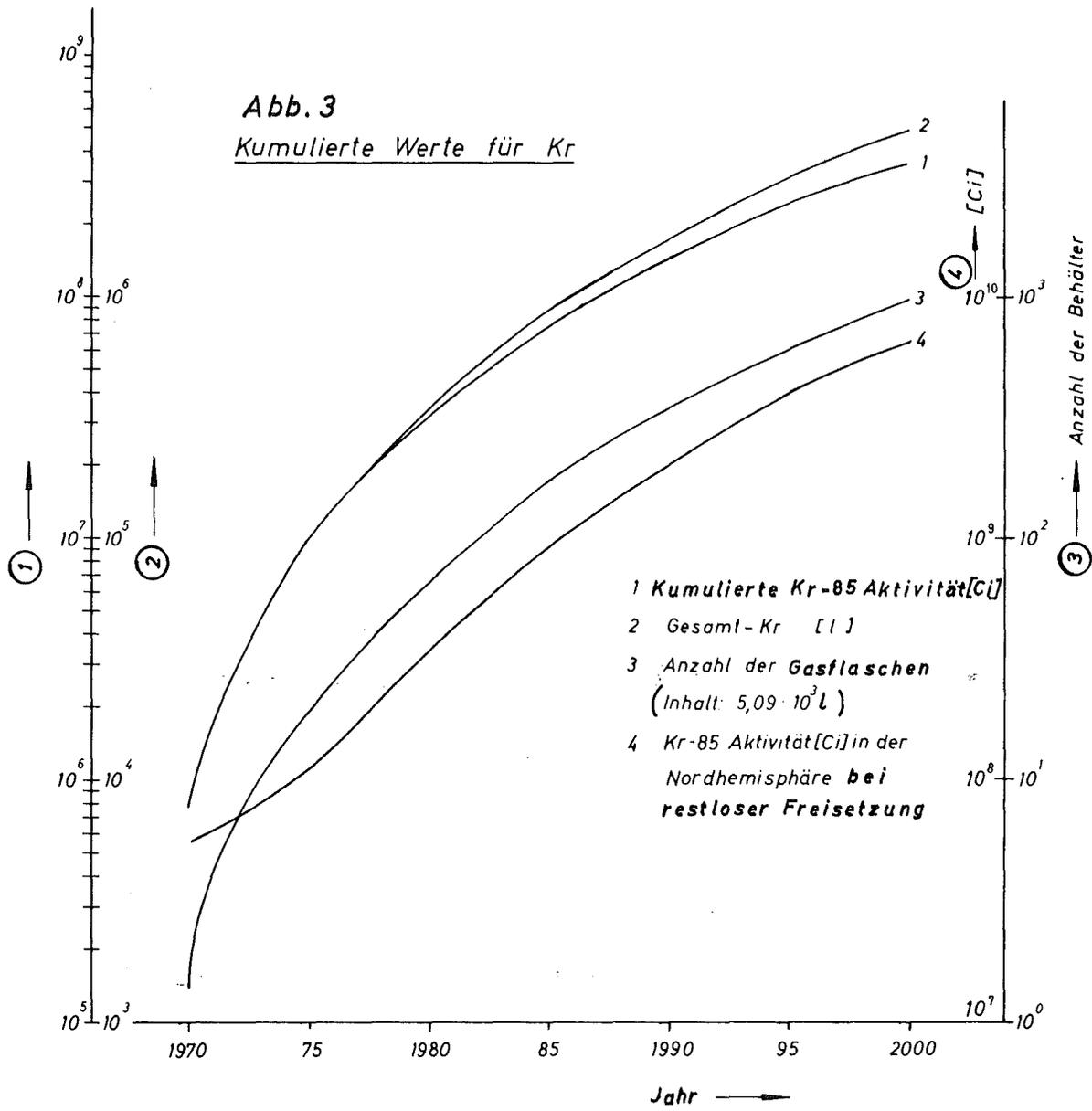


Tabelle 5: Dosisleistung durch  $^{85}\text{Kr}$  in der Luft

Konzentration von $^{85}\text{Kr}$ in der Luft (15° C, 760 Torr)	Dosisleistung [rad/Jahr]
1 pCi/m <sup>3</sup>	Haut 2,08
	Keimdrüsen 1,73 · 10 <sup>-2</sup>
	Körper 1,41 · 10 <sup>-2</sup>
1 pCi/g	Haut 2,54 · 10 <sup>-3</sup>
	Keimdrüsen 2,12 · 10 <sup>-5</sup>
	Körper 1,73 · 10 <sup>-5</sup>

In ähnlicher Weise lassen sich auch Dosisleistungen für  $^{131\text{m}}\text{Xe}$  und  $^{133}\text{Xe}$  berechnen. Wegen der niedrigeren  $\beta$ -Energie betragen die Werte für die Körperoberfläche etwa 60 o/o der  $^{85}\text{Kr}$ -Werte. Die Gonadendosen liegen dagegen infolge des höheren Anteils an  $\gamma$ -Strahlung um etwa eine Größenordnung höher.

#### 1.4 Spaltkryptongehalt der Erdatmosphäre

Es gibt einen natürlichen Gehalt von  $^{85}\text{Kr}$  in der Atmosphäre, der hauptsächlich durch Spontanspaltung von Uran entsteht.

Die Spaltausbeuten der Kryptonisotope 83 bis 86 bei der Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$  sind gemessen worden [19]. Daraus und aus den Daten von Tabelle 6 läßt sich die aus Spontanspaltungen herrührende Aktivität des natürlichen Krypton zu  $8 \cdot 10^{-16}$  Ci  $^{85}\text{Kr}/\text{g}$  berechnen [20].

Tabelle 6: Geochemische Daten zur Berechnung der Kryptonbelastung [20]

Erdoberfläche	$5,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$
Dichte der oberen Erdschicht (bis zu 10 m Tiefe)	2,7 g/cm <sup>3</sup>
Urangehalt in der Erdrinde (CLARKE-Zahl)	$4 \cdot 10^{-4}$ Gew.o/o
Gesamtgewicht der Luft	$5,2 \cdot 10^{21} \text{ g}$
Gesamtgewicht von Krypton in der Luft	$1,7 \cdot 10^{16} \text{ g}$
Gewichtsverhältnis Krypton : Luft	$3,3 \cdot 10^{-6}$

In Tabelle 7 sind einige tatsächlich gemessene Werte des <sup>85</sup>Kr-Gehaltes in natürlichem Krypton bzw. in der Atmosphäre zusammengestellt. Die Unterschiede zum berechneten Wert sind auf die Entwicklung der Kernindustrie zurückzuführen.

Tabelle 7: Gemessene <sup>85</sup>Kr-Aktivität an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche

Ort	Jahr	spez. Aktivität [Ci/g Kr]	Literatur
Deutschland	1959	$1,7 \cdot 10^{10}$	[20]
Frankreich	1959	$5,0 \cdot 10^{10}$	} [21]
Frankreich	1959	$1,0 \cdot 10^{-9}$	
Deutschland	1965	$2,5 \cdot 10^{-9}$	[22]
USA	1967	$2,5 \dots 7,0 \cdot 10^{-9}$	[23]
Frankreich	1968	$4,0 \cdot 10^{-9}$	} [22]
Kanada	1968	$2,8 \cdot 10^{-9}$	
Natürliche <sup>85</sup> Kr-Aktivität		$8,0 \cdot 10^{-16}$	[20]

Das zukünftige Ansteigen des Kryptongehaltes der Luft hängt von der Entwicklung der nuklearen Energieerzeugung ab. Die entsprechenden Werte finden sich in Tabelle 4. Schätzungen der insgesamt kumulierten  $^{85}\text{Kr}$ -Menge im Jahre 2000 führen zu Werten wie 6280 MCi für die Nordhemisphäre [13] oder 3150 MCi für die "Freie Welt" [24]. Nimmt man an, daß diese Mengen vollständig freigesetzt und gleichmäßig über die Atmosphäre verteilt werden, dann läßt sich der  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt der Luft und daraus die Strahlenbelastung abschätzen.

Solche Schätzungen ergaben für das Jahr 2000 eine Hautdosis von  $4,3 \cdot 10^{-3}$  rad/a und eine Gonadendosis von  $3,6 \cdot 10^{-5}$  rad/a [11] oder Ganzkörperbelastungen von 1,8 mrem/a [24] bzw. 6,4 mrem/a [13]. Vergleicht man diese Werte mit der natürlichen Strahlenbelastung von etwa 100 bis 150 mrem/a, dann zeigt sich, daß eine Gefährdung der Atemluft durch den  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt in absehbarer Zeit nicht besteht.

#### 1.5 Strahlenbelastung der Spalteredelgase in der Umgebung von Wiederaufarbeitungsanlagen

Tabelle 8 zeigt die Spalteredelgasmengen, die in einer Wiederaufbereitungsanlage mit einem Tagesdurchsatz von 5 t Kernbrennstoff (entsprechend einer Kapazität von 1000 t/a) täglich anfallen. Dabei bringt es der Betriebsablauf mit sich, daß diese Mengen nicht gleichmäßig, sondern zum weit- aus überwiegenden Teil während der ersten drei Stunden des Auflösevorganges freigesetzt werden.

Tabelle 8 : Täglich anfallende Mengen und Aktivitäten  
von Kr und Xe in einer Wiederaufarbeitungsanlage  
mit einem Durchsatz von 5 t Brennstoff pro Tag [10]

	LWR-Brennstoff (150 Tage Kühlzeit)	SNR-Brennstoff (30 Tage Kühlzeit)
Kr + Xe insgesamt [l]	$6,31 \cdot 10^3$	$4,06 \cdot 10^3$
Kr insgesamt [l]	614	418
Vol.o/o von Kr + Xe insges.	9,7	10,4
$^{85}\text{Kr}$ [Ci]	$6,9 \cdot 10^4$	$4,99 \cdot 10^4$
[l]	45,4	32,8
Vol.o/o von Kr insgesamt.	7,4	7,85
Vol.o/o von Kr + Xe insgesamt.	0,72	0,81
Xe insgesamt [l]	$5,70 \cdot 10^3$	$3,64 \cdot 10^3$
Vol.o/o von Kr + Xe insgesamt.	90,3	89,6
$^{131\text{m}}\text{Xe}$ [Ci]	14,8	$0,31 \cdot 10^5$
$^{133}\text{Xe}$ [Ci]	-	$3,72 \cdot 10^5$

Die maximale Strahlenbelastung in der Umgebung einer Wiederaufarbeitungsanlage, die täglich  $6,9 \cdot 10^4$  Ci  $^{85}\text{Kr}$ ,  $3,0 \cdot 10^4$  Ci  $^{131\text{m}}\text{Xe}$  und  $3,7 \cdot 10^5$  Ci  $^{133}\text{Xe}$  über einen etwa 100 m hohen Schornstein freisetzt, wurde für die Ganzkorperbelastung durch  $\beta$ - $\gamma$ -Strahlung (einschließlich Bremsstrahlung) und die Gonadenbelastung durch  $\gamma$ - und Bremsstrahlung berechnet [25]. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Rechnungen zusammengefaßt; für jedes einzelne Nuklid sind in drei verschiedenen Entfernungen vom Quellpunkt die Bodenkonzentration, die Submersionsdosis ( $\gamma$  +  $\beta$ ) und die Gonadendosis angegeben.

Tabelle 9 : Maximale tägliche Strahlenbelastung in der Umgebung einer Wiederaufarbeitungsanlage (5 t Kernbrennstoff pro Tag)

Abstand	Konzentration in Bodennähe [Ci/m <sup>3</sup> ]	Submersionsdosis [rem]	Gonadendosis [rem]
<u>85<sub>Kr</sub></u>			
2 km	6,3 · 10 <sup>-6</sup>	0,51 · 10 <sup>-2</sup>	4,2 · 10 <sup>-5</sup>
10 km	1,3 · 10 <sup>-6</sup>	1,02 · 10 <sup>-3</sup>	8,4 · 10 <sup>-6</sup>
20 km	6,3 · 10 <sup>-7</sup>	0,51 · 10 <sup>-3</sup>	4,2 · 10 <sup>-6</sup>
<u>131m<sub>Xe</sub></u>			
2 km	2,7 · 10 <sup>-6</sup>	0,13 · 10 <sup>-2</sup>	2,7 · 10 <sup>-5</sup>
10 km	5,4 · 10 <sup>-7</sup>	0,26 · 10 <sup>-3</sup>	5,4 · 10 <sup>-6</sup>
20 km	2,7 · 10 <sup>-7</sup>	0,13 · 10 <sup>-3</sup>	2,7 · 10 <sup>-6</sup>
<u>133<sub>Xe</sub></u>			
2 km	3,4 · 10 <sup>-3</sup>	0,19 · 10 <sup>-1</sup>	3,0 · 10 <sup>-3</sup>
10 km	6,7 · 10 <sup>-6</sup>	0,38 · 10 <sup>-2</sup>	6,0 · 10 <sup>-4</sup>
20 km	3,4 · 10 <sup>-6</sup>	0,19 · 10 <sup>-2</sup>	3,0 · 10 <sup>-4</sup>

In Tabelle 10 ist die Gesamtbelastung der Umgebung über eine Abgabezeit von 200 Tagen zusammengestellt, die von den Spaltedelgasen insgesamt und vom Krypton-85 allein her stammt. Die Ausbreitungskoeffizienten zur Berechnung der jährlichen Strahlenbelastung wurden gegenüber den für einen Tag benutzten Ausbreitungsfaktoren um etwa den Faktor 5 kleiner angenommen.

Tabelle 10: Jährliche Strahlenbelastung in der Umgebung einer Wiederaufarbeitungsanlage (1000 t Kernbrennstoff pro Jahr)

Abstand	Submersionsdosis [rem]	Gonadendosis [rem]
<u>Alle Spaltedelgase</u>		
2 km	0,5	0,06
10 km	0,1	0,012
20 km	0,05	0,006
<u><math>^{85}\text{Kr}</math></u>		
2 km	0,13	$0,11 \cdot 10^{-2}$
10 km	0,026	$0,21 \cdot 10^{-3}$
20 km	0,013	$0,11 \cdot 10^{-3}$

Die berechneten Luftkonzentrationen (Tabelle 9) überschreiten die MZK-Werte (Tabelle 1) bei Entfernungen bis zu 20 km in unzulässiger Weise. Ebenso wird die höchstzulässige Strahlenbelastung der Allgemeinbevölkerung durch die freigesetzten Spaltedelgase überschritten (Tabelle 10). Die Entfernung der radioaktiven Xenon-Nuklide durch längere Abkühlzeiten oder durch Einbau von Verzögerungsstrecken würde eine erhebliche Verbesserung bringen, da die durch  $^{85}\text{Kr}$  allein bewirkte Ganzkörperdosis innerhalb eines Umkreises von ca. 2,5 bis 3 km von der Wiederaufarbeitungsanlage etwa 200 mrem/a beträgt und dann stark abfällt.

Zum Vergleich soll aufgeführt werden, daß die Strahlenbelastung der britischen Bevölkerung durch die Wiederaufarbeitungsanlage Windscale für das Jahr 2000 auf eine durch-

schnittliche Hautdosis von  $4,8 \cdot 10^{-4}$  rad/a und eine Gonadendosis von  $4,1 \cdot 10^{-6}$  rad/a abgeschätzt wurde [11].

## 1.6 Schlußfolgerungen

Die radioaktiven Spalteredelgase stellen, selbst wenn sie unkontrolliert in die Atmosphäre abgelassen werden, keine globale Strahlungsgefährdung dar. Dagegen ist nicht auszuschließen, daß es in der unmittelbaren Umgebung von Anlagen, die Edelgase freisetzen (Wiederaufarbeitungsanlagen und Reaktoren), zu Überschreitungen der zulässigen Strahlenbelastung der Bevölkerung kommen kann. Für die Zukunft wird man daher anzustreben haben, kerntechnische Anlagen mit Vorrichtungen auszustatten, die eine Abtrennung von radioaktiven Spalteredelgasen ermöglichen. Die dafür zum heutigen Zeitpunkt erkennbaren technischen Möglichkeiten werden in den folgenden Abschnitten kurz aufgezeigt.

## 2. Abtrennmethoden für Spalteredelgase

### 2.1 Verzögerung der Spaltgasfreisetzung durch Adsorptionsstrecken

Während des Betriebes eines Reaktors werden infolge Undichtigkeiten der Brennelemente ständig Spalteredelgase freigesetzt; daneben entstehen durch Aktivierung der Kühlmittel Luft und Wasser radioaktive Isotope von Sauerstoff, Stickstoff und Argon. Diese Aktivitätsmengen sind so beträchtlich, daß bei direktem Ablassen in die Atmosphäre die zulässigen Freigrenzen überschritten werden können. Mit Ausnahme von  $^{85}\text{Kr}$  sind jedoch alle entstehenden Isotope so kurzlebig, daß eine Verzögerung genügt, die Aktivität der abzulassenden Gase auf ein tolerierbares Maß abklingen zu lassen.

Als Verzögerungsstrecken dienen Kammern, die mit einem geeigneten Adsorptionsmittel gefüllt sind. Vorzugsweise wird Aktivkohle verwendet, da sie die besten Adsorptionseigenschaften hat und somit die geringsten Adsorptionsmittelmengen erfordert. Man arbeitet bei Normaltemperatur; dabei werden nur Krypton und Xenon adsorbiert, nicht dagegen die Trägerluft. Xenon wird stärker adsorbiert und hat daher die größere Verweilzeit [26].

Bei den in Kernkraftwerken installierten Anlagen wird der Verzögerungsstrecke in der Regel ein Rekombinator vorgeschaltet, in dem radiolytisch gebildeter Wasserstoff und Sauerstoff wieder zu Wasser umgesetzt werden. Obwohl die Anlagen mit Unterdruck gefahren werden, müssen sie im Hinblick auf eine mögliche Knallgasexplosion beim Versagen des Rekombinators für einen Betriebsdruck von 25 atü ausgelegt sein. Zwischen Rekombinator und Verzögerungsanlage ist eine Kühlanlage zwischengeschaltet, in der die Abluft weitgehend von Wasser befreit wird. Aus der Verzögerungsanlage wird das Abgas abgesaugt und zum Kamin befördert [27].

Als Beispiel einer Verzögerungsstrecke sei die Abgasanlage des Kernkraftwerks Gundremmingen angeführt [28]. Die Abluft des Siedewasserreaktors enthält beim Eintritt in die Abgasreinigungsanlage  $45 \text{ m}^3/\text{h}$  Wasserstoff,  $22,5 \text{ m}^3/\text{h}$  Sauerstoff,  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  Luft sowie  $1,65 \text{ Ci/s}$  Spaltgase. Die zulässige Abgaberate am Schornsteinaustritt beträgt  $62,5 \text{ mCi/s}$ . Um auf diesen Wert zu kommen, genügt als Verzögerungsstrecke eine 60 m lange Rohrleitung der Nennweite 450. Die Verweilzeit darin beträgt mindestens 42 Minuten. Treten Undichtigkeiten in den Hüllen der Brennelemente auf, dann steigen die Freisetzungsraten der Spaltedelgase und die Anlage reicht nicht mehr aus. Für diesen Fall existiert eine Aktivkohleanlage, die bei Überschreiten eines Grenzwertes der Radioaktivität automatisch zugeschaltet wird. Das Gas-

gemisch wird zunächst in einer Kälteanlage getrocknet und gelangt dann in die Adsorptionsstrecke, die aus 20 Behältern mit einigen Tonnen Aktivkohle besteht. Für Krypton ergibt sich darin eine Verzögerungszeit von 1 Tag, für Xenon von 14 Tagen. Dadurch klingt die Aktivität der Isotope  $^{85}\text{Kr}$  und  $^{133}\text{Xe}$  auf  $1/3000$  bzw.  $1/5$  der Anfangsaktivität ab. Verzögerungsstrecken sind auch für einen homogenen Testreaktor (HTR) [29, 30] und für die Fast Flux Test Facility (FFTF) [31] beschrieben worden.

Im Zuge der Bemühungen, den Ausstoß radioaktiver Stoffe auf ein Mindestmaß zu reduzieren, werden neuerdings auch für Reaktoren Einrichtungen erwogen, die eine vollständige Abtrennung aller radioaktiven Spaltedelgase gewährleisten. Dafür eignen sich die im folgenden Abschnitt beschriebenen Verfahren, die ursprünglich hauptsächlich für Wiederaufarbeitungsanlagen entwickelt wurden, allen voran die Tieftemperaturdestillation.

## 2.2 Abtrennung von Krypton und Xenon aus Gasgemischen

Abtrennverfahren für Spaltedelgase sind von Bedeutung vor allem für die Dekontamination des Abgasstromes aus der Auflöserstufe bei der Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe, ferner zur Reinigung von Reaktorabluft, sowohl im Normalbetrieb als auch beim Unfall. In den letzten Jahren sind einige Übersichtsartikel zu diesem Thema erschienen [13, 32, 33, 34, 35, 36, 37]. Besonders sei wegen der ausführlichen Darstellung der theoretischen Grundlagen der einzelnen Verfahren auf die Arbeit von CARDINALE [33] hingewiesen. Im folgenden wird ein Überblick über die für eine technische Anwendung in Frage kommenden Methoden gegeben.

### 2.2.1 Kryogene Destillation

Das Verfahren besteht darin, daß die Edelgase Krypton (Siedepunkt  $-152,9^{\circ}\text{C}$ ) und Xenon ( $-107,1^{\circ}\text{C}$ ) mit einem Teil des Trägergases (Stickstoff  $-195,8^{\circ}\text{C}$ ; Sauerstoff  $-182,96^{\circ}\text{C}$ ; Argon  $-185,7^{\circ}\text{C}$ ) verflüssigt und anschließend durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden. Wasser und kondensierbare Gase müssen vorher abgetrennt werden, da sie bei der Abkühlung den Prozeß stören würden.

Dieses Verfahren hat sich derzeit am meisten durchgesetzt, da es auf bekannte Technologien zurückgreift und sich durch niedrige Investitions- und Betriebskosten auszeichnet. Nachteilig ist lediglich die Gefahr, daß sich durch Strahleneinwirkung gebildetes Ozon anreichern und zu Explosionen führen kann. In den Vereinigten Staaten werden von verschiedenen Herstellern technische Anlagen kommerziell angeboten, die hauptsächlich für die Abgasreinigung von Siedewasserreaktoren vorgesehen sind [38].

Eine Anlage mit einem Durchsatz von bis zu  $50\text{ m}^3/\text{h}$  ist seit einigen Jahren bei der Idaho Chemical Processing Plant in Betrieb [39, 40], wo sie eine Aktivkohle-Adsorptionsanlage ersetzt hat. Abbildung 4 zeigt ihr Fließschema. Sie dient zur Dekontamination wasserstoffarmer Abgase von der Auflösung bestrahlter Brennelemente in Salpetersäure, die aus Wasserstoff, Wasser, Krypton, Xenon, Distickstoffoxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid sowie Luft und Sauerstoff bestehen. Die Abgase werden zunächst mittels eines alkalilauge-gedichteten Kompressors in ein Sammelgefäß gefördert, wobei gleichzeitig Stickstoffdioxid entfernt wird; auch im Sammelgefäß kann noch eine Alkaliwäsche durchgeführt werden. Von hier wird das Abgas

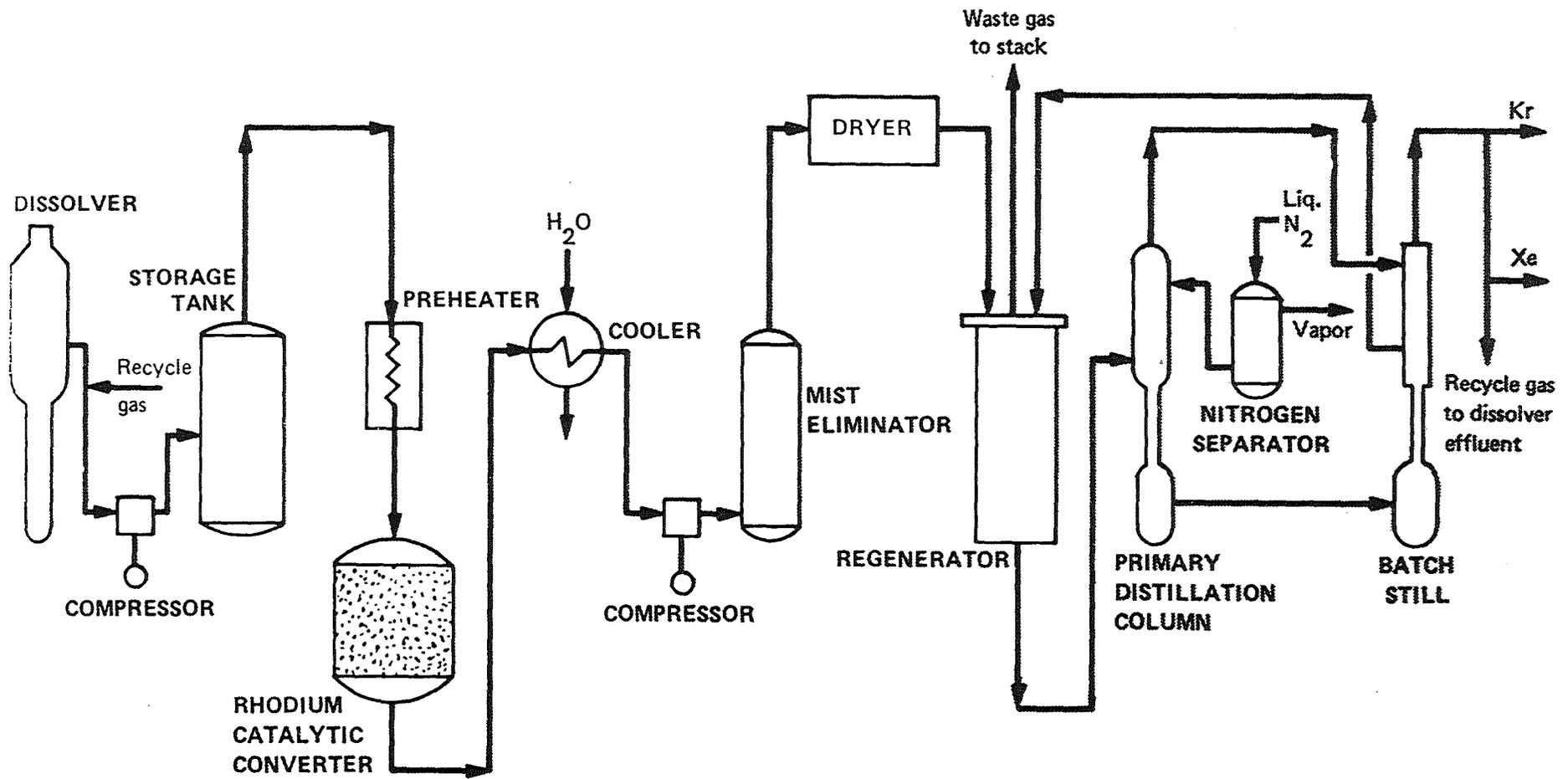


Abb. 4: Fließschema der Tieftemperatur-Destillation (nach [40])

über einen Rhodium-Katalysator bei 540 bis 650° C geleitet, wobei Distickstoffoxid zu Stickstoff und Wasserstoff zu Wasser umgewandelt werden; außerdem entsteht etwas Ammoniak. Es folgt ein wassergekühlter Kondensator, in dem der größte Teil des Wassers, der verbliebenen Stickoxide und des Ammoniaks entfernt werden. Anschließend wird Luft zugegeben, um den Gasstrom zu vergrößern. Durch einen weiteren Kompressor wird das Gas sodann über einen Nebelabscheider und eine Silikagel-Trockenstrecke geleitet.

Im eigentlichen Kältesystem wird das Gas zunächst in einem Wärmeaustauscher auf etwa -160° C abgekühlt und dann in den zehnten von zwanzig Siebböden einer Destillationskolonne eingeführt. Am Kopf der Kolonne wird flüssiger Stickstoff eingeleitet, der die höher siedenden Bestandteile der Gasmischung - Sauerstoff, Xenon, Krypton, Argon - kondensiert und absorbiert. Das restliche Gas, hauptsächlich Stickstoff, verläßt die Kolonne am Kopf und dient zur Kühlung der Wärmeaustauscher.

Die Produkte im Boden der Kolonne - Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase - werden mehrmals am Tag in eine zweite, diskontinuierlich betriebene Destillationsapparatur überführt. Nach jeder Überführung wird der Stickstoff und ein Teil des Sauerstoffs abdestilliert. Sobald sich genügend Produkt angesammelt hat, wird eine vollständige Fraktionierung durchgeführt, wobei zuerst Sauerstoff, dann Krypton, dann Xenon übergehen. Die beiden letzteren werden getrennt in Sammelbehälter geleitet, um später in Stahlflaschen abgefüllt zu werden.

Ein Erfahrungsbericht über den Betrieb der Anlage im Jahre 1970 [41] zeigt zufriedenstellende Ergebnisse. Es wurden insgesamt 135 l Krypton mit 10 432 Ci <sup>85</sup>Kr und 1 260 l

Xenon abgeschieden; das entspricht einem Abscheidegrad von insgesamt etwa 31 o/o bzw. 46 o/o. Die Verluste traten hauptsächlich im Reinigungssystem und in der Abfüllanlage auf. Die Wirksamkeit der kryogenen Anlage selbst betrug durchschnittlich 83 o/o und maximal über 95 o/o für Krypton; der Durchschnittswert für Xenon wird auf über 90 o/o geschätzt.

### 2.2.2 Adsorption an Feststoffen

Das Verfahren der Adsorption an Feststoffen, das in Form von Verzögerungsanlagen ziemlich weit verbreitet ist (siehe Abschnitt 2.1), läßt sich bei diskontinuierlicher Arbeitsweise auch zur Abtrennung der Spalteredelgase verwenden. Um die Adsorptionsbetten klein zu halten, wird dabei bei tiefer Temperatur - bis hinunter zu der des flüssigen Stickstoffs - gearbeitet; Anlagen, die bei Raumtemperatur arbeiten, sind bisher nicht bekannt geworden. Als Adsorptionsmittel ist am besten Aktivkohle geeignet, in einigen Fällen sind auch Molekularsiebe oder Silikagel verwendet worden [34]. Das Adsorptionsvermögen für Krypton und Xenon ist am größten bei Aktivkohle, gefolgt von Molekularsieb und Silikagel, wobei die Porengröße einen erheblichen Einfluß hat. Aktivkohle hat gegenüber Molekularsieb ferner den Vorzug, daß das Adsorptionsvermögen durch die Gegenwart von adsorbiertem Wasser nur wenig beeinträchtigt wird [42]. Tieftemperaturadsorptionsstrecken sind vor allem für die Reinigung von Dissolverabgasen gebaut worden, aber auch auf dem atomgetriebenen Schiff SAVANNAH war eine solche Anlage installiert.

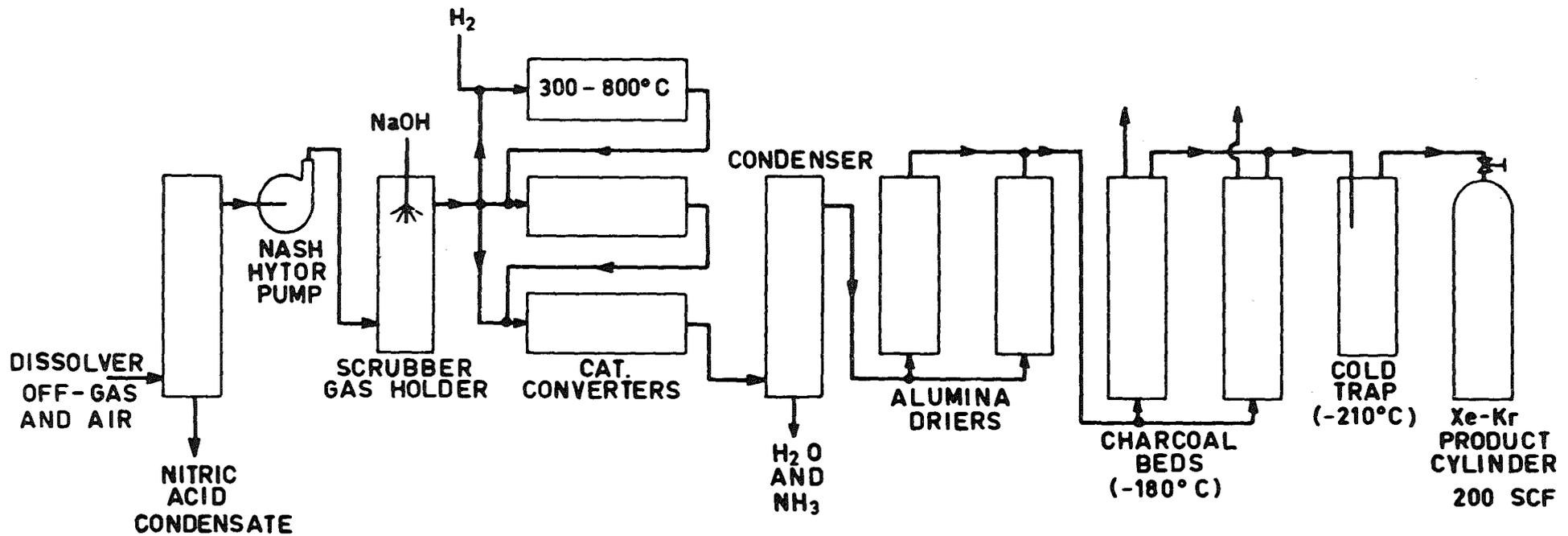
Charakteristisch für die Tieftemperaturadsorption an Aktivkohle ist die Notwendigkeit einer sorgfältigen Vorreinigung des Abgases. Nicht nur Wasser und andere kondens-

sierbare Substanzen stören wegen der Verstopfungsgefahr, auch Sauerstoff und andere oxidierende Gase müssen entfernt werden, weil sie mit der Aktivkohle ein explosionsfähiges Gemisch ergeben. Dazu kommt, daß die Anlage dem Druckanstieg standhalten muß, der beim Versagen des Kühlsystems entstehen kann. Die deswegen erforderlichen großen Wandstärken bedingen wiederum einen hohen Kühlmittelbedarf bei jedem Regenerationszyklus. All das zusammen hat zur Folge, daß die Investitions- und Betriebskosten bei diesem Verfahren ziemlich hoch sind.

Eine der ersten Edelgasabtrennanlagen überhaupt arbeitete nach dem Verfahren der Tieftemperatur-Adsorption bei der Idaho Chemical Processing Plant zur Reinigung der dort anfallenden Dissolver-Abgase [43]. Anlässlich einer notwendigen Erweiterung wurde die Anlage aus Kostengründen stillgelegt und durch eine andere ersetzt, die nach dem Prinzip der kryogenen Destillation arbeitet. Der Vollständigkeit halber sei hier eine kurze Beschreibung gegeben:

Das mit überschüssiger Luft gemischte Abgas aus der kontinuierlichen Auflösung von Brennelementen wird kontinuierlich in eine Reinigungsstrecke gegeben, die aus folgenden Stufen besteht (siehe auch das Fließschema in Abb. 5):

- Kühler zur Abscheidung von Salpetersäure
- Pumpe
- Waschturm (Natronlauge)
- Katalysatorbetten zur Reduktion von  $N_2O$  und  $O_2$  mit Wasserstoff
- Kühler zur Abscheidung von Wasser
- Trockentürme (aktiviertes Aluminiumoxid).



NOTES:

Off-gas from continuous dissolution of U-Al alloy fuel contains: NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, air, noble gases.

Gas to catalytic converters contains: N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and noble gases.

Gas to charcoal beds is N<sub>2</sub> and noble gases plus impurities: N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>.

Abb. 5: Fließschema der ICPP-Tieftemperatur-Adsorptionsanlage (nach [34])

Es folgen zwei Aktivkohlebetten, von denen jeweils das eine zur Adsorption der Edelgase bei  $-180^{\circ}\text{C}$  dient, während das andere regeneriert wird. Sobald  $^{85}\text{Kr}$  durchzubrechen beginnt, wird umgeschaltet und das beladene Bett durch Erwärmen gereinigt. Kr und Xe werden in einer Falle bei  $-210^{\circ}\text{C}$  aufgefangen und später in Stahlflaschen für Transport und Lagerung abgefüllt.

### 2.2.3 Selektive Absorption mit Lösungsmitteln

Die Löslichkeit der Edelgase in einer Reihe von Lösungsmitteln ist größer als die anderer Gase. Darauf beruht ein Abtrennverfahren, bei dem die Edelgase aus dem Abgasstrom gleichsam ausgewaschen werden. Löslichkeitsdaten wurden unter anderem für Wasser, Distickstoffoxid, Benzol, aliphatische Kohlenwasserstoffe [44] sowie Tetrachlorkohlenstoff [45] bestimmt (Tabelle 11). Besonders gut geeignet sind die Freone, z.B. Frigen-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), bei welchem die Unterschiede der Löslichkeit zwischen Krypton und Xenon einerseits und Stickstoff, Sauerstoff und Argon andererseits mit abnehmender Temperatur stark zunehmen (Abb. 6). Ferner ist die Löslichkeit direkt vom Druck abhängig. Ein Abtrennverfahren muß also aus einem Absorptionsschritt bei niedriger Temperatur und hohem Druck und einem Trennschritt bei hoher Temperatur und niedrigem Druck bestehen. Dazwischen kann noch ein Fraktionierschritt zur Aufkonzentrierung der Edelgase im Lösungsmittel liegen.

Ein Verfahren, das die Absorption in Tetrachlorkohlenstoff verwendet, wurde im Laboratoriumsmaßstab in Harwell, England entwickelt [11, 45, 47]. Es ist für Wiederaufbereitungsanlagen vorgesehen, wurde aber nicht in großem Maßstab erprobt.

Tabelle 11: Löslichkeit von Krypton in verschiedenen Lösungsmitteln (nach [46])

	Schmelzpunkt [° C]	Siedepunkt [° C]	Löslichkeit <sup>*)</sup>	Temperatur [° C]
Wasser	0	100	0,05	30
Mesitylen	- 52,7	164,7	0,63	25,5
p-Xylol	13,2	138	0,72	30
n-Hexan	- 95	68	1,05	25
n-Heptan	- 91	98,5	1,16	25,2
n-Dodecan	- 9,6	216,3	0,82	25
59,6 o/o Paraffin	}		0,56	25
27,2 o/o Naphtalin			1,50	-55
13,2 o/o Aromaten				
80 o/o Paraffin	}		0,58	23
20 o/o Naphtalin				
Terphenyl	86	418 <sup>**)</sup>	0,30	25
CCl <sub>4</sub>	- 23	77	ca.1,3	25
N <sub>2</sub> O	- 90,8	- 88,5	ca.1,3 <sup>**)</sup>	25
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-158	- 29,8	8,5	-80
			ca.1,7 <sup>**)</sup>	25
			12,6	-80

\*) Volumenteile Gas pro Volumenteil Flüssigkeit

\*\*\*) extrapoliertes Wert

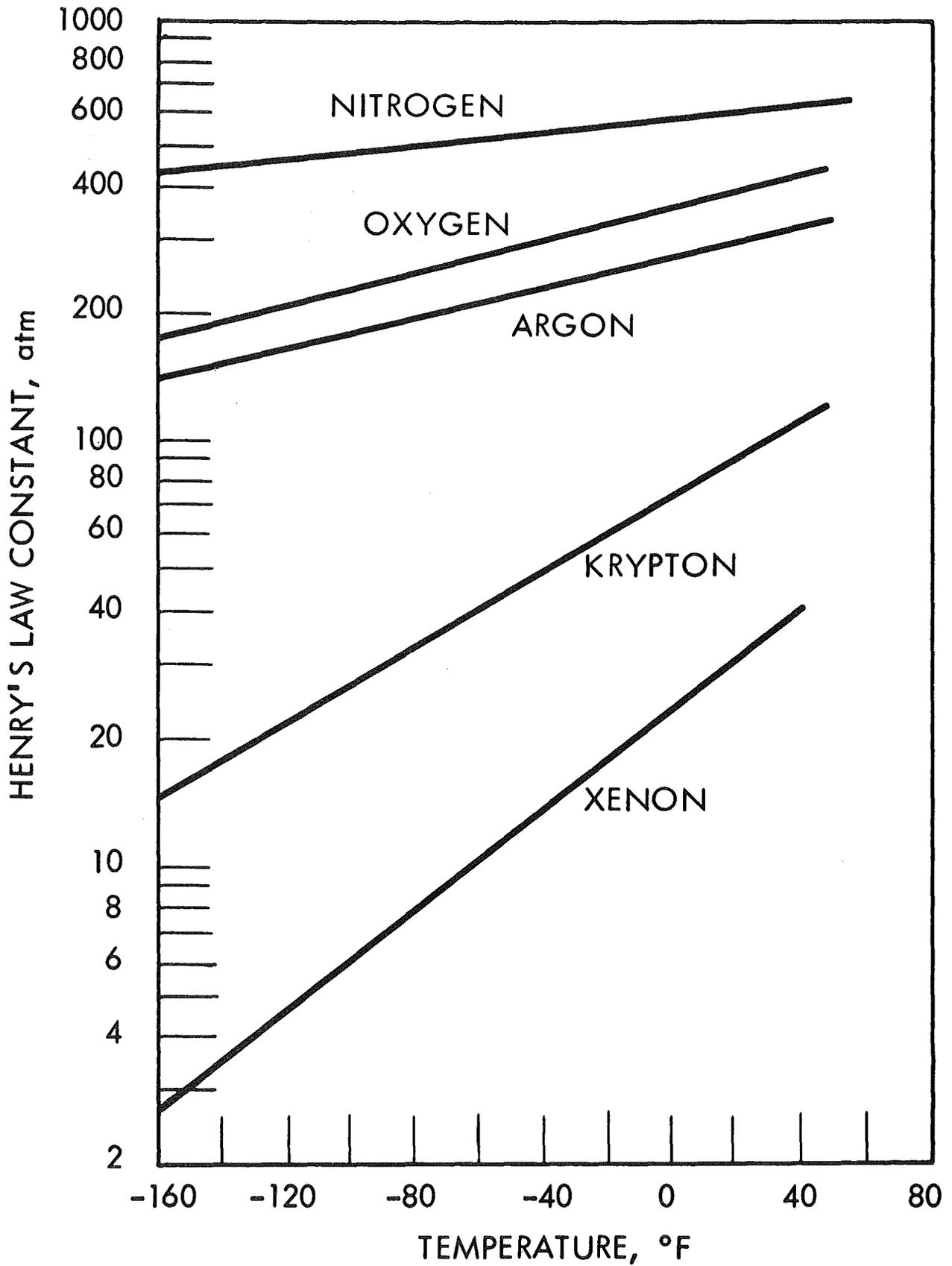


Abb. 6: Relative Löslichkeiten von Gasen in Frigen-12 (nach [50])

Weiter fortgeschritten ist das Verfahren von Oak Ridge, das mit fluorierten Kohlenwasserstoffen arbeitet. Es wurde mit dem Ziel entwickelt, eine mobile Dekontaminationsanlage zu schaffen, die bei Reaktorunfällen eingesetzt werden soll, doch ließe es sich gleicherweise in Wiederaufarbeitungsanlagen verwenden. Die Kosten einer solchen mobilen Einheit werden auf \$ 630000 bis \$ 880000 geschätzt [46, 48]. Neuerdings wird für Reaktorabgase eine Dekontaminationsanlage, die mit Absorption in Frigen-12 arbeitet, angeboten [49].

Die Pilotanlage in Oak Ridge (Abb. 7) ist für einen Durchsatz von bis zu  $34 \text{ m}^3/\text{h}$  Luft bei Absorptionsdrücken bis zu 40 Atmosphären, Absorptionstemperaturen bis hinab zu  $-70^\circ \text{ C}$  und einen Lösungsmittelfluß von 2,8 bis 5,7 l/Min ausgelegt [50, 51]. Tabelle 12 zeigt die Versuchsbedingungen der ersten Versuchsserien, die mit Frigen-12 (Sdp.  $-29,8^\circ \text{ C}$ ) und Frigen-11 (Sdp.  $23,8^\circ \text{ C}$ ) durchgeführt wurden [52]. Weitere Untersuchungen betrafen die Auslegung der Absorptionskolonnen, das Verhalten von gasförmigen Verunreinigungen und die Strahlenbeständigkeit der Lösungsmittel [53].

#### 2.2.4 Auswaschen mit flüssigem Kohlendioxid

Ein Verfahren zur Auswaschung von Spaltedelgasen mit flüssigem Kohlendioxid wird zur Zeit in Jülich entwickelt [17, 54, 55]. Es handelt sich um  $\text{CO}_2$ -reiche Abgase, die bei der Verbrennung der Graphitumhüllung thoriumhaltiger Brennelemente entstehen. Kohlendioxidreiches Abgas aus der Verbrennung mit reinem Sauerstoff (nahezu 100 o/o  $\text{CO}_2$ ) wird bei Zimmertemperatur bis zur beginnenden Kondensation (ca. 65 at.) komprimiert und sodann in einer Füllkörperkolonne mit flüssigem Kohlendioxid gewaschen (Abb. 8). Das dekontaminierte Abgas kann in die Atmosphäre abgelassen

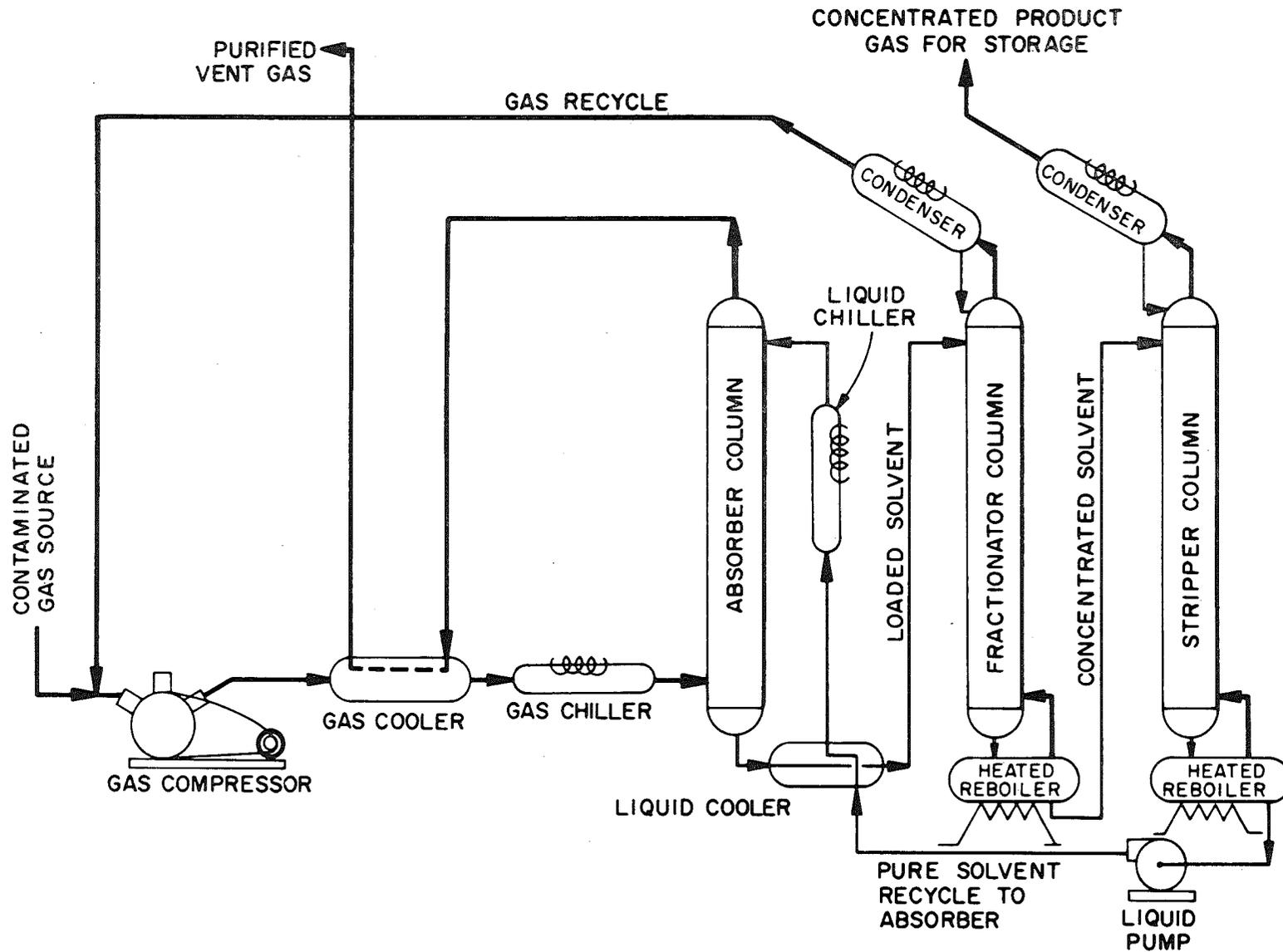


Abb. 7: Schema der Krypton-Xenon-Absorptionsanlage in Oak Ridge (nach [53])

Tabelle 12: Betriebsbedingungen der Edelgasabsorptionsanlage in Oak Ridge  
(Freon-Prozeß) [52]

	Phase I	Phase II	Phase VA
Lösungsmittel	Frigen-12	Frigen-11	Frigen-12
Zahl der Versuche	34	40	67
<u>Absorptionssäule</u>			
Temperatur [° C]	- 60 ... - 28	- 33 ... - 4	- 40 ... - 31
Druck [atm]	11,5 ... 31	22 ... 36	13,6 ... 30
Gaszufuhr [l/min]	270 ... 630	195 ... 465	32 ... 280
Lösungsmittelzufuhr [l/min]	2,8 ... 4,75	2,8 ... 5,7	2,8 ... 3,8
Edelgaskonzentration [ppm]	Kr 42 ... 8800	145 ... 1180	0,014 ... 4,3
	Xe -	-	0,002 ... 0,019
Edelgasentfernung [o/o]	Kr 71,0 ... 99,9	62,9 ... 99,7	99 ... 99,9
	Xe -	-	99,96 ... 99,99
<u>Fraktioniersäule</u>			
Temperatur [° C]	0 ... 2	60 ... 85	
Druck [atm]	3,1	3,9 ... 6,6	
<u>Trennsäule</u>			
Temperatur [° C]	- 17 ... - 15	32 ... 48	
Druck [atm]	1,69	1,38 ... 2,22	
Trägergas	Luft	Luft	Luft, N <sub>2</sub> , Ar, He, H <sub>2</sub>
verwendete Isotope	inakt. Kr	inakt. Kr	<sup>85</sup> Kr und <sup>133</sup> Xe

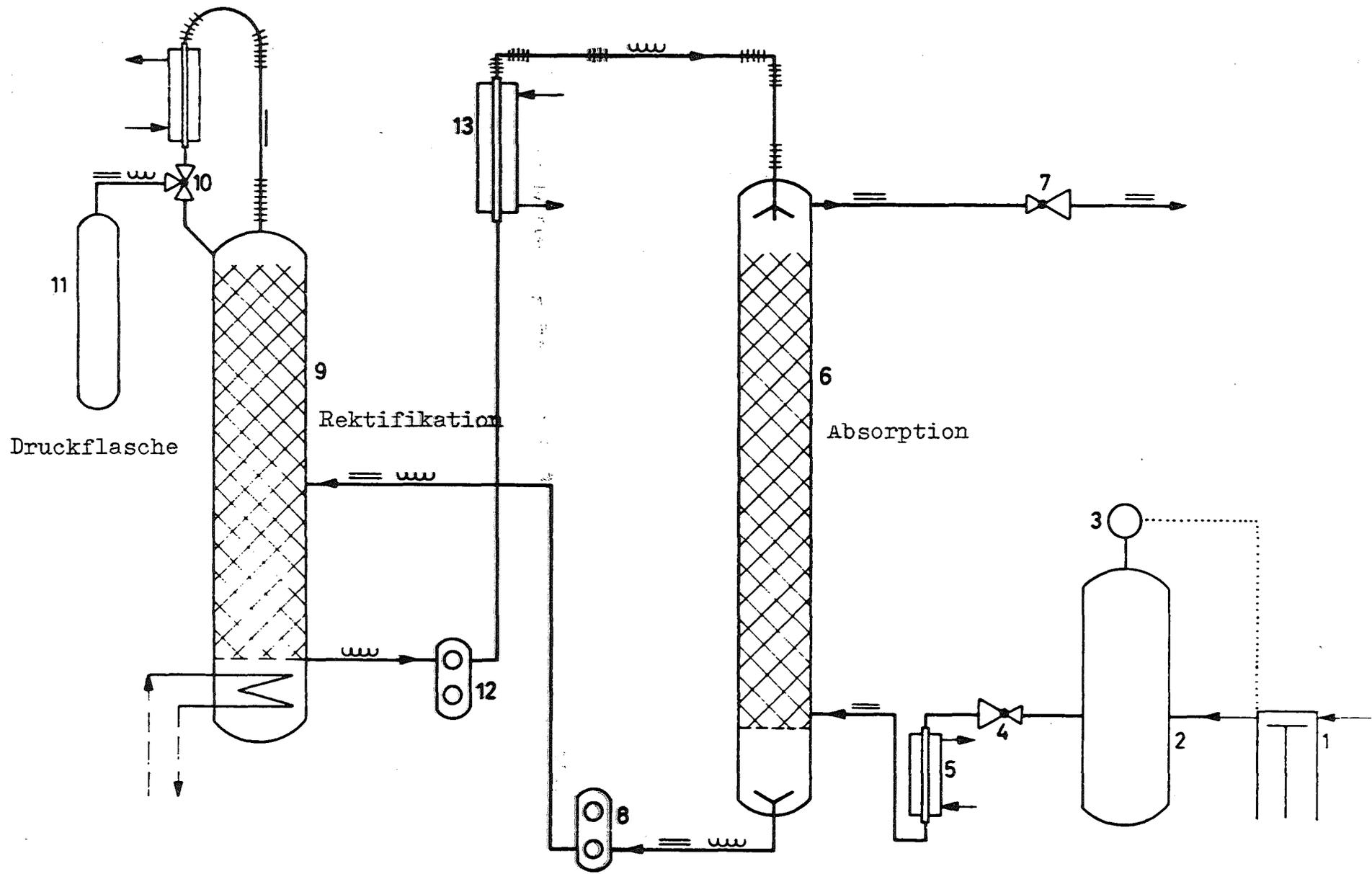


Abb. 8: Auswaschen mit flüssigem CO<sub>2</sub> (nach [54])

werden. Das edelgashaltige flüssige Kohlendioxid wird rektifiziert. Am Kopf der Kolonne wird eine kryptonreiche Fraktion mit ca. 10 o/o Kr auf Flaschen abgezogen und gelagert. Das am Boden der Rektifizierkolonne anfallende Kohlendioxid wird wieder in die Absorptionsanlage zurückgeführt.

Kohlendioxidarmes Abgas aus der Verbrennung mit Luft (ca. 20 o/o CO<sub>2</sub> und 80 o/o N<sub>2</sub>) wird bei -30° C und ca. 70 at. gewaschen. Gleichzeitig absorbiertes Stickstoff wird in einer Abtreiberkolonne wieder ausgetrieben. Anschließend wird dann die kryptonhaltige Kohlensäure rektifiziert.

Dieses Verfahren hat sehr gute Aussichten, da die Löslichkeit von Krypton in Kohlendioxid überraschend hoch ist. Es findet seit kurzem auch in Amerika Interesse [56, 57]. In Oak Ridge soll bereits erwogen werden, die Frigeanlage auf Betrieb mit CO<sub>2</sub> umzurüsten.

#### 2.2.5 Permselektive Membranen

Gewisse Membranen haben für verschiedene Gase unterschiedliche Permeabilitäten, was zu unterschiedlichen Durchtrittsgeschwindigkeiten unter einem Druckgefälle führt. Membranen dieser Art heißen permselektiv. Sie sind nicht porös; vielmehr wird das Gas auf der Druckseite in der Membrane absorbiert, diffundiert hindurch und tritt auf der anderen Seite wieder aus. Werden mehrere Membranstufen hintereinander als Kaskade geschaltet, dann lassen sich hohe Trennwirkungen erreichen.

Es ist gelungen, Membranen aus Silikongummi zu entwickeln, die eine besonders hohe Permeabilität für Krypton und Xenon haben [58]. Auf ihrer Basis wird in Oak Ridge ein

Edelgas-Abtrennverfahren entwickelt. Umfangreiche Laboruntersuchungen über die effektiven Permeabilitäten und Trennfaktoren von Krypton, Xenon und anderen Gasen wurden bereits durchgeführt [59]. Größere Anlagen existieren allerdings noch nicht. Ein begrenzender Faktor dürften die hohen Investitions- und Betriebskosten sein, letztere bedingt durch den hohen Energiebedarf für die Kompressoren, die zu jeder Stufe der Kaskade gehören. Für folgende Anwendungen wurden Vorschläge für technische Anlagen mit Kostenabschätzung gemacht: Dekontamination des Schutzgases (Argon) eines natriumgekühlten schnellen Reaktors (Abb. 9), Entfernung der Spalteredelgase aus einem Reaktorgebäude im Falle eines Unfalls und Edelgasentfernung aus Dissolver-Abgasen [58, 59]. Folgende Investitionskosten wurden geschätzt:

Dekontamination des Schutzgases eines Na-gekühlten  
1000 MWe-Reaktors:

Konzentrationsfaktor	10	100	1 000
Investitionskosten (Ø)	289 000	342 000	366 000

Dekontamination des Reaktorgebäudes eines wassergekühlten  
1000 MWe-Reaktors nach Unfall:

Dekontaminationsdauer (Tage)	7	35
Investitionskosten (Ø)	1 100 000	300 000

Dekontamination der Dissolver-Abgase einer Wiederaufbe-  
reitungsanlage (5 t/Tag):

Investitionskosten etwa Ø 280 000 bis 420 000.

$P = 1 \text{ atm}; T = 800^\circ\text{F}$

Vol. = 25,000 ft<sup>3</sup> Ar containing Kr + Xe

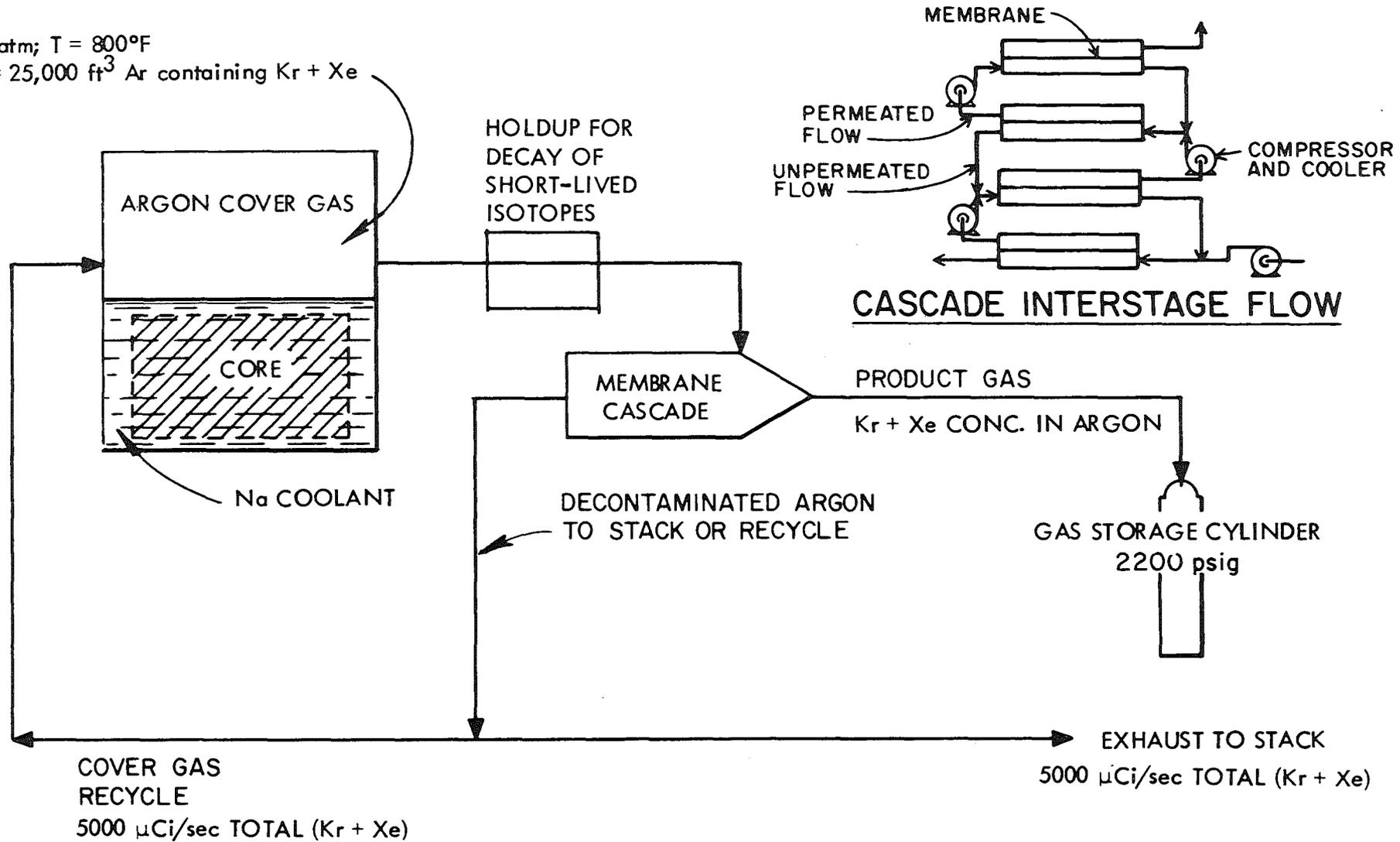


Abb. 9: Schema einer Reinigungsanlage für das Schutzgas eines natriumgekühlten Reaktors mittels permselektiver Membranen (nach [59])

### 2.2.6 Andere Verfahren

Die im folgenden beschriebenen Verfahren sind zur Edelgasabtrennung vorgeschlagen und teilweise im Laboratorium untersucht worden. Sie haben jedoch nach dem gegenwärtigen Stand keine Aussicht auf baldige technische Realisierung.

Thermische Diffusion. Die Übertragung dieses Verfahrens, das als Isotopentrennmethode in Trennröhrchen schon lange bekannt ist, in den technischen Maßstab scheitert an den geringen möglichen Durchsätzen und den langen Zeiten bis zur Einstellung des Gleichgewichtes [60].

Chemische Abtrennung. Seit einigen Jahren kennt man relativ stabile Xenon-Fluor-Verbindungen, während Kryptonfluoride nur bei tiefen Temperaturen beständig sind. Dadurch ergibt sich die prinzipielle Möglichkeit, die beiden Gase chemisch zu trennen [61]; die Notwendigkeit, dabei mit elementarem Fluor zu arbeiten, wird jedoch einer raschen Verbreitung des Verfahrens im Wege stehen.

Clathratbildung. Manche kristallisierenden Verbindungen (z.B. Hydrochinon) können in Hohlräumen ihres Kristallgitters kleine Moleküle (z.B. Edelgase) einschließen und in ziemlich hohen Konzentrationen festhalten. Solche Einschlußverbindungen heißen Clathrate. Sie bilden sich allerdings nur, wenn das Edelgas unter hohem Druck steht [62], so daß sie für eine Abtrennung aus verdünnten Gasströmen kaum in Frage kommen.

Kryptonate. Durch Ionenbeschuß, Diffusion oder Einschluß bei Erstarrungsvorgängen läßt sich bewirken, daß Krypton in Feststoffen (Metalle, Glas, Kunststoffe) festgehalten wird. Diese "Kryptonate" werden vor allem zur Untersuchung

von Oberflächenvorgängen unter Verwendung von  $^{85}\text{Kr}$  hergestellt [63]. Weder ihre Darstellungsweise noch die erreichbaren Konzentrationen lassen sie für ein Abtrennungsverfahren geeignet erscheinen.

### 2.2.7 Zusammenfassung

Tabelle 13 zeigt eine Übersicht über die Verfahren zur Edelgasabtrennung [64]. Die Kostenabschätzungen in den letzten beiden Spalten beziehen sich auf die Abgasreinigung einer Wiederaufbereitungsanlage mit einer Kapazität von 3 t Brennstoff pro Tag.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nur die Verfahren der kryogenen Destillation und der Tieftemperatur-Adsorption bereits in größeren Einheiten betrieben worden sind und daher bei sofortigem Bedarf zum Nachbau in Frage kommen. Die Kostengesichtspunkte sprechen dabei eindeutig zugunsten der kryogenen Destillation.

Das Verfahren der Flüssigextraktion ist technisch und wirtschaftlich aussichtsreich, doch fehlen Erfahrungen mit größeren Anlagen. Die permselektiven Membranen erfordern noch viel Entwicklungsarbeit; ferner sind die voraussichtlichen Kosten so hoch, daß dieses Verfahren nur unter besonderen Umständen in Frage kommen dürfte.

### 3. Verwendungsmöglichkeiten für Spalteredelgase

In einer großen Wiederaufbereitungsanlage fallen täglich etwa 4 bis 6 m<sup>3</sup> Spalteredelgase an (Tabelle 8). Sie bestehen zu etwa 90 Vol.o/o aus Xenon, das nach kurzer Abklingzeit keine radioaktiven Isotope mehr enthält, und zu etwa 10 Vol.o/o aus Krypton, das zu über 7 Atomprozent langlebigeres radioaktives  $^{85}\text{Kr}$  enthält. Da die Trennung der

Tabelle 13: Verfahren zur Edelgasabtrennung (nach [64])

Verfahren	Kr-Abtrennung [o/o]	Entwicklungsstand	Vorteile	Nachteile	Investitionskosten (Wiederaufarbeitungs- anlage 3 t U/Tag) (1 000 \$)	Betriebskosten pro t Brennstoff (\$)
Kryogene Destillation	98	Entwickelt und in größerem Maßstab betrieben	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geringe Investitions- und Betriebskosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Explosionsgefahr durch Ozonbildung</li> </ul>	800	100
Adsorption bei tiefen Temperaturen	99	Entwicklung beendet; Anlage in Betrieb	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kleine Bettvolumina</li> <li>• Wirksam bei großen Verdünnungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aktivkohle kann sich entzünden</li> <li>• Oxidierende Gase, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O müssen entfernt werden</li> <li>• Die Adsorber müssen druckfest sein</li> <li>• Hohe Betriebskosten</li> </ul>	1 000	150
Adsorption bei Raumtemperatur	99	Entwicklung im Labor beendet; Vergrößerung möglich	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einfache Arbeitsweise</li> <li>• Wirksam bei großen Verdünnungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Große Adsorbervolumina</li> <li>• Aktivkohle kann sich entzünden</li> <li>• Oxidierende Gase müssen entfernt werden</li> </ul>	1 000	170
Extraktion durch Flüssigkeiten	98	Entwicklung im Labor beendet; größere Anlage geplant	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bei Frigen-12 niedrige Kühlkosten.</li> <li>• Keine Explosionsgefahr.</li> <li>• Vorbehandlung kann evtl. entfallen.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption bei 14 atü.</li> <li>• Bei 1 atü Volumen des Extraktionsmittels zu groß.</li> </ul>	800	100
Permeable Membranen	99	Nur Laborarbeiten		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Membranen sind chemikalienempfindlich.</li> <li>• Hohe Energiekosten</li> </ul>	1 500	200

beiden Edelgase voneinander keine allzu großen Schwierigkeiten bereiten dürfte, hat man hier eine reichliche Quelle für inaktives Xenon einerseits und für  $^{85}\text{Kr}$  andererseits, die es nahelegt, an praktische Nutzungen zu denken [65].

Derzeit werden Krypton und Xenon als Nebenprodukte der kryogenen Sauerstoffgewinnung aus Luft gewonnen, in der sie zu  $1,14 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $0,86 \cdot 10^{-5}$  Vol. o/o enthalten sind. Krypton dient hauptsächlich zur Füllung von Glühbirnen, da es infolge seines hohen Molekulargewichtes und seiner niedrigen Wärmeleitfähigkeit die Verdampfung des Glühfadens verringert und höhere Temperaturen als das meist verwendete Argon erlaubt.

Xenon, das in hochreiner Form etwa 200 Mark pro Liter kostet, findet seines hohen Preises wegen nur für Spezialzwecke Anwendung, z.B. zur Füllung von Blasenkamern und Proportionalzählern [66].

Die großen Mengen an Xenon, die bei der Kernspaltung entstehen, würden einige interessante neue Anwendungen ermöglichen, wenn es gelingt, zu einem günstigem Preis die Beimengung von radioaktivem Krypton bis auf tolerierbare Maße zu entfernen. So wäre Xenon als Füllgas für Glühbirnen noch günstiger als Krypton. Eine andere Anwendung, die bisher am Preis scheitert, ist die als Narkosemittel mit außerordentlich rascher Wirkung und unbedeutenden Nachwirkungen. Auch für viele Spezialanwendungen kann Spaltxenon Vorteile gegenüber natürlichem Xenon haben, weil es einen merklich höheren Anteil an schweren Isotopen hat.

Auch für Spaltkrypton sind Verwendungen denkbar, die von der  $\beta$ -Aktivität des  $^{85}\text{Kr}$  Gebrauch machen. Zum Beispiel enthält die Gasfüllung von Regelröhren häufig  $^{85}\text{Kr}$ , das diese durch seine  $\beta$ -Zerfälle ionisiert und elektrisch leitfähig macht. Möglich sind selbstleuchtende Lampen mit einer Kryptonfüllung. Dabei ist der kleine Anteil an  $\gamma$ -Strahlung beim Zerfall des  $^{85}\text{Kr}$  nachteilig; dagegen ist eine Gefährdung der Umgebung bei unbeabsichtigter Freisetzung nicht zu befürchten. Andere Anwendungen von  $^{85}\text{Kr}$  sind die "Kryptonate", mit deren Hilfe man Oberflächenreaktionen studieren kann [63].  $^{85}\text{Kr}$  könnte ferner für Dichtigkeitsprüfungen oder, in adsorbierter oder gebundener Form, zum Einsatz als  $\beta$ -Quellen für Dickemessung verwendet werden.

#### 4. Transport und Lagerung der abgetrennten Spaltedelgase

##### 4.1 Transport

Als Transportgefäße für in Stahlflaschen abgefüllte radioaktive Edelgase (vgl. 4.2) sind in den Vereinigten Staaten wassergefüllte Behälter vorgeschlagen worden [13, 32]. Bei diesen dient Wasser als Abschirmung und als Wärmeübertragungsmittel; seine Verdampfungswärme reicht aus, um bei Feuer 30 Minuten lang gegen eine Temperatur von  $800^{\circ}\text{C}$  zu schützen. Die Temperatur der Stahlflasche würde etwa 10 Grad über der Umgebungstemperatur liegen; die Wärmeabgabe wäre ausreichend für eine Flasche Krypton oder fünf Flaschen Krypton-Xenon-Gemisch. Ein gefülltes Gefäß würde etwa 7 Tonnen wiegen und \$ 40 000 kosten.

#### 4.2 Lagerung

Für die sichere Lagerung von radioaktiven Edelgasen ist in der Regel eine doppelte Umhüllung zu fordern. Einen Überblick über verschiedene Lagerungsmöglichkeiten geben CLARK und BLANCO [67]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Tabelle 14: Lagerungsmöglichkeiten von aktiven Edelgasen  
(nach [67])

Lagermöglichkeit	Druck bei der [atü]	Temperatur Fixierung [° C]	NL Gas/1 Behälter- volumen	Bemer- kungen
<u>Stahlbehälter</u>				
maximal	185	21,1	167,7	} US-Norm
normal	140	21,1	127,2	
	200	15	181,5	BRD-Norm
<u>Dispersion in Feststoffen</u>				
<u>1. Glas</u>				
25 Vol.o/o	1	550	0,083	experimen- toll er- reichbar
	100	550	8,3	berechnet
50 Vol.o/o	100	550	16,6	sehr frag- lich!
<u>2. Epoxidharze</u>				
67 Vol.o/o	-	100	0,732	
Grenze infol- ge der Strah- lung	-	-	2,92	(maximal $2 \cdot 10^{10}$ rad)

Fortsetzung der Tabelle 14

Lagermöglichkeit	Druck bei der Fixierung [atü]	Temperatur Fixierung [ $^{\circ}$ C]	NL Gas/l Behältervolumen	Bemerkungen
<u>Einschließen</u>				
1. <u>Molekularsiebe</u>	4 375	350	168	(Linde-Patent)
2. <u>Clathrate</u>	20,6	95	57,7	Begrenzung durch Wärme und Strahlung (Verluste oberhalb $130^{\circ}$ C; Schmelzpunkt von Hydrochinon $172,5^{\circ}$ C)
3. <u>Stahlkapseln in Glas, Plastik, Metall</u>	105	21,1	53,8	
<u>Feste Fluorverbindungen</u>				Explosionsgefahr
<u>Kombinationen</u>				
1. Molekularsieb in Glas				Bis zu 60 o/o Verlust beim Einschmelzen
2. Molekularsieb in Metall				Verluste bis 98 o/o
3. Molekularsieb in Kunstharz			64	Keine Verluste. Metallischer Füllstoff (Al) verbessert Wärmeleitfähigkeit, Härte und Strahlenbeständigkeit

Die einfachste und wohl die billigste Methode der Lagerung ist das Sammeln und Lagern in konventionellen Gashochdruckstahlflaschen. Dabei können die Spaltedelgase entweder einfach bis zu einem maximalen Druck von 200 atü komprimiert oder die Flaschen als Behälter für einen mit Gas gesättigten Adsorber benutzt werden. Zur Erhöhung der Lagerungssicherheit können die Stahlflaschen nochmals in einen zweiten Behälter eingesetzt und der Zwischenraum zwischen beiden mit einem Gasabsorbiermaterial ausgefüllt werden. Eine Stahlflasche enthält ca.  $10^4$  l Krypton, d.h. ca. 770 l  $^{85}\text{Kr}$ , was einer Aktivität von ca.  $1,17 \cdot 10^5$  Ci entspricht. Die bei dem radioaktiven Zerfall entsprechend freiwerdende Energiemenge beträgt ca.  $1,8 \cdot 10^3$  [W] pro Stahlflasche. Eine Wiederaufarbeitungsanlage der Kapazität 1000 t/a würde jährlich etwa 10 solche Stahlflaschen Krypton liefern. Wird auf die Krypton-Xenon-Trennung verzichtet, dann betrüge der jährliche Anfall etwa 100 Stahlflaschen (vgl. Tabellen 4 und 8).

Als weitere Lagerungsmethode wird diskutiert, mit Krypton gefüllte Ampullen in eine Matrix aus Glas, Metall, Plastik oder Bitumen einzubetten. Bei der Beschädigung dieser Matrix würden nur wenige Ampullen zu Bruch gehen, so daß nur geringe Gasmengen freigesetzt würden. Einschließen des Kryptons in Molekularsiebe oder Clathrate sind Variationen dieser Methode.

Eine Dispersion des Gases (Einperlen) in eine Matrix (z.B. Glas, Metall oder Kunststoff) würde demgegenüber eine graduelle Verbesserung bedeuten, bleibt aber stets unwirtschaftlicher und technisch komplizierter als die Lagerung in Stahlflaschen. Im Fall einer hochviskosen Matrix, z.B. Glas, würden die Gasverluste durch Diffu-

sion beim Einperlen des Gases zwar gering bleiben, aber dafür hat man mit großen verfahrenstechnischen Schwierigkeiten zu rechnen.

Die Benutzung von Glas oder Plastik als primäre oder sekundäre Matrix für Gas wirft eine Reihe von Problemen auf. Zunächst muß die Matrix eine genügend gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen, um die Zerfallswärme des eingeschlossenen Gases ableiten zu können. Die Wärmeleitfähigkeit von Glas ist höher als die von Kunststoffen. Das gleiche gilt für die Strahlungsbeständigkeit. Andererseits kann ein Unterschied im Ausdehnungskoeffizienten des Glases und seiner metallischen Hülle zum Zerspringen führen. Auch kann im Glas eine Akkumulation von elektrischer Ladung infolge der Strahlung auftreten, was ebenfalls zu Glassprüngen führen kann.

Eine wesentliche Verbesserung der Lagerungseigenschaften von Epoxidharzen (Strahlenbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit) kann durch Beimengung von Aluminium-Pulver erreicht werden. Benutzt man dabei Molekularsiebe als Gasträger, so entsteht ein sehr stabiles Lagerungssystem. Die beste Mischung besteht aus je 33 o/o Harz, Al-Puder und Molekularsieb. Ihre Wärmeleitfähigkeit beträgt ca. 1,62 [kcal/m . h . grad]. Die Volumenreduktion ist allerdings viel geringer (13,9 l Gas pro 1 Behältervolumen) als bei der Lagerung in Stahlflaschen unter Druck. Alle diese Verfahren sind allerdings noch nicht anwendungsfähig; hier ist noch eine beträchtliche Entwicklungsarbeit zu leisten.

Für die Endlagerung des in Stahlflaschen oder auf andere Weise eingeschlossenen Kryptons gibt es dieselben Möglichkeiten wie für andere verfestigte Abfälle, also z.B. die Einlagerung in Salzformationen. Die Besonderheiten des Kryptons haben aber auch schon dazu geführt, daß ganz andere

Beseitigungsmethoden vorgeschlagen wurden. Dazu gehören die Endlagerung in unterirdischen Speichern [68] sowie die Versenkung in die Tiefsee [55].

## 5. Schlußfolgerungen

Der jährlich steigende Anfall an radioaktiven Spaltedelelementen wird auch in der Bundesrepublik in Zukunft Maßnahmen erforderlich machen, die eine Freisetzung dieser Isotope in die Atmosphäre begrenzen oder verhindern. Das bedeutet, daß über den jetzt üblichen Einbau von Verzögerungs- und Adsorptionsstrecken hinaus auch geeignete Abtrennanlagen im Abluftsystem von Kernkraftwerken vorgesehen werden müssen. Dies gilt **umso mehr** für die im nächsten Jahrzehnt zu erwartende große Wiederaufbereitungsanlage (1000 bis 1500 t/a)

Zum heutigen Zeitpunkt ist als die wirtschaftlichste und technisch am weitesten entwickelte Abtrennmethode für Krypton-85 die Tieftemperaturdestillation anzusehen. Man sollte daher auch in der Bundesrepublik Erfahrungen mit diesen Verfahren sammeln, z.B. im Anschluß an die Wiederaufbereitungsanlage WAK. Auch für die Abtrennung des aus Kernreaktoren freigesetzten Krypton-85 erscheint die Tieftemperaturdestillation gut geeignet. Aus-sichtsreich ist ferner das Verfahren der Absorption in Freon, dem man, vor allem im Hinblick auf mobile Anlagen, ebenfalls erhöhte Aufmerksamkeit zuwenden sollte. Für Wiederaufbereitungsanlagen, die THTR-Brennelemente verarbeiten, eignet sich besonders das Verfahren des Auswaschens mit Kohlendioxid, das in der Kernforschungs-anlage Jülich entwickelt wird.

Über die Sammlung, Verpackung und Lagerung des abgetrennten Kryptons liegen bisher nur unzureichende Erfahrungen vor. Erfolgversprechend erscheint die Methode, das Krypton in konventionelle Stahldruckflaschen abzufüllen und in Salzformationen einzulagern. Hier sind noch umfangreiche Untersuchungen erforderlich, die sich auch auf sicherheitstechnische Aspekte bei der Zwischenlagerung am Entstehungsort, beim Transport zu Endlagerungsstelle und bei der Endlagerung selbst erstrecken müssen.

Literatur

- [ 1] R.C. HAWKINGS; W.J. EDWARDS; E.M. MCLEOD;  
CRDC-1007 (1961)
- [ 2] S. KATCOFF, Nucleonics 18 (11), 201 (1960)
- [ 3] H. ETHERINGTON, "Nuclear Engineering Handbook"  
New York: Mc Graw-Hill Book Co. 1958, S. 11-9 ff
- [ 4] M.E. MEEK; B.F. RIDER, APED-5398-A (1968)
- [ 5] Nuclear Data Library, Oak Ridge National Laboratory 1971 (auf Anforderung erhältlich)
- [ 6] L.A. KÖNIG; S. ZEHME, KFK-340 (1965)
- [ 7] V.F. BASTON; J.H. MCFADDEN; W.A. YUILL,  
Nuclear Technology 14, 247 (1972)
- [ 8] K. HOGREBE; W. GUBER et al., Colloque international  
sur la pollution radioactive des milieux gazeux.  
Paris: CEN de Saclay/Presses universitaires de France  
1965, Bd. 2, S. 493
- [ 9] F. AMOUDRY, CEA-R-4160 (1971)
- [10] "Siting of Fuel Reprocessing Plants and Waste Management Facilities", ORNL-4451 (1970)
- [11] H.J. DUNSTER; B.F. WARNER, AHSB(RP)R 101 (1970)
- [12] P. JANSEN, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut  
für Angewandte Reaktorphysik, persönliche Mitteilung,  
1972
- [13] J.P. NICHOLS; F.T. BINFORD, ORNL-TM-3515 (1971)
- [14] H. GRÜMM; D. GUPTA; W. HÄFELE; P. JANSEN; M. RECKER;  
W. SCHMIDT; J. SEETZEN, KFK-466 (1966)
- [15] "Chemical Technology Division Annual Progress Report  
for Period Ending May 31, 1969", ORNL-4422 (1969)
- [16] K. GAST; E.G. SCHLECHTENDAHL, KFK-660 (1967)
- [17] M. LASER; H. BEAUJEAN, "Abtrennung von Spaltedelgasen  
aus den Abgasen der Wiederaufbereitung von Graphit-  
brennelementen", Interner Bericht der KFA Jülich, In-  
stitut für Chemische Technologie (1971)

- [18] A.D. TURKIN; E.S. TRUKHMANOVA; L.M. MIKHAILOV; V.P. FILIPPOVICH, "Radiation danger from inert radioactive gases", Paper presented to the IAEA Consultants' Meeting on Noble Gas Fission Products in the Nuclear Industry, Paris, October 1969
- [19] B.G. YOUNG; H.G. THODE, Can. J. Phys. 33, 1 (1960)
- [20] T. SUZUKI; K. INOUE; J. Nucl. Sci. Technol. 9, 55 (1972)
- [21] D. EHHALT; K-O. MÜNNICH; W. ROETHER; J. SCHÖLCH; W. STICH, J. Geophys. Res. 68, 3817 (1963)
- [22] R.E. SHUPING; C.R. PHILLIPS; A.A. MOGHISSI, Anal. Chemistry 41, 2082 (1969)
- [23] N.I. SAX; R.R.REEVES; J.D. DENNY, Radiol. Health Data Rep. 10, 99 (1969)
- [24] K.E. COWSER; W.J. BOEGLY Jr.; D.G. JACOBS, ORNL-4007 (1966), S. 34
- [25] W. COMPER, Kernforschungszentrum Karlsruhe, **Abteilung Strahlenschutz und Sicherheit, unveröffentlicht**
- [26] K. FÖRSTER, Kerntechnik 13, 214 (1971)
- [27] H. BRÜCK, Chemie-Ing.-Techn. 41, 1046 (1969)
- [28] H.J. SCHRÖDER; H. QUEISER; W. REIM, Kerntechnik 13, 205 (1971)
- [29] T.W. LELAND, CF-55-9-12 (1955)
- [30] R.E. ADAMS; W.E. BROWNING, CF-58-4-14 (1958)
- [31] D. UNDERHILL; H. YUSA; O. GRUBNER, Proc. 11th AEC Air Cleaning Conference, Richland, Wash. 1970, CONF-700816, Bd. 1, S. 216
- [32] J.O. BLOMEKE; J.J. PERONA, ORNL-TM-2677 (1969)
- [33] A. CARDINALE, CEA-BIB-184 (1970)
- [34] C.M. SLANSKY, Atomic Energy Review 9, 423 (1971)
- [35] G.W. KEILHOLTZ, Nuclear Safety 12, 591 (1971)
- [36] J.L. KOVACH, NACAR-o10007 (1970)
- [37] F. SCHUMANN, SZS-133 (1972)

- [38] A.R. WINTERS; J. KLOSEK; G.E. SCHMAUCH, Trans. Amer. Nucl. Soc. 15 (1), 322 (1972)
- [39] C.L. BENDIXSEN; G.F. OFFUTT, IN-1221 (1969)
- [40] C.L. BENDIXSEN; G.F. OFFUTT; B.R. WHEELER, Chemical Engineering 78 (22), 55 (1971)
- [41] C.L. BENDIXSEN; F.O. GERMAN, ICP-1001 (1971)
- [42] M.H. LLOYD; R.A. MCNEES, ORNL-3228 (1965)
- [43] J.R. BOWER; D.G. SUTHERLAND, IDO-14453 (1958), S. 12
- [44] M. STEINBERG; B. MANOWITZ; J. PRUZANSKY, BNL-542 (1959)
- [45] R.W. MCILROY; E. GLUECKAUF; H.J. DE NORDWALL; F.C.W. PUMMERY, Proc. 2nd U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy (Genf 1958), 18, 190
- [46] J.R. MERRIMAN; J.H. PASHLEY; K.E. HABIGER; M.J. STEPHENSON; L.W. ANDERSON, "Treatment of Airborne Radioactive Wastes", Proc. of a Symposium, New York, 26 - 30 August 1968, S. 303
- [47] R.F. TAYLOR; G.P. WALL, Progress in Nuclear Energy, Ser. IV, 5, 307 (1963)
- [48] J.R. MERRIMAN; J.H. PASHLEY; S.H. SMILEY, K-1725 (1967)
- [49] R.M. HOGG, Nuclear Engineering International 17, 98 (1972)
- [50] M.J. STEPHENSON; J.R. MERRIMAN; D.I. DUNTHORN, K-1780 (1970)
- [51] J.R. MERRIMAN; M.J. STEPHENSON; J.H. PASHLEY; D.I. DUNTHORN; Proc. 11th AEC Air Cleaning Conference, Richland, Wash. 1970, CONF 700816, Bd. 1, S. 175
- [52] M.J. STEPHENSON; J.R. MERRIMAN; D.I. DUNTHORN, K-L-6288 (1972)
- [53] J.R. MERRIMAN; M.J. STEPHENSON; D.I. DUNTHORN; J.H. PASHLEY, K-L-6201 (1972)
- [54] H. BEAUJEAN; P. FILSS; S. HALASZOVICH; M. LASER; E. MERZ; D. THIELE, Reaktortagung Hamburg, 11. bis 14. April 1972, Tagungsbericht, S. 267
- [55] M. LASER; H. BEAUJEAN; J. BOHNENSTINGL; P. FILSS; M. HEIDENDAEL; S. MASTERA; E. MERZ; H. VYGEN, Symposium on the Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Paris, November 1972, Paper No. 3

- [56] W. DAVIS Jr., ORNL-TM-3622 (1971)
- [57] "Chemical Technology Division Annual Progress Report for Period Ending March 31, 1972", ORNL-4794, S. 29
- [58] R.H. RAINEY; W.L. CARTER; S. BLUMKIN; D.E. FAIN, "Treatment of Airborne Radioactive Wastes", Proc. of a Symposium, New York, 26-30 August 1968, S. 323
- [59] R.H. RAINEY; W.L. CARTER; S. BLUMKIN, ORNL-4522 (1971)
- [60] J.H. GILLETTE, ORNL-4155 (1966), S. 25
- [61] J. SLIVNIK, "Treatment of Airborne Radioactive Wastes", Proc. of a Symposium, New York, 26-30 August 1968, S. 315
- [62] H. SHIMOJIMA, Y. NAKAYAMA; K. MATSUMOTO; H. HYODO; Proc. 3rd U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy (Genf 1964), 14, 314
- [63] H. ROMMEL, ZfK-208 (1970)
- [64] C.M. SLANSKY; H.K. PETERSON, V.G. JOHNSON, Environ. Sci. Technol. 3, 446 (1969)
- [65] C.A. ROHRMANN, Isotopes and Radiation Technology 8, 253 (1971)
- [66] C.A. COOK, "Argon, Helium and the Rare Gases", Bd. II. New York: Interscience Publishers 1961
- [67] W.E. CLARK; R.E. BIANCO, ORNL-4473 (1970)
- [68] H. SCHULZE; A. BÖTTCHER, SZS-139 (1972)
- [69] "Neue Kernkraftwerke in der Bundesrepublik Deutschland", Atomwirtschaft 17, 207 (1972)