

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

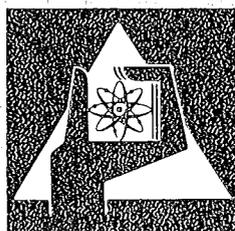
Juni 1975

KFK 2165

Laboratorium für Filtertechnik

**JAHRESBERICHT 1974**

Redaktion: R. Kaempffer, J.G. Wilhelm



**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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2165

Laboratorium für Filtertechnik

JAHRESBERICHT 1974

Redaktion: R. Kaempffer, J.G. Wilhelm

An der Erarbeitung dieses Berichts waren  
alle Mitarbeiter des LFT beteiligt.

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Zusammenfassung

Der vorliegende Jahresbericht informiert über die Arbeiten des Laboratoriums für Filtertechnik im Jahre 1974. Es wird über die folgenden Aufgabengebiete berichtet:

### Entwicklung von Störfallumluftfiltern

Die Versuchsergebnisse eines Jod-Abscheidungsversuches mit anorganischem Jod-Sorptionsmaterial AC 6120 im  $\gamma$ -Strahlungsfeld bei einer Dosisleistung von  $2,6 \cdot 10^7$  rad/h werden angegeben. Über Untersuchungen zum Einsatz des AC 6120 im HTR-Reaktorschutzgebäude wird berichtet. Erste Prüfstanduntersuchungen an dem Prototyp eines Störfallumluftfilters werden beschrieben.

### Entwicklung von Abluftfiltern für Wiederaufarbeitungsanlagen

Das Reaktionsverhalten organischer Jodverbindungen am anorganischen Jod-Sorptionsmaterial wurde untersucht. Kapazitätsausnutzung sowie Abscheidungsprofil und Abscheidegrad des hochimprägnierten Jod-Sorptionsmaterials, das für die head end-Jodabscheidung einer 1500 t/a Wiederaufarbeitungsanlage für LWR-Brennstoff vorgesehen ist, wurden in Laborversuchen gemessen. Vorversuche zur head end-Jodaustreibung aus Auflöser und rückgewonnener Säure werden beschrieben.

### Identifizierung von Jodverbindungen

Über erste Arbeiten zur Entwicklung eines diskriminierenden Probensammlers zur selektiven Abscheidung von Spaltjodkomponenten wird berichtet. Die Ergebnisse weiterer Arbeiten zur Untersuchung der Flüchtigkeit unterjodiger Säure werden wiedergegeben.

### Abluftfilterung an Reaktoren

Über Messungen zur Schadstoffbeladung von Jodfiltern in Kernkraftwerken und ihre Auswirkung auf den Abscheidegrad wird berichtet. Die Ergebnisse von Vor-Ort-Prüfungen von Jodfiltern in Kernkraftwerken und von Laborprüfungen des Sorptionsmaterials aus Jodfiltern werden wiedergegeben.

## Abstract

This annual progress report covers work performed at LFT in 1974. The activities outlined include:

### Development of Post-Accident Recirculation Filters

The test results of an iodine removal experiment on inorganic iodine sorption material of the AC 6120 type in a gamma radiation field at a dose rate of  $2.6 \times 10^7$  rad/h are indicated. Studies on the use of AC 6120 in the HTR reactor containment building are outlined. First bench tests of a prototype post-accident recirculation filter are described.

### Development of Exhaust Air Filters for Reprocessing Plants

The reaction behavior of organic iodine compounds on inorganic iodine sorption material was investigated. Laboratory tests were conducted to measure the utilization of the filter capacity, the removal profile and the removal efficiency of the highly impregnated iodine sorption material planned for use in the head end iodine removal unit of a 1500 t/a reprocessing plant for LWR fuel. Preliminary tests of head end iodine stripping from the dissolver and the acid recovered are described.

Identification of Iodine Compounds

First studies on the development of a discriminating sampler for selective removal of fission iodine components are described. The results of further work on investigations of the volatility of hypiodous acid are indicated.

Filtering Reactor Exhaust Air

Measurements of the loading of iodine filters in nuclear power stations with pollutants and its effects upon the removal efficiency are outlined. The results of in-situ tests of iodine filters in nuclear power stations and of laboratory tests of the sorption material from iodine filters are covered.

Résumé

Le présent rapport annuel donne un aperçu des travaux effectués au LFT en 1974. Il décrit les activités suivantes:

Développement de filtres de sécurité pour l'air de circulation

On indique les résultats expérimentaux d'un essai de séparation de l'iode du matériau inorganique de sorption d'iode AC 6120 dans le champ de rayonnement pour un débit de dose de  $2,6 \times 10^7$  rad/h. On effectue un rapport des études relatives à l'utilisation du AC 6120 dans le bâtiment de sécurité d'un réacteur HTR. On décrit les premiers examens sur banc d'essai, effectués avec le prototype d'un filtre de sécurité pour l'air de circulation.

Développement des filtres à air d'évacuation pour des usines de retraitement

On a étudié la réaction des combinaisons organiques de l'iode en présence du matériau inorganique de sorption de l'iode. Dans un essai en laboratoire, on a mesuré l'exploitation de capacité, ainsi que le profil et le degré de séparation du matériau de sorption d'iode, fortement imprégné, lequel est prévu pour la séparation de l'iode dans l'head-end dans une usine de retraitement de 1500 t/a pour des combustibles LWR. On décrit des essais préalables concernant l'expulsion de l'iode dans l'head-end à partir du dissolvant et de l'acide récupéré.

Identification des composés de l'iode

On donne un aperçu des premiers travaux, effectués en vue de la mise au point d'un collecteur différenciant les échantillons pour la séparation sélective des constituants de l'iode de fission. On indique les résultats des autres travaux concernant la volatilité de l'acide hypiodique.

Filtration de l'air d'évacuation des réacteurs

On décrit des mesures de dépôts de polluants sur des filtres à iode de centrales nucléaires, et l'effet de ceux-ci sur le degré de séparation. On cite les résultats d'examen in situ de filtres d'iode de centrales nucléaires et ceux des examens en laboratoire du matériau de sorption extrait des filtres à iode.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. Störfall-Umluftfilter zur Abscheidung von Spaltprodukten aus der Sicherheitsbehälter-Atmosphäre	1
1.1. Einführung	1
1.2. Stand der Untersuchungen	1
1.2.1. Jod-Sorptionsmaterialien	1
1.2.2. Schwebstoff-Filtermaterialien	2
1.2.3. Prüfung von Einzelkomponenten im technischen Filterprüfstand unter simulierten GaU-Bedingungen	3
1.2.4. Prüfung von Prototyp-Jod-Sorptionsfiltern im technischen Filterprüfstand	3
1.3. Arbeiten im Berichtszeitraum	3
1.3.1. Strahlungsbeständigkeit des Sorptionsmaterials Bayer Sorbens AC 6120	3
1.3.2. Verhalten von AC 6120 bei hoher Temperatur	4
1.3.3. Untersuchungen am technischen Filterprüfstand	6
1.3.4. Entwicklung von Prüfverfahren für Schwebstofffilter unter Normal- und Reaktorstörfallbedingungen	7
1.3.5. Messung des Abscheidegrades der Fasermatte des Prototyp-Störfallumluftfilters	9
2. Entwicklung von Abluftfiltern für Wiederaufarbeitungsanlagen	9
2.1. Einleitung	9
2.2. Umsetzung von AC 6120 mit organischen Jodverbindungen	10
2.2.1. Umsetzung mit Alkyljodiden	10
2.2.2. Umsetzung mit Jod-substituierten organischen Ringverbindungen	11
2.2.3. Zusammenfassung	13
2.3. Abscheidungsversuche unter den Bedingungen einer großen Wiederaufarbeitungsanlage	14
2.3.1. Einleitung	14
2.3.2. Hochbeladungsversuche mit AC 6120/H <sub>1</sub>	14
2.3.3. Versuche zur Jod-Freisetzung aus salpetersauren Lösungen	19
2.3.4. Versuche in den Original-Abgasen von Wiederaufarbeitungsanlagen	20
2.3.5. Jodfilteranlagen für Wiederaufarbeitungsanlagen	21
2.3.6. Mischimprägnierungen zum Einsatz in Wanderbett-Filtern	21
3. Abluftfilterung an Reaktoren, Identifizierung von Jodverbindungen in Reaktorabgasen	22
3.1. Alterung und Vergiftung von Jod-Sorptionsmaterialien	22
3.2. Entwicklung von diskriminierenden Probensammlern	24
3.3. Messung des Durchlaßgrades von Glasfaserpapieren für diskriminierende Probensammler	25
3.4. Flüchtigkeit von hypoiodiger Säure	26
3.4.1. Versuche bei hoher Jodkonzentration	26
3.4.2. Versuche bei niedriger Jodkonzentration	26
3.5. Vor-Ort-Prüfungen von Jodfilteranlagen in Kernkraftwerken	28
3.6. Laborprüfungen von Kontrollfilter-Aktivkohleproben unter simulierten GaU- bzw. Auslegungsbedingungen	29

Aufgabengebiete des Laboratoriums für Filtertechnik (LFT)

Leitung: Dipl.-Chem. J.G. WILHELM

Das Laboratorium für Filtertechnik entstand im Jahre 1974 aus den Arbeitsgruppen, die sich innerhalb der Abteilung Strahlenschutz und Sicherheit mit der Entwicklung von Filtern für die Abluft und Abgase kerntechnischer Einrichtungen befaßten. Das Laboratorium für Filtertechnik führt vorwiegend anwendungsorientierte Arbeiten zur Abscheidung von radioaktiven Gasen und Schwebstoffen durch. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten umfassen die Entwicklung von:

Abluftfiltern für Kernkraftwerke und dafür geeignete Prüfverfahren.

Störfall-Umluftfiltern zur schnellen Abscheidung von Spaltjod und radioaktiven Schwebstoffen im Reaktorsicherheitsbehälter.

Filteranlagen zur head end-Jodabscheidung und Reinigung der Abgase von großen Wiederaufarbeitungsanlagen.

Außerdem werden Untersuchungen zur Identifizierung von Spaltjodverbindungen durchgeführt, deren Filterungs-, Transport- und Ablagerungseigenschaften das Ausmaß der Strahlenbelastung in der Umgebung eines Kernkraftwerkes entscheidend beeinflussen.

Die im Laboratorium für Filtertechnik laufend verfolgten Aufgaben schließen die Prüfung von Filteranlagen in Kernkraftwerken und die Laborprüfung von Sorptionsmaterialien in Auftragsverfahren ein. Dadurch ist die für anwendungsorientierte Arbeiten notwendige Verbindung mit der Praxis gewährleistet.

Am 31. 12. 1974 waren im Laboratorium für Filtertechnik 5 Akademiker, 4 Ingenieure und 8 sonstige Mitarbeiter beschäftigt.

## 1. Störfall-Umluftfilter zur Abscheidung von Spaltprodukten aus der Sicherheitsbehälter-Atmosphäre

### 1.1. Einführung

Zur schnellen Abscheidung von Spaltjod und radioaktiven Schwebstoffen aus der Atmosphäre von Reaktorsicherheitsbehältern können Störfall-Umluftfilter eingesetzt werden. Diese Filter sollten sowohl nach kleinen Betriebszwischenfällen mit relativ geringer Aktivitätsfreisetzung als auch nach großen Störfällen betrieben werden können.

Die Betriebsbedingungen, denen Störfall-Umluftfilter im Sicherheitsbehälter leichtwassergekühlter Reaktoren ausgesetzt werden, zeichnen sich aus durch erhöhte Temperaturen der Sicherheitsbehälter-Atmosphäre, hohe Aktivitätskonzentration und Ortsdosisleistung sowie extreme Luftfeuchten bzw. starken Kondensatanfall. Die z. Z. laufenden Untersuchungen sind ausgerichtet auf die Abscheidung von Radiojod und Schwebstoffen aus einer Nachunfall-Atmosphäre im Reaktorsicherheitsbehälter bei einer Temperatur von  $157^{\circ}\text{C}$ , einem Druck von  $\leq 5,7$  ata, einer Ortsdosisleistung von ca.  $1 \cdot 10^7$  rad und einem Anfall an Kondensat in Form von Tropfen und Aerosolen in der Höhe von  $\leq 100$  g/m<sup>3</sup>.

Im Gegensatz zu den Bedingungen bei leichtwassergekühlten Reaktoren kann bei einem GaU eines Helium-Hochtemperaturreaktors in der Atmosphäre des Reaktorschutzgebäudes die Temperatur Spitzenwerte von  $360^{\circ}\text{C}$  und der Druck 3,9 bar erreichen. Infolge des Wärmeüberganges zum Schutzgebäude und seinen Einbauten steht eine derartig hohe Temperatur nur für eine kurze Zeitspanne an; nach 10 - 20 min sinkt die Temperatur bereits auf Werte  $< 100^{\circ}\text{C}$  ab.

Es sind Filtermaterialien und Komponenten zu entwickeln, die diesen Anforderungen entsprechen. Durch Prüfung im Labor- und Prüfstandversuch ist ihre Funktionsfähigkeit nachzuweisen. Mit Störfall-Umluftfiltern sollten Abscheidegrade  $\geq 95$  % sicher erreicht werden.

### 1.2. Stand der Untersuchungen

*J.G. Wilhelm*

#### 1.2.1. Jod-Sorptionsmaterialien

Aktivkohle:

Aufgrund der hohen im Sorptionsmaterial zu erwartenden Temperaturen erwiesen sich die z. Z. verfügbaren Aktivkohlen wegen Desorption des abgeschiedenen Jodes und der Entzündungsgefahr als nicht geeignet.

Anorganische Jod-Sorptionsmaterialien:

Molekularsiebe in der Silberform, z. B. Linde 13 X Ag, zeigten in trockener Luft, selbst bei Temperaturen von  $600^{\circ}\text{C}$ , hohe Abscheidegrade. In Dampf-atmosphäre wurde jedoch eine Zersetzung des Binders beobachtet; außerdem ist der Bedarf an Silber zur Herstellung des Sorptionsmaterials extrem hoch. Weitere Versuche mit diesem Material wurden vorläufig aufgegeben.

Das anorganische Jod-Sorptionsmaterial AC 6120 zeigte extrem hohe Abscheidegrade bei mittleren und hohen Temperaturen, jedoch setzt oberhalb von  $200^{\circ}\text{C}$  langsam eine Zersetzung der Imprägnierung ein. Dieser Vorgang beeinflusst die Abscheideleistung nur in geringem Maße, da bei derartig hohen Temperaturen auch die Endprodukte der Zersetzung

mit ausreichender Geschwindigkeit mit Spaltjod und seinen Verbindungen zu festen, temperaturbeständigen Jodverbindungen reagieren. Schwierigkeiten können nur dann entstehen, wenn nach einer längeren Betriebsperiode bei hoher Temperatur ein weiterer Filterbetrieb bei dann niedrigen Temperaturen erforderlich ist. Dies ist bei Störfallfiltern für leichtwassergekühlte Reaktoren nicht zu erwarten, da eine wesentliche Temperaturerhöhung im Sorptionsmaterial des Störfallfilters nur durch die Zerfallswärme der abgeschiedenen radioaktiven Stoffe hervorgerufen werden kann und eine Temperaturabsenkung vorwiegend durch das Abklingen der abgeschiedenen  $^{131}\text{J}$ -Aktivität ( $T_{1/2} = 8 \text{ d}$ ) bedingt ist. Zum Vergleich: Es wird angestrebt, die Atmosphäre des Reaktorsicherheitsbehälters mit einer Abscheidungskonstanten von  $\sim 0,5 \text{ h}^{-1}$  durch Störfall-Umluftfilter zu reinigen, so daß die Jodkonzentration in der Sicherheitsbehälter-Atmosphäre innerhalb von ca. 14 h auf 1 % herabgesetzt wird.

Die unter HTR-Bedingungen bei einem Nachfahren des Temperaturverlaufes erreichten Abscheidegrade zeigten keine wesentliche Beeinflussung der Abscheideleistung infolge der hohen Anfangstemperaturen. Bei der Zersetzung der Imprägnierung von AC 6120 bei hoher Temperatur wird  $\text{NO}_2$  freigesetzt. Im Reaktorsicherheitsbehälter können dadurch geringe  $\text{NO}_2$ -Gehalte (ppm-Bereich) auftreten, die als unbedenklich anzusehen sind.

Molekularsiebe und AC 6120 sollten nicht bei extrem hohen Luftfeuchten eingesetzt werden, da die Abscheideleistung dann stark nachläßt. Da es in diesem Zusammenhang auf die relative Luftfeuchte ankommt, kann durch Vorheizung der Filterzuluft eine ausreichende Absenkung der relativen Luftfeuchte erreicht werden.

Die Untersuchungen an verschiedenen Jod-Sorptionsmaterialien zur Abscheidung von Jod aus Feuchtluft bei Normaldruck sind abgeschlossen.

Das Desorptionsverhalten von Jod, das in AC 6120 abgeschieden wurde, wurde bei Temperaturen bis zu  $300^\circ\text{C}$  gemessen. Versuche bei  $600^\circ\text{C}$  sind vorgesehen. Die Versuche mit AC 6120 in Dampf-Atmosphäre und Helium unter Druck werden nach einem Umbau der Dampfapparatur, der durch auftretende Leckagen notwendig war, im Jahre 1975 fortgesetzt. Im besonderen ist die Auslaugbarkeit der Imprägnierung durch Heißdampf zu untersuchen. Bestrahlungsuntersuchungen an AC 6120 wurden statisch bis zu einer Dosis von  $8,6 \cdot 10^8 \text{ rad}$  und dynamisch bis  $1,6 \cdot 10^8 \text{ rad}$  durchgeführt. Letztere sind in Zusammenarbeit mit Savannah River Laboratory durch einige Versuche mit einer Dosis von  $\sim 1 \cdot 10^9 \text{ rad}$  zu ergänzen, da in der BRD eine geeignete Anlage für derartige Untersuchungen nicht zur Verfügung steht und der Aufwand zu ihrer Errichtung nicht gerechtfertigt erscheint.

### 1.2.2. Schwebstoff-Filtermaterialien

Unterlagen zur Wirkung des kombinierten Einflusses von hoher Temperatur und Feuchte auf Schwebstoff-Filtermaterialien sind nicht erhältlich; ein Verfahren zur Filterprüfung unter diesen Bedingungen wird z. Z. im Laboratorium für Filtertechnik ausgearbeitet. Einige Ergebnisse von Bestrahlungsuntersuchungen können z. T. aus amerikanischen Arbeiten entnommen werden. Zur Zeit sind eigene Bestrahlungsuntersuchungen nicht vorgesehen, da eine Vorauswahl von Fasermatten erst aufgrund der oben angesprochenen Untersuchungen erfolgen kann.

### 1.2.3. Prüfung von Einzelkomponenten im technischen Filterprüfstand unter simulierten GaU-Bedingungen

Untersuchungen an Tropfenabscheidern sind angelaufen. Anschließend werden weitere Einzelkomponenten wie z. B. Jod-Sorptionsbetten und ganze Filterstrecken aus Tropfenabscheider, Nacherhitzer, Schwebstofffilter und Jod-Sorptionsbetten unter simulierten GaU-Bedingungen geprüft.

### 1.2.4. Prüfung von Prototyp-Jod-Sorptionsfiltern im technischen Filterprüfstand

Die Untersuchungen wurden begonnen. Zur Zeit wird das Verhalten bei hoher Feuchte und Temperatur bei Normaldruck untersucht. Versuche bei gleichzeitiger Einwirkung von Druck, Feuchte und Temperatur sind erst nach Fertigstellung des LFT-Erweiterungsbaues und des darin aufzustellenden Drucktanks, in den Prototypfilter eingesetzt werden können, möglich.

## 1.3. Arbeiten im Berichtszeitraum

### 1.3.1. Strahlungsbeständigkeit des Sorptionsmaterials Bayer Sorbens AC 6120

(Untersuchungen in Zusammenarbeit mit dem Savannah River Laboratory)

Die Komponenten einer Störfall-Umluftfilteranlage können nach schweren Störfällen einer hohen Strahlenbelastung ausgesetzt sein. Dies gilt insbesondere für das Sorptionsmaterial und die Schwebstofffilter, in denen die Radionuklide aus der Atmosphäre des Reaktorsicherheitsbehälters abgeschieden werden. Bereits in Karlsruhe durchgeführte Bestrahlungsuntersuchungen am Sorptionsmaterial AC 6120 zeigten praktisch keine Verringerung der Abscheideleistung bei Strahlungsdosen bis zu  $8,6 \cdot 10^8$  rad (KFK 1565). Die Bestrahlung konnte jedoch nur unter statischen Bedingungen an Sorptionsmaterialien durchgeführt werden, die in Plastikfolie eingeschweißt waren. Der Abscheidegrad wurde nach Bestrahlungsende in einer Laborapparatur außerhalb des Strahlungsfeldes bestimmt. Da unter diesen Bedingungen u. a. die Stickoxide, die während der Bestrahlung entstehen, nicht durch den zu filternden Gasstrom abgeführt werden, entsprechen die Prüfbedingungen nicht ausreichend denen, die nach einem Störfall zu erwarten sind.

Eine geeignete Anordnung für Abscheidungsuntersuchungen im Strahlungsfeld setzt eine sehr hohe Dosisleistung der Strahlenquelle voraus. Im Savannah River Laboratory (SRL), USA, sind entsprechende Bestrahlungseinrichtungen vorhanden, die eine Dosisleistung von  $2,6 \cdot 10^7$  rad/h im Sorptionsbett unter Test erzeugten.

#### Versuchsbedingungen:

Das Jod-Sorptionsmaterial AC 6120 wurde mit dem Standard 5 Stunden-, Abscheidungs- und Desorptionstest des SRL geprüft.

#### Vorkonditionierung:

30 min Bestrahlungsdauer bei einer Dosisleistung von  $2,6 \cdot 10^7$  rad/h und einer linearen Geschwindigkeit der als Spülgas dienenden Raumluft von 26 cm/s. Anschließend Beaufschlagung mit einem Luft-Dampfgemisch bei 80°C und 100 % relativer Gasfeuchte für 30 min bei gleicher Dosisleistung.

#### Beaufschlagung mit Jod:

Beladung des Sorptionsmaterials mit 0,58 mg radioaktiv markiertem  $J_2$  pro g AC 6120 innerhalb einer Stunde unter den zuletzt angegebenen Bedingungen.

## Desorptionstest:

Über weitere 4 Stunden Spülen des mit markiertem  $J_2$  beaufschlagten Sorptionsmaterials mit Feuchtluft von ebenfalls  $80^{\circ}C$ , 100 % r. F., 26 cm/s linearer Gasgeschwindigkeit in einem Strahlenfeld von  $2,6 \cdot 10^7$  rad/h Dosisleistung.

Strahlungsdosis insgesamt:

$\sim 1,6 \cdot 10^8$  rad, davon  $1,3 \cdot 10^8$  rad während und nach der Beaufschlagung mit  $J_2$ .

Prüfergebnisse für ein 2,54 cm tiefes Testbett:

Durchlässigkeit für Jod während der Beladung	0,014 %
Desorbiertes Jod während der folgenden 4 Stunden Spülzeit (Desorptionstest)	<u>0,019 %</u>
Insgesamt durchgebrochenes Jod	0,033 %
Abscheidegrad	99,967 % =====

Die Durchlässigkeit des AC 6120 unter den angegebenen Bedingungen entspricht in etwa der von KJ- und TEDA-imprägnierten Aktivkohlen auf Kokosnuß-Basis, die allerdings bei hohen Temperaturen wegen Desorption und Brandgefahr nicht eingesetzt werden können.

Da das Jod-Sorptionsmaterial AC 6120 nicht für den Einsatz bei extrem hohen Luftfeuchten entwickelt wurde, überrascht der unter den vorstehenden Bedingungen erreichte hohe Abscheidegrad. Die Versuche sollen, falls eine entsprechende Vereinbarung mit dem SRL erreicht werden kann, mit höheren Temperaturen und radioaktiv markiertem Methyljodid als Prüfmittel fortgesetzt werden.

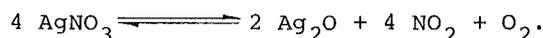
### 1.3.2. Verhalten von AC 6120 bei hoher Temperatur

*J. Furrer, R. Kaempffer*

Im KFK 1973, S. 88, wurden Versuche zum Abscheideverhalten eines  $AgNO_3$ -imprägnierten Produktes auf der Basis amorpher Kieselsäure (Jod-Sorptionsmaterial VP AC 6120 der Fa. Bayer, Leverkusen) bei Temperaturen des Luftstromes zwischen  $200^{\circ}C$  und  $350^{\circ}C$  beschrieben. Als Trägergas wurde Laborluft verwendet. Da bei längerer Einwirkung hoher Temperaturen ( $> 200^{\circ}C$ ) Veränderungen in der Imprägnierung des Sorptionsmaterials auftraten, wurden die Versuche fortgesetzt.

Es wurde die Abscheideleistung von AC 6120 bei dem angenommenen Temperaturanstieg und -abfall nach dem GaU eines HTR mit Bestimmung der Zersetzungsrate der Imprägnierung untersucht (Tab. I).

Bei der Zersetzung der  $AgNO_3$ -Imprägnierung entstehen Stickstoffdioxid und Sauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung:



Versuchsdurchführung:

Das Sorptionsmaterial wurde kurzzeitig ( $\sim 5$  min) bei einem Druck bis zu 3,9 bar und auf eine Spitzentemperatur bis zu  $T = 400^{\circ}C$  erhitzt. Das bei der Zersetzung der  $AgNO_3$ -Imprägnierung entstehende  $NO_2$ -Gas wurde in Waschflaschen mit 0,1 n NaOH aufgefangen und der Anteil der Zersetzung quantitativ bestimmt. Die Waschflaschen wurden über den gesamten Aufheiz- und Abkühlzeitraum mit dem Abgas durchspült.

Das anströmende Gas hatte eine Zusammensetzung von Luft und Helium im Verhältnis 1 : 1. Die Verweilzeit betrug 0,2 s bei 10 cm Bett-Tiefe. Die Spitzentemperaturen der die Testbetten anströmenden Gase wurden über die Dauer von fünf Minuten gehalten bevor der Abkühlvorgang eingeleitet wurde.

Die Abscheideleistungen des Jod-Sorptionsmaterials wurden unter einem Druck von 1 bar, 2,1 bar und einer Temperatur von 27°C mit  $^{131}\text{J}$  markiertem  $\text{CH}_3\text{J}$  untersucht. Die Untersuchung der Abscheideleistung von AC 6120 nach der Vorbehandlung wurde unter ungünstigsten Bedingungen, nämlich bei 27°C, durchgeführt. Die Chemisorption von  $\text{CH}_3\text{J}$  bei höherer Temperatur verläuft wesentlich schneller und führt zu wesentlich höheren Abscheidegraden (s. KFK 1973, S. 89). Die Bett-Tiefe der beiden durch Stahlnetze getrennten Betten betrug pro Bett 5 cm. Aufheizzeit und Abkühlzeit dauerten insgesamt 7 h. Die Einleitzeit des Prüfmediums  $\text{CH}_3^{131}\text{J}$  wurde auf 1 Stunde, die Nachströmzeit auf 2 Stunden festgelegt.

Tab. I: Zersetzung der  $\text{AgNO}_3$ -Imprägnierung im AC 6120 bei hohen Temperaturen

Testbett-Temperatur vor Einleitung [°C]	Testbett-Temperatur während Einleitung [°C]	Spülgas He/Luft	Gasdruck (bar)		Maßanalyse w/o $\text{AgNO}_3$ -Zersetzung	Abscheidegrade integral	
			+) )	++)		5 cm	10 cm
360	27	1 : 1	1	1	18,2	99,768	99,9996
360	27	1 : 1	2,6	2,6	8,8	99,981	99,9999
360	27	1 : 1	3,9	1	3,6	98,711*	99,9995
360	27	1 : 1	3,9	1	3,6	99,474	99,9997
400	27	1 : 1	2,6	1,6	29,8	99,340	99,997

+) Gasdruck während der Vorströmzeit.

++) Gasdruck während der Einleitung und beim Nachströmen.

\* Vermutlich Leck im ersten 5 cm tiefen Testbett.

#### Ergebnisse:

1. AC 6120 sollte unter den angegebenen Bedingungen bis zu einer Maximal-Temperatur von 360°C eingesetzt werden.
2. Mit steigendem Druck wird die Zersetzung zurückgedrängt. Möglicherweise ist dieser Effekt jedoch auf die Verringerung der linearen Gasgeschwindigkeit und entsprechend verlangsamte Abfuhr von Stickoxiden zurückzuführen, die durch die Druckerhöhung des Trägergases im Testbett (bei gleichbleibendem Volumenstrom der eingespeisten Spül-luft vor der Pumpe, durch die eine Druckerhöhung im Testbett bewirkt wird) auftritt. Der Einfluß der linearen Gasgeschwindigkeit des Spülgases und damit des Partialdampfdruckes der Stickoxide über dem Sorptionsmaterial auf die Zersetzungsgeschwindigkeit wird z. Z. untersucht.

Bei den angenommenen GaU-Bedingungen von 3,9 bar und 360°C (s. Temperaturkurve Abb. 1) werden nur 3,6 % der Imprägnierung zersetzt; das bedeutet einen  $\text{NO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre im Reaktorgebäude von 1,15 ppm  $\text{NO}_2$ . Diese geringe Menge führt zu

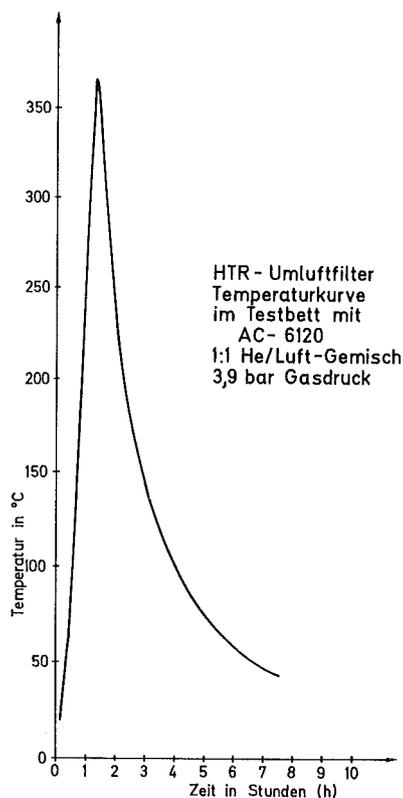


Abb. 1

keinerlei Beeinträchtigung von Apparate- und Gebäudeteilen. Durch das nur kurzzeitige Ansteigen der Spitztemperatur tritt praktisch keine Beeinflussung der Abscheideleistung des Jod-Sorptionsmaterials AC 6120 in einem Umluftfilter auf, wenn eine Spitztemperatur von  $360^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten wird. Die Abweichungen im Abscheidegrad, die bei  $360^{\circ}\text{C}$  gemessen wurden, liegen im Rahmen der Reproduzierbarkeit.

### 1.3.3. Untersuchungen am technischen Filterprüfstand

*H.-G. Dillmann, H. Pasler*

#### Neuinstrumentierung des Prüfstandes:

Im Rahmen der Nachbesserung der Anlage wurden neuentwickelte Feuchtemeßgeräte (KFK 1973, S. 92) mit fünf sich überlappenden gespreizten Taupunkttemperaturbereichen, die eine bessere Auflösung ergaben, in den Prüfstand eingebaut. Die Lieferung erfolgte im Mai 1974. Nach dem Einbau erfolgte eine systematische Überprüfung und Eichung. Aufgrund des Meßprinzips (Taupunktspiegel) wird eine Genauigkeit von ca.  $1^{\circ}$  Taupunkttemperatur bei einer Reproduzierbarkeit von  $0,2^{\circ}$  Taupunkt erreicht.

Aufgrund der Erfahrungen aus dem ersten Versuchsbetrieb wurde im gleichen Zeitraum die Meßtechnik wesentlich über den Lieferumfang hinaus erweitert. Es wurden zusätzliche Meßstellen für den Druck und Temperaturen eingebaut. Diese Meßwerte werden ebenfalls registriert. Dadurch ist ein besserer Überblick über die Betriebszustände möglich.

#### Tropfenabscheideruntersuchungen:

Einschlägige Untersuchungen mit Hilfe des technischen Prüfstandes sind angelaufen. Erste Versuche mit einem Fangrillenabscheider des gleichen Typs, der im nachfolgend genannten Prototypfilter eingesetzt ist, ergab für Tropfendurchmesser um  $60\ \mu\text{m}$  einen Abscheidegrad von 99,8 % bei einer Beaufschlagung mit einer Massenkonzentration der Tropfen in der Zuluft von  $50\ \text{g}/\text{m}^3$  und dem auslegungsgemäß vorgesehenen Durchsatz von  $2000\ \text{m}^3/\text{h}$ .

#### Prototypfilter:

Ein Prototyp-Jod-Sorptionsfilter für Störfall-Bedingungen, das mit AC 6120 als Sorptionsmaterial ausgerüstet ist, wurde am technischen Filterprüfstand betrieben.

Als erstes wurde die Aerosolentwicklung durch Abrieb der Imprägnierung des Jod-Sorptionsmaterials beim Befüllen untersucht. Diese Untersuchungen sind wichtig, da ein wesentlicher Abrieb der Imprägnierung eine reinluftseitige Schwebstoff-Filterung erfordern würde, die bei der Auslegung für die genannten Betriebsbedingungen von Störfall-Umluftfiltern einen großen Aufwand bedingt. Zur Messung der Aerosolentwicklung wurde unmittelbar über dem jeweiligen Füllniveau mit einer Sonde Luft abgezogen und durch ein Aerosolfilter geleitet, das anschließend mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  extrahiert und auf  $\text{Ag}^+$  untersucht wurde. Die Aerosolentwicklung bei der angewandten Füllmethode (Zugabe des AC 6120 über Füllrohr) war so gering, daß die Nachweisgrenze des Ag-Nachweises ( $1 \text{ mg/m}^3$  Sondenluft) nicht erreicht wurde. Anschließend wurde das frisch mit Sorptionsmaterial gefüllte Prototypfilter 3 Stunden mit vollem Durchsatz ( $1200 \text{ m}^3/\text{h}$ ) betrieben, die Filterabluft wurde durch ein Schwebstofffilter der Klasse S geleitet. Die Filterzelle wurde zerlegt und Proben der Fasermatte auf  $\text{Ag}^+$  untersucht. Mit naßchemischen Methoden war kein Silber nachzuweisen (Nachweisgrenze  $60 \text{ } \mu\text{g Ag}^+/\text{m}^3$  Abluft), Aktivierungsanalysen werden z. Z. noch durchgeführt. Anschließend wurde, nach dem Einbau einer zusätzlichen Schikane in den Filterdeckel zur Verhinderung von Randleckagen, ein erster Abscheidungsversuch mit radioaktiv markiertem Methyljodid durchgeführt. Bei Standardbedingungen (70 % r. F. und  $30^\circ\text{C}$ ) wurde bei einem Durchsatz von  $1200 \text{ m}^3/\text{h}$  ein Abscheidegrad von 99,8 % gemessen. Dieser Wert entspricht dem bereits früher für AC 6120 mit gleich hoher Imprägnierung im Laborversuch gemessenen Wert. Eine Erhöhung der Durchlässigkeit durch Randleckage und Separation verschiedener Korngrößen bei Einfüllen des Materials war beim Prototypfilter nicht zu beobachten. Das weitere Prüfprogramm für das Prototypfilter sieht Messungen der Abscheideleistung in Heißdampf bei Atmosphärendruck vor. Angaben zur Abscheideleistung des Schwebstofffilters des Prototyps sind dem Absatz 1.3.5. zu entnehmen.

#### 1.3.4. Entwicklung von Prüfverfahren für Schwebstofffilter unter Normal- und Reaktorstörfallbedingungen

##### A. Weinert

Im Rahmen der Entwicklung von Störfall-Umluftfiltern ist ein Prüfaerosol für Schwebstofffilter herzustellen, das unter simulierten Störfallbedingungen im Filterprüfstand eingesetzt werden kann. Daneben sollte eine Prüfmethode für fertig installierte Schwebstoff-Filteranlagen in Kernkraftwerken gefunden werden, die einen Nachweis des Abscheidegrades der Anlage auch bei hohen Volumenströmen erlaubt. Wegen der benötigten hohen Partikelkonzentration und der Vergiftung nachgeschalteter Jod-Sorptionsfilter ist der Ölnebeltest nicht als quantitativer Vor-Ort-Test geeignet. Dies legte den Einsatz von Natriumchlorid nahe, das z. B. beim "Sodium Flame Test" als Prüfaerosol benutzt wird (KFK 1973, S. 90).

Nach der Lieferung des Szintillations-Spektralteilchenzählers (SST) und dessen Erweiterung durch eine Integrationseinheit zur Bestimmung der Massenkonzentration wurden 1974 mit diesem Gerät Messungen an  $\text{NaCl}$ -Aerosolen durchgeführt, die durch Flammenverdampfung erzeugt wurden.

Da das Gerät die Aerosole bei Atmosphärendruck ansaugt, mußte eine Methode zur Probenahme aus dem Unterdruck des aerosolführenden Luftkanals gefunden werden. Die Verwendung einer Strahlpumpe erwies sich als geeignet, da diese keine beweglichen Teile hat und die Partikel wenig beeinflusst. Es wurde eine normale Wasserstrahlpumpe eingesetzt, die mit Preßluft betrieben wurde.

Bei der Teilchenzählung mit dem SST ist aufgrund der notwendigen Verweilzeit der Teilchen in der Flamme eine obere Konzentrationsgrenze von ca. 20 Teilchen pro  $\text{cm}^3$  gegeben. Bei hohen Massenkonzentrationen sehr kleiner Partikel wird dieser Wert überschritten und es kommt zu Koizidenzen im Anregungsraum. Die interne Verdünnungseinrichtung des Gerätes reicht nicht aus. Zudem wird dabei die angesaugte Aerosolmenge und damit die Strömungsgeschwindigkeit in der Probenahmeleitung zu stark herabgesetzt. Aus diesem Grund wurde eine zusätzliche Verdünnungseinrichtung konstruiert, die sich z. Z. im Bau befindet. Sie ermöglicht eine Teilchengrößenanalyse der vom Generator erzeugten Aerosole.

Aus den bisher durchgeführten Messungen läßt sich der Bereich der Teilchendurchmesser zu 0,05 bis 0,2  $\mu\text{m}$  abschätzen.

Die Methode der Salzaufbereitung durch Mahlen und Zusatz eines Fließmittels hat sich gut bewährt. Es ließen sich ausreichend konstante Aerosolkonzentrationen über einen Zeitraum von 15 - 20 min erreichen.

Zur Prüfung von Schwebstoff-Filtermaterialien unter Normalbedingungen wurde der in Abb. 2 dargestellte Versuchsaufbau benutzt.

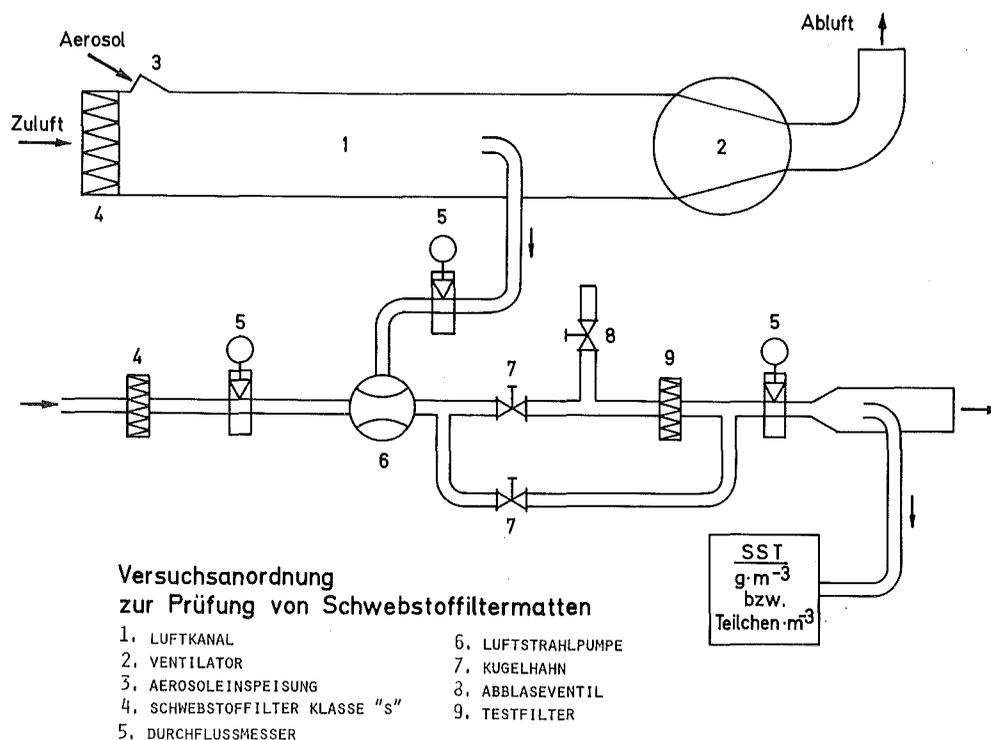


Abb. 2

Ein Teilstrom des durch Flammenverdampfung erzeugten Aerosols wird aus dem Hauptstrom abgezweigt und zur Beaufschlagung des Testfilters verwendet. Mit der zur Probenahme und Weiterförderung der Aerosole benutzten Wasserstrahlpumpe ergab sich ein ungünstiges Verhältnis zwischen Treib- und Probenluft, das zu einer Aerosolverdünnung von 1 : 4 bis 1 : 7 führte. (In Zukunft soll eine den Versuchsbedingungen besser angepaßte spezielle Luftstrahlpumpe verwendet werden, die etwa im Verhältnis 1 : 1 fördert).

Die zum Betrieb der Pumpe notwendige Luftmenge wird über ein Vorfilter und ein Schwebstofffilter Klasse S gereinigt und an einem Durchflußmesser angezeigt. Das aus dem Kanal angesaugte Aerosol-Luftvolumen strömt nach Mischung mit der Pumpentreibluft ins Freie.

Davor wird durch den SST Probenluft abgezogen. Wurde der Aerosolstrom über das Testfilter geleitet, entspricht dies einer Reinluftprobe, im anderen Fall einer Rohluftkonzentrationsmessung.

Zum Betrieb der Strahlpumpe ist eine bestimmte Mindestmenge an Preßluft erforderlich. Überschüssiges Aerosol-Luftgemisch wird über ein Ventil abgeblasen. Dadurch lassen sich unterschiedliche Beaufschlagungsgeschwindigkeiten am Filter einstellen.

### 1.3.5. Messung des Abscheidegrades der Fasermatte des Prototyp-Störfallumluftfilters

Mit der in Abb. 2 wiedergegebenen Apparatur wurde eine Probe der Fasermatte aus dem Prototyp-Störfallumluftfilter auf ihren Abscheidegrad für flammenverdampfte NaCl-Aerosole untersucht. Versuchsbedingungen waren Raumtemperatur und Normaldruck. Die Filterprobe wurde mit der Luftgeschwindigkeit des Prototypfilters von 22,5 cm/s beaufschlagt. Dabei ergab sich ein mittlerer Abscheidegrad der Fasermatte von 42 %, entsprechend einem Durchlaßgrad von 58 %. Bei diesem Versuch lag die Teilchengröße zwischen 0,05 und 0,2  $\mu\text{m}$ .

In einem weiteren Versuch wurde die Filterprobe mit unverdampftem, jedoch sehr feinkörnigem NaCl-Pulver mit Teilchengrößen von 0,2 bis 0,8  $\mu\text{m}$  beaufschlagt. Bei dieser Messung wurde ein Abscheidegrad von 68 % festgestellt. Die Fasermatte entsprach nicht den gestellten Anforderungen (max. Durchlaßgrad 5 %). Von der Industrie zur Verfügung gestellte Daten ließen weitaus höhere Abscheidegrade erwarten. Die Auswahl erfolgte u. a. wegen der günstigen Werte für den Druckabfall, die eine Anordnung im Kessel eines Ringschicht-Jod-Sorptionsfilters mit minimalen Dichtwegen und geringem konstruktiven Aufwand zulassen würde. Andere Fasermatten sind zu erproben.

## 2. Entwicklung von Abluftfiltern für Wiederaufarbeitungsanlagen

*J. Furrer, R. Kaempffer, J.G. Wilhelm*

### 2.1. Einleitung

In der zukünftigen großen Wiederaufarbeitungsanlage (GWA) mit einem Jahresdurchsatz von 1500 t soll das Spaltjod, das vorwiegend aus  $^{129}\text{J}$  und  $^{127}\text{J}$  besteht, direkt hinter dem Säurerückgewinnungsschritt aus der Gasphase auf Jodadsorbern abgeschieden werden. Außerdem sind die Behälterabgase zu filtern. Zur Sorption der anfallenden Jodmengen wird das Sorptionsmaterial Bayer Sorbens AC 6120 benutzt.

Der Hauptanteil der gasförmigen Jodverbindungen liegt als elementares Jod vor. Durch Verunreinigungen der Salpetersäure mit organischen Verbindungen können primäre, sekundäre und tertiäre Alkyljodide und andere organische Jodverbindungen auftreten, deren Reaktions- und Abscheidungsverhalten zu untersuchen war. Entsprechende Jodverbindungen sind auch in den Behälterabgasen zu erwarten.

Die zukünftigen Arbeiten sind darauf ausgerichtet, die Leistungsfähigkeit des Sorptionsmaterials AC 6120 und des Filterkonzeptes in den Originalabgasen von Wiederaufarbeitungsanlagen nachzuweisen.

## 2.2. Umsetzung von AC 6120 mit organischen Jodverbindungen

### 2.2.1. Umsetzung mit Alkyljodiden

Über Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von primären Alkylhalogeniden wurde bereits in KFK 1973 berichtet.

Um die Reaktionen von sekundären und tertiären Alkylhalogeniden mit dem Silbernitrat des Jod-Sorptionsmaterials AC 6120 aufzuklären, wurden Umsetzungen zwischen AC 6120 und verschiedenen sekundären und tertiären Alkylhalogeniden durchgeführt. Untersucht wurde ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit von primären, sekundären und tertiären Alkylhalogeniden mit AC 6120 in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

Als Modellsubstanzen werden folgende Alkylhalogenide betrachtet:

1. Primäres Butyljodid (1-Jod-butan),
2. sekundäres Butyljodid (2-Jod-butan),
3. tertiäres Butyljodid (2-Jod-2-methylpropan).

Die Umsetzungen wurden in der in KFK 1973, S. 93, Abb. 7/2, abgebildeten Apparatur durchgeführt. Die Umsetzungsprodukte wurden gaschromatographisch getrennt und untersucht. Die gaschromatographische Trennung wurde wie in KFK 1973 beschrieben durchgeführt.

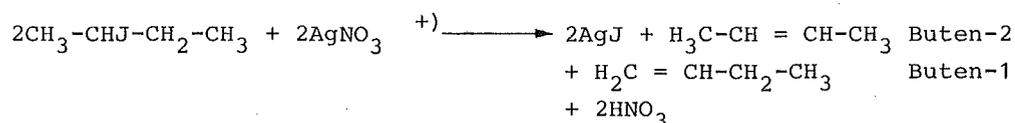
Ergebnisse:

Zu 1: Umsetzung von primären Alkyljodiden mit AC 6120



Die relative Reaktionsgeschwindigkeit der geradkettigen Alkyljodide mit AC 6120, ermittelt durch den Vergleich der Peakflächen des Chromatogramms, nimmt mit der Kettenlänge der primären Alkyljodide ab; die zur Abscheidung notwendige Bett-Tiefe des Sorptionsmaterials bzw. die Verweilzeit ist entsprechend zu erhöhen.

Zu 2: Umsetzung von sekundären Alkyljodiden mit AC 6120



Als organische Hauptumsetzungsprodukte bilden sich Buten-1 und Buten-2.

Zu 3: Umsetzung von tertiären Alkyljodiden mit AC 6120



Außerdem wurde die intermediäre Bildung primärer Alkyljodide festgestellt, die sich in Folgereaktionen zu Alkylnitrat und Alkanen umsetzen. In Abb. 3 wird das Chromatogramm der Ausgangsprodukte (Modellsubstanzen) und in Abb. 4 das Chromatogramm der Umsetzungsprodukte wiedergegeben. Der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten wird durch zeitversetzte Probennahme aus statischen Versuchen bestimmt.

+ ) Das anorganische Sorptionsmaterial ist mit  $\text{AgNO}_3$  imprägniert.

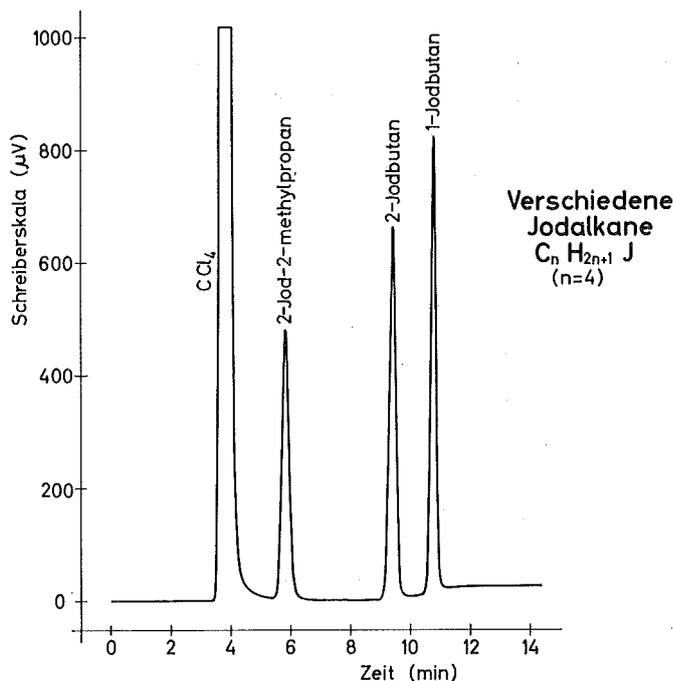


Abb. 3

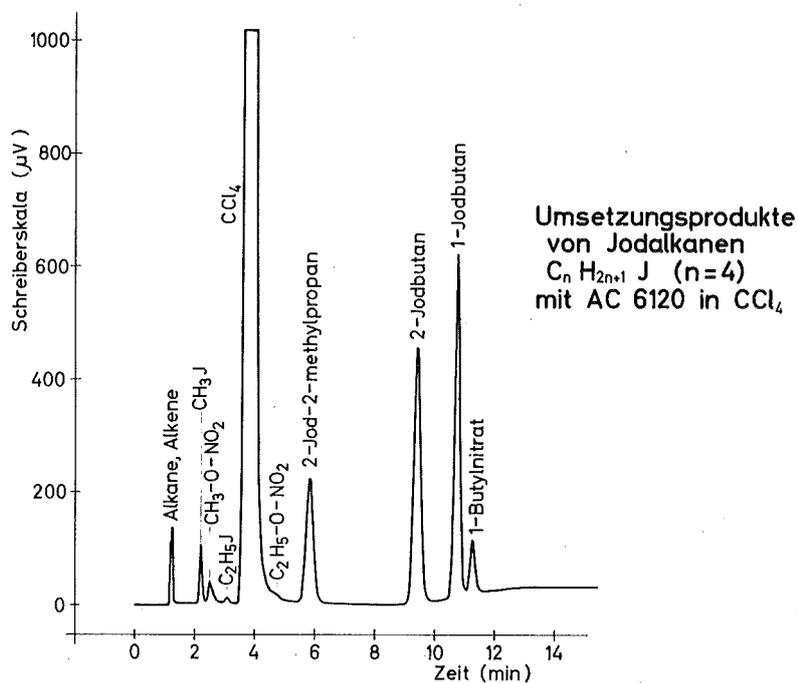


Abb. 4

### 2.2.2. Umsetzung von Jod-substituierten organischen Ringverbindungen

Um die Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von organischen Jodverbindungen mit der Silbernitratimprägnierung des Jod-Sorptionsmaterials AC 6120 abzuschließen, wurden neben primären (KFK 1973, S. 93), sekundären und tertiären Alkyljodiden alicyclische und aromatische (Kern- und Seitenketten substituiert) Jodverbindungen eingesetzt.

#### Versuchsdurchführung:

Die Versuchsbedingungen der Umsetzung sind im KFK 1973, S. 93, ausführlich erläutert. Die Identifikation der Umsetzungsprodukte erfolgte durch gaschromatographische Trennung und ggf. zusätzlich durch IR-spektrophotometrische Analyse.

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Untersuchungen, bei denen in der gaschromatographischen Analyse als Trennsäule Chromosorb G AW-DMCS (80 - 100 mesh) mit einer Beladung von 2,5 Gew.% Di-n-decylphthalat als stationäre Phase benutzt wurde, fand für alicyclische und aromatische Jodverbindungen eine Trennsäule von 2,5 % Carbowax 20 M - Terephthalic Acid Terminated - auf Chromosorb G AW-DMCS (80 - 100 mesh) Verwendung. Die optimale gaschromatographische Trennung erforderte ein Temperaturprogramm von 70 - 150°C.

#### Ergebnisse:

1. Als Modells substanz einer alicyclischen Jodverbindung wurde Jodcyclohexan zur Umsetzung mit AC 6120 eingesetzt. (Darstellung des Jodcyclohexans nach: Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963, S. 160).

Jodcyclohexan setzt sich mit  $\text{AgNO}_3$  vollständig zu Cyclohexen,  $\text{AgJ}$  und  $\text{HNO}_3$  um



(Versuchsbedingungen: Bett-Tiefe: 2,5 cm; Verweilzeit: 0,1 s; Konzentration an  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}$ :  $1,0 \cdot 10^{-5}$  Mol/l Luft).

2. Jodbenzol wurde als Modells substanz einer kernsubstituierten aromatischen Ringverbindung benutzt. Eine Umsetzung des Jodbenzols mit AC 6120 konnte nicht beobachtet werden. (Versuchsbedingungen: Bett-Tiefe: 2,5 cm; Verweilzeit: 0,1 s; Konzentration an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ :  $1,6 \cdot 10^{-5}$  Mol/l Luft).

3. Benzyljodid (Darstellung nach A. Wohl u. C. Oesterlin, Chem. Berichte 33 (1900), S. 2739) diente als Modells substanz für eine seitenketten substituierte aromatische Ringverbindung. Bei der vollständigen Umsetzung mit AC 6120 wurde gaschromatographisch sowie IR-spektrophotometrisch Benzylnitrat nachgewiesen



(Versuchsbedingungen: Bett-Tiefe: 2,5 cm; Verweilzeit: 0,1 s; Konzentration an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{J}$ :  $1,0 \cdot 10^{-5}$  Mol/l Luft).

In Abb. 5 ist das Chromatogramm eines Gemisches von gleichen Volumenanteilen Jodbenzol, Benzyljodid und Jodcyclohexan in  $\text{CCl}_4$  wiedergegeben.

Die Abb. 6 zeigt das gleiche Gemisch nach Durchgang durch ein 1 cm tiefes Bett von AC 6120 bei 150°C, wobei ein großer Überschuß der Jodide zum Silbergehalt der Imprägnierung eingestellt wurde. Die innerhalb der vorgegebenen geringen Bett-Tiefe des Sorptionsmaterials abgelaufene Reaktion ist aus den Veränderungen der Peakhöhen beim Vergleich von Abb. 5 und Abb. 6 zu erkennen. Außerdem sind die Umsetzungsprodukte Cyclohexen und Benzylnitrat identifiziert.

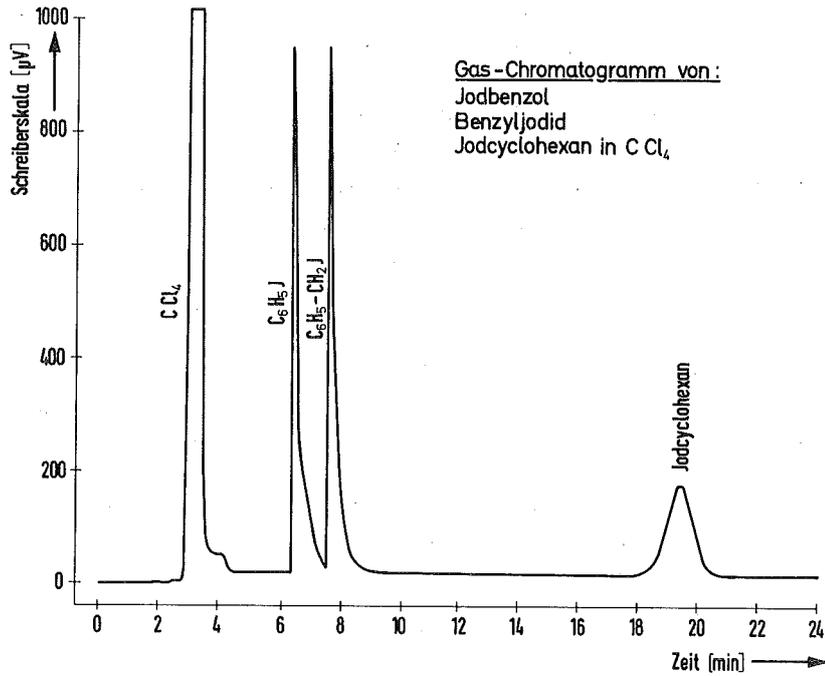


Abb. 5

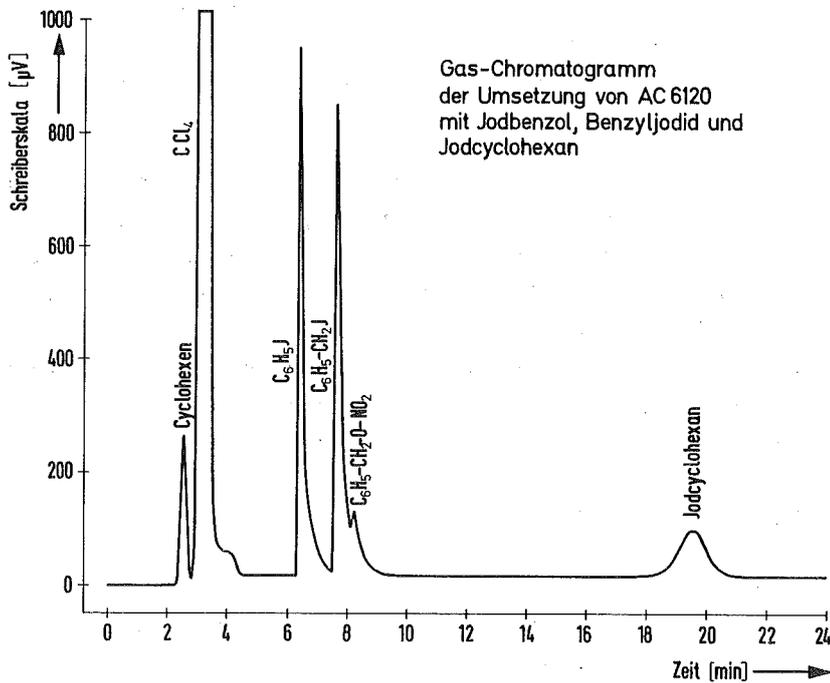


Abb. 6

### 2.2.3. Zusammenfassung:

Aufgrund der bisherigen Untersuchungen zur Abscheidung von organischen Jodverbindungen dürften keine Schwierigkeiten bei der Jod-Sorption am anorganischen Sorptionsmaterial AC 6120 in den Abgasen einer Wiederaufarbeitungsanlage auftreten.

Die primären Alkyljodide setzen sich mit AC 6120 zu  $\text{AgJ}$  und Alkylnitraten sowie in geringer Ausbeute Alkanen um. Die sekundären Alkyljodide bilden bei der Umsetzung mit AC 6120  $\text{AgJ}$ , Alkene und  $\text{HNO}_3$ . Die tertiären Alkyljodide setzen sich zu  $\text{AgJ}$ , Alkenen und  $\text{HNO}_3$  um.

Wie bei den primären Alkyljodiden nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären und tertiären Alkyljodide mit der Kettenlänge ab. Tertiäre Alkyljodide reagieren erheblich schneller mit AC 6120 als primäre und sekundäre Alkyljodide.

Jod-Cyclohexan als Beispiel einer alicyclischen Jodverbindung reagiert mit der  $\text{AgNO}_3$ -Imprägnierung wie ein geradkettiges sekundäres Alkyljodid unter Bildung von AgJ und Cyclohexen. Benzyljodid als Vertreter von seitenkettensubstituierten aromatischen Jodiden reagiert mit  $\text{AgNO}_3$  entsprechend den primären Alkyljodiden zu AgJ und Benzyl-nitrat. Jod-Benzol als kernsubstituierte aromatische Jod-Verbindung reagiert auch bei Temperaturen bis  $180^\circ\text{C}$  nicht mit der  $\text{AgNO}_3$ -Imprägnierung von AC 6120.

In dem Prozeß der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen ist eine Zugabe von Benzol bisher nicht vorgesehen. Das Auftreten von Jod-Benzol in der Abluft in Mengen, die die Filterwirkung wesentlich beeinträchtigen, wird daher nicht erwartet.

Bei Abänderung bisheriger Lösungs- und Extraktionsschritte sollten Aromaten, die leicht einer Jodierung unterliegen, nicht verwendet werden.

### 2.3. Abscheidungsversuche unter GWA-Bedingungen

#### 2.3.1. Einleitung:

Nachdem im 1. Halbjahr 1974 erstmals verschiedene der zur Auslegung der GWA-Jodfilteranlage (GWA: Große Wiederaufarbeitungsanlage, Durchsatz 1500 jato) notwendigen Daten zur Verfügung standen, wurde das Filterkonzept und die Auslegung des Sorptionsteiles der GWA-Jodfilter festgelegt.

Es zeigte sich, daß eine möglichst hohe Imprägnierung und Ausnutzung des einzusetzenden Jod-Sorptionsmaterials AC 6120 vorausgesetzt werden muß, um ausreichende Filterstandzeiten und geringen Raumbedarf für das verbrauchte Jod-Sorptionsmaterial im Endlager zu erreichen. Aufgrund der speziellen Anforderungen an die GWA-Jodfilteranlage wurde auf der Basis bereits früher durchgeführter Untersuchungen (KFK 1365, S. 114), die u. a. ein Ansteigen der Abscheideleistung mit steigender Imprägnierung des Basismaterials zeigten, der Anteil der Imprägnierung des AC 6120 neu festgelegt. Das hochimprägnierte Material wird im folgenden Text als AC 6120/ $\text{H}_1$  bezeichnet.

#### 2.3.2. Hochbeladungsversuche mit AC 6120/ $\text{H}_1$

Durch Versuche war nachzuweisen, daß die Imprägnierung des AC 6120/ $\text{H}_1$  durch die vorgesehene Betriebsweise eines 2stufigen Filters genügend ausgenützt werden kann und die geforderten Abscheidegrade erreicht werden.

##### Versuchsdurchführung:

Als kontinuierlich betreibbares Darstellungsverfahren für große Mengen an elementarem, radioaktiv markiertem Jod erwies sich die Methode nach Duflos in abgeänderter Form am geeignetsten. Sie beruht auf der Oxidation von Jodionen mit Eisen III-Sulfat in schwefelsaurer Lösung. Ein Jod-Generator, mit dem nach dieser Methode größere Mengen an gasförmigem elementarem Jod hergestellt werden können und der die Einstellung der gewünschten Jodkonzentration in der Zuluft durch kontinuierliche Betriebsweise erlaubt, wurde entwickelt.

Filterbetten mit der für die GWA vorgesehenen Bett-Tiefe wurden mit einer Menge an radioaktiv markiertem elementarem Jod beaufschlagt, die annähernd der stöchiometrischen

Menge zur Umsetzung der Ag-Imprägnierung der Hälfte des eingesetzten AC 6120/H<sub>1</sub> entsprach. Dadurch konnte zur Bestimmung der Beladekapazität ein Teil des Sorptionsmaterials erschöpfend beladen und gleichzeitig zur Bestimmung des Abscheidegrades der Verlauf des Abscheidungsprofiles im restlichen Testbett gemessen werden.

#### Versuchsbedingungen:

Jod-Sorptionsmaterial: AC 6120/H<sub>1</sub>, Korndurchmesser: 1 - 2 mm, Imprägnierung des Sorptionsmaterials und Tiefe der Testbetten wie für GWA vorgesehen.

Trägergas: Feuchtluft, Taupunkt 30°C, Temperatur 120 bzw. 150°C, NO<sub>2</sub>-Gehalt 1 %, 2,5 % und 5 %. Lineare Luftgeschwindigkeit und Verweilzeit wie für GWA vorgesehen.

#### Versuchsergebnisse:

Die einzelnen Versuchsergebnisse sind in den Tab. II - VIII und der Abb. 7 wiedergegeben.

Bei erschöpfender Beladung des AC 6120 H<sub>1</sub> (s. Kapazitätsausnutzung der ersten Einzelbetten) wurde bei den Versuchen mit  $\geq 2,5\%$  NO<sub>2</sub> im Trägergas eine Umsetzung von ca. 90 % des Ag<sup>+</sup> der Imprägnierung erreicht. Ob geringere NO<sub>2</sub>-Gehalte zu geringerer Umsetzung führen, ist in weiteren Versuchen zu klären. Ein Regenerationseffekt durch NO<sub>2</sub> wurde bereits früher beschrieben (KFK 1818, S. 100).

Trotz des Verbrauchs eines wesentlichen Anteiles der Imprägnierung wurden für eine Bett-Tiefe, die einer GWA-Filterstufe entspricht, in allen Versuchen Abscheidegrade  $> 99,99\%$  gemessen.

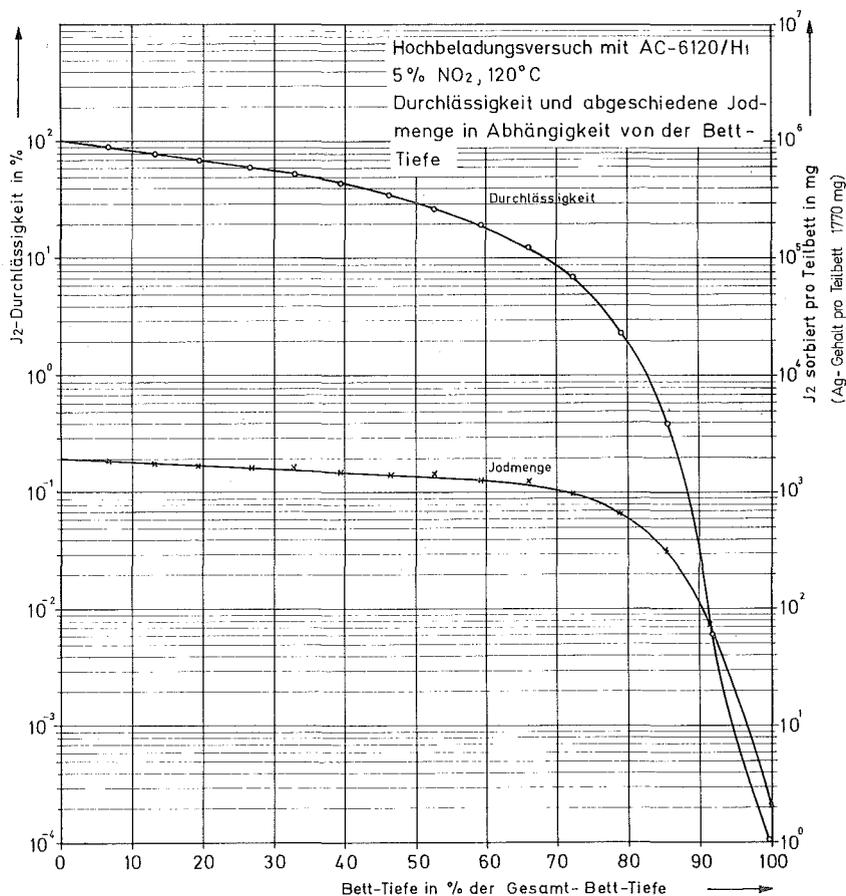


Abb. 7

Tab. II: Hochbeladungsversuch an Jod-Sorptionsbetten, GWA-Auslegung, 1 % NO<sub>2</sub> im Trägergas, 120°CVersuchsbedingungen:

Sorptionsmaterial: AC 6120/H<sub>1</sub>, 1 - 2 mm Kugeldurchmesser, Imprägnierung gemäß GWA-Bedingungen  
 Trägergas : Luft + 1 % NO<sub>2</sub>; Taupunkt-Temperatur: 30°C; Testbett-Temperatur: 120°C  
 Vorströmzeit : 20 h; Beaufschlagung: 4 h; Nachströmzeit: 4 h  
 Beladung : 18,1 g J<sub>2</sub>, vermischt mit 1,01 mCi <sup>131</sup>J<sub>2</sub>

integrale Werte			differentielle Werte			
Bett-Tiefe in % der Gesamtbett-Tiefe	Abscheidegrad [%]	integrale Jodmenge [mg]	Einzelbett-Nr.	Jodmenge im Einzelbett [mg]	umgesetzte Silbermenge [mg]	Kapazitätsausnutzung pro Einzelbett [%]
6,6	9,5	1720	1. Bett	1720	1460	76,4
13,1	19,2	3480	2. Bett	1760	1490	78,1
19,7	28,9	5240	3. Bett	1760	1490	78,1
26,3	38,4	6960	4. Bett	1720	1460	76,4
32,9	47,8	8660	5. Bett	1700	1450	75,6
39,5	57,2	10360	6. Bett	1700	1450	75,6
46,0	66,3	12010	7. Bett	1650	1400	73,2
52,6	74,7	13530	8. Bett	1520	1290	67,6
59,2	82,9	15010	9. Bett	1480	1260	65,8
65,8	91,2	16510	10. Bett	1500	1270	66,5
72,3	97,4	17630	11. Bett	1120	955	49,9
78,9	99,92	18087	12. Bett	457	388	20,3
85,5	99,9998	18100	13. Bett	13	11	0,58
92,1	99,99992	-	14. Bett	+	+	-
100,0	99,99994	-	15. Bett	+	+	-

+) Nachweisgrenze unterschritten

Tab. III: Hochbeladungsversuch an Jod-Sorptionsbetten, GWA-Auslegung, 2,5 % NO<sub>2</sub> im Trägergas, 120°CVersuchsbedingungen:

Sorptionsmaterial: siehe Tab. II  
 Trägergas : Luft + 2,5 % NO<sub>2</sub>; Taupunkt-Temperatur: 30°C; Testbett-Temperatur: 120°C  
 Vorströmzeit : 20 h; Beaufschlagung: 7 h; Nachströmzeit: 12 h  
 Beladung : 18,1 g J<sub>2</sub>, vermischt mit 1,96 mCi <sup>131</sup>J<sub>2</sub>

integrale Werte			differentielle Werte			
Bett-Tiefe in % der Gesamtbett-Tiefe	Abscheidegrad [%]	integrale Jodmenge [mg]	Einzelbett-Nr.	Jodmenge im Einzelbett [mg]	umgesetzte Silbermenge [mg]	Kapazitätsausnutzung pro Einzelbett [%]
6,6	11,2	2030	1. Bett	2030	1720	92,3
13,1	22,7	4120	2. Bett	2090	1780	95,2
19,7	34,1	6180	3. Bett	2060	1750	93,7
26,3	45,4	8230	4. Bett	2050	1740	93,4
32,9	56,5	10230	5. Bett	2000	1700	91,3
39,5	66,9	12110	6. Bett	1880	1590	85,5
46,0	76,6	13810	7. Bett	1760	1490	80,0
52,6	84,9	15370	8. Bett	1500	1280	68,6
59,2	91,5	16570	9. Bett	1200	1020	54,8
65,8	96,3	17422	10. Bett	852	724	38,8
72,3	98,90	17902	11. Bett	480	408	21,9
78,9	99,90	18077	12. Bett	175	149	8,0
85,5	99,9991	18095	13. Bett	18	15	0,8
92,1	99,9997	18097	14. Bett	2	2	0,1
100,0	99,9999	18098	15. Bett	1	1	-

Tab. IV: Hochbelastungsversuch an Jod-Sorptionsbetten, GWA-Auslegung, 5 % NO<sub>2</sub> im Trägergas, 120°CVersuchsbedingungen:

Sorptionsmaterial: s. Tab. II

Trägergas : Luft + 5 % NO<sub>2</sub>, Taupunkt-Temperatur: 30°C, Testbett-Temperatur: 120°C

Vorströmzeit : 20 h, Beaufschlagung: 5 h, Nachströmzeit: 4 h

Beladung : 18,1 g J<sub>2</sub>, vermischt mit 1,04 mCi <sup>131</sup>J<sub>2</sub>

integrale Werte			differentielle Werte			
Bett-Tiefe in % der Gesamtbett- Tiefe	Abscheide- grad	integrale Jodmenge	Einzelbett- Nr.	Jodmenge im Einzelbett	umgesetzte Silbermenge	Kapazitäts- ausnutzung pro Einzel- bett
	[%]	[mg]		[mg]	[mg]	[%]
6,6	10,5	1900	1. Bett	1900	1620	91,4
13,1	20,6	3720	2. Bett	1820	1550	87,5
19,7	30,5	5510	3. Bett	1790	1520	86,0
26,3	40,0	7220	4. Bett	1710	1450	82,1
32,9	49,1	8880	5. Bett	1660	1410	80,0
39,5	57,8	10460	6. Bett	1580	1340	75,8
46,0	66,0	11940	7. Bett	1480	1260	71,1
52,6	74,1	13400	8. Bett	1460	1240	69,9
59,2	81,5	14740	9. Bett	1340	1140	64,5
65,8	88,4	16000	10. Bett	1260	1070	60,3
72,3	94,0	17010	11. Bett	1010	850	48,5
78,9	97,8	17692	12. Bett	682	580	32,8
85,5	99,6	18012	13. Bett	320	272	15,4
92,1	99,9936	18088	14. Bett	76	65	3,7
100,0	99,9998	18090	15. Bett	2	2	0,1

Tab. V: Hochbelastungsversuch an Jod-Sorptionsbetten, GWA-Auslegung, 1 % NO<sub>2</sub> im Trägergas, 150°CVersuchsbedingungen:

Sorptionsmaterial: siehe Tab. II

Trägergas : Luft + 1 % NO<sub>2</sub>, Taupunkt-Temperatur: 30°C, Testbett-Temperatur: 150°C

Vorströmzeit : 20 h, Beaufschlagung: 4 h, Nachströmzeit: 4 h

Beladung : 18,1 g J<sub>2</sub>, vermischt mit 1,04 mCi <sup>131</sup>J<sub>2</sub>

integrale Werte			differentielle Werte			
Bett-Tiefe in % der Gesamtbett- Tiefe	Abscheide- grad	integrale Jodmenge	Einzelbett- Nr.	Jodmenge im Einzelbett	umgesetzte Silbermenge	Kapazitäts- ausnutzung pro Einzel- bett
	[%]	[mg]		[mg]	[mg]	[%]
6,6	10,9	1970	1. Bett	1970	1680	87,7
13,1	22,0	3980	2. Bett	2010	1710	89,3
19,7	33,0	5970	3. Bett	1990	1690	88,4
26,3	44,0	7960	4. Bett	1990	1690	88,4
32,9	55,0	9950	5. Bett	1990	1690	88,4
39,5	65,7	11890	6. Bett	1940	1650	86,0
46,0	75,6	13680	7. Bett	1790	1520	80,1
52,6	84,0	15200	8. Bett	1520	1290	67,5
59,2	91,2	16510	9. Bett	1310	1110	57,9
65,8	96,5	17469	10. Bett	959	815	42,6
72,3	99,4	17994	11. Bett	525	446	23,3
78,9	99,9964	18099	12. Bett	105	92	4,8
85,5	99,9994	18100	13. Bett	0,5	0,4	0,02
92,1	99,9995	-	14. Bett	+	+	+
100,0	99,9998	-	15. Bett	+	+	+

+) Nachweisgrenze unterschritten

Tab. VI: Hochbeladungsversuch an Jod-Sorptionsbetten, GWA-Auslegung, 2,5 % NO<sub>2</sub> im Trägergas, 150°CVersuchsbedingungen:

Sorptionsmaterial: siehe Tab. II

Trägergas : Luft + 2,5 % NO<sub>2</sub>, Taupunkt-Temperatur: 30°C, Testbett-Temperatur: 150°C

Vorströmzeit : 20 h, Beaufschlagung: 5 h, Nachströmzeit: 12 h

Beladung : 18,1 g J<sub>2</sub>, vermischt mit 0,55 mCi <sup>131</sup>J<sub>2</sub>

integrale Werte			differentielle Werte			
Bett-Tiefe in % der Gesamtbett- Tiefe	Abscheide- grad [%]	integrale Jodmenge [mg]	Einzelbett- Nr.	Jodmenge im Einzelbett [mg]	umgesetzte Silbermenge [mg]	Kapazitäts- ausnutzung pro Einzel- bett [%]
6,6	11,4	2070	1. Bett	2070	1760	94,3
13,1	22,5	4080	2. Bett	2010	1710	91,6
19,7	33,4	6050	3. Bett	1970	1670	89,7
26,3	44,0	7970	4. Bett	1920	1630	87,5
32,9	54,1	9790	5. Bett	1820	1540	82,7
39,5	63,5	11490	6. Bett	1700	1450	77,5
46,0	72,3	13090	7. Bett	1600	1360	72,8
52,6	80,1	14490	8. Bett	1400	1190	63,9
59,2	86,8	15710	9. Bett	1220	1040	55,7
65,8	92,2	16684	10. Bett	974	828	44,4
72,3	96,0	17366	11. Bett	682	580	31,1
78,9	98,3	17782	12. Bett	416	354	19,0
85,5	99,5	18003	13. Bett	221	188	10,1
92,1	99,903	18080	14. Bett	74	63	3,4
100,0	99,9987	18096	15. Bett	16	14	0,8

Tab. VII: Hochbeladungsversuch an Jod-Sorptionsbetten, GWA-Auslegung, 5 % NO<sub>2</sub> im Trägergas, 150°CVersuchsbedingungen:

Sorptionsmaterial: siehe Tab. II

Trägergas : Luft + 5 % NO<sub>2</sub>, Taupunkt-Temperatur: 30°C, Testbett-Temperatur: 150°C

Vorströmzeit : 20 h, Beaufschlagung: 5 h, Nachströmzeit: 4 h

Beladung : 18,1 g J<sub>2</sub>, vermischt mit 1 mCi <sup>131</sup>J<sub>2</sub>

integrale Werte			differentielle Werte			
Bett-Tiefe in % der Gesamtbett- Tiefe	Abscheide- grad [%]	integrale Jodmenge [mg]	Einzelbett- Nr.	Jodmenge im Einzelbett [mg]	umgesetzte Silbermenge [mg]	Kapazitäts- ausnutzung pro Einzel- bett [%]
6,6	10,9	1960	1. Bett	1960	1670	94,2
13,1	21,8	3940	2. Bett	1980	1680	95,0
19,7	32,7	5910	3. Bett	1970	1680	94,6
26,3	43,4	7850	4. Bett	1940	1640	92,8
32,9	54,1	9790	5. Bett	1940	1650	92,9
39,5	64,7	11720	6. Bett	1930	1640	92,5
46,0	75,2	13610	7. Bett	1890	1610	90,8
52,6	85,2	15420	8. Bett	1810	1540	87,1
59,2	91,2	16500	9. Bett	1080	917	51,7
65,8	95,5	17276	10. Bett	776	660	32,2
72,3	98,3	17785	11. Bett	509	433	24,4
78,9	99,7	18035	12. Bett	250	213	12,0
85,5	99,9901	18091	13. Bett	56	48	2,7
92,1	99,9990	18093	14. Bett	2	2	0,1
100,0	99,9997	18094	15. Bett	1	1	-

Tab. VIII: Dekontaminationsfaktoren von AC 6120/H<sub>1</sub>, Testbetten; Hochbeladungsversuche mit radioaktiv markiertem elementarem Jod

Testbett-Temperatur [°C]	NO <sub>2</sub> -Gehalt in Zuluft [Vol. %]	Testbett-Tiefe (in % der Bett-Tiefe einer GWA-Filterstufe)				
		20	40	60	80	100
Dekontaminationsfaktoren für <sup>131</sup> J in %						
120	1,0	1,41	2,34	5,8	1.270	1.670.000
	2,5	1,51	3,02	11,8	949	1.030.000
	5,0	1,43	2,37	5,4	45	990.000
150	1,0	1,49	2,91	11,4	27.800	500.000
	2,5	1,49	2,66	13,0	1.755	676.000
	2,5	1,50	2,73	7,6	58	77.300
	5,0	1,48	2,83	11,3	316	340.000

Die erreichten Abscheidegrade, die in den Tabellen für 100 % Bett-Tiefe angegeben sind, liegen über den für die GWA geforderten Werten. Sie dürften annähernd den Abscheidegraden entsprechen, die beim Filterbetrieb in der GWA und erschöpfender Beladung der ersten von insgesamt zwei aufeinanderfolgenden Filterstufen gegenüber elementarem Jod durch die zweite Filterstufe erreicht werden. Dabei ist zu beachten, daß im praktischen Filterbetrieb das Sorptionsmaterial aus der 2. Filterstufe bereits vor Erreichung des hier vorliegenden Beladungszustandes in die erste Filterstufe überführt werden kann, so daß insgesamt mehr unverbrauchtes Sorptionsmaterial zur Abscheidung zur Verfügung steht.

Die Abb. 7 zeigt den Verlauf des Abscheidungsprofiles in einem typischen Hochbeladungsversuch, dargestellt durch die pro Teilbett abgeschiedene Jodmenge bzw. durch den Abscheidegrad in Abhängigkeit von der Bett-Tiefe.

### 2.3.3. Versuche zur Jod-Freisetzung aus salpetersauren Lösungen

Für den Erfolg einer "head end"-Jodabscheidung ist es entscheidend, daß das im Auflöser anfallende Jod möglichst quantitativ in das Abgas des Auflöser überführt werden kann. Die wenigen bisher vorliegenden Daten lassen keine diesbezüglichen Schlüsse zu. Es wurden daher zur Bestimmung der Freisetzung von Jod aus salpetersauren Lösungen des Auflösekesells bzw. der Jod-Desorptionskolonne einer Wiederaufarbeitungsanlage einige Vorversuche durchgeführt. Die Simulation rezyklierter Säure erfolgte durch Zugabe von Tributylphosphat (TBP) zur konzentrierten Salpetersäure. Die Untersuchungen wurden mit getracertem <sup>127</sup>J vorgenommen; als Tracer diente <sup>131</sup>J. Zur Erweiterung der Kenntnisse zur Jodaustreibung aus salpetersauren Lösungen wurden Uranyl-nitratlösungen von 300 g Uran (VI)-Oxid in 1 l 3 M- bzw. 4 M Salpetersäure hergestellt und die Jodfreisetzung aus diesen Lösungen gemessen. Entsprechend einem mittleren Abbrand von ca. 32.000 MWd/t U wurden auf 300 g UO<sub>3</sub> 81 mg Jod in Lösung angesetzt.

### Versuchsdurchführung:

Der heißen, mit TBP versetzten Salpetersäure bzw. der salpetersauren Lösung von Uranyl-nitrat wurde eine konzentrierte Lösung von  $K^{127}J$  getracert mit  $^{131}J$  über einen Tropftrichter zugegeben. Die Lösung wurde zur Vermeidung von Siedeverzügen gerührt und auf etwa  $105 - 110^{\circ}C$  erhitzt. Das freigesetzte Jod wurde unter Überleiten von  $40 - 50$  l/h Luft über die Flüssigkeitsoberfläche aus dem Auflösekolben ausgetrieben und auf einem Jodfilter aus dem Jod-Sorptionsmaterial AC 6120/H<sub>1</sub> abgeschieden.

Die Gaszuführungsstrecke zwischen Auflösekolben und Jod-Sorptionsfilter wurde mit geregelten Heizbändern bei  $120^{\circ}C$  gehalten. Ein ebenfalls beheiztes Aerosolfilter soll aerosolgetragenes Jod abscheiden. Die Temperatur im Jod-Sorptionsfilter betrug  $150^{\circ}C$ . Etwa 10 % der salpetersauren Ausgangslösung wurde bei allen Versuchen überdestilliert.

### Auswertung:

Die Bestimmung der Jodfreisetzung aus den Lösungen erfolgt durch Messung der  $^{131}J$ -Aktivität der Lösung, des Jod-Sorptionsmaterials sowie aller benutzten Apparateile.

Die bisher durchgeführten Versuche zeigen insgesamt eine hohe Jodfreisetzung aus der Lösung. Offensichtlich spielt die Molarität der  $HNO_3$  eine gewisse Rolle; der Einfluß von Jodkonzentration, Molarität, TBP-Gehalt und U-Gehalt sollte systematisch bei konstanter Siederate und Siedezeit untersucht werden.

Tab. IX: Jod-Freisetzung aus salpetersauren Lösungen

Molarität $HNO_3$	Volumen $HNO_3$ [l]	gelöstes Jod-127 [mg]	eingesetzte $J$ -131-Akti- vität [mCi]	TBP [mg]	$UO_3$ [g]	%-Anteil der $J$ -Rückhaltung in Lösung
3 M	1	81	0,52	100	-	0,53
3 M	1	81	0,5	100	300	2,96
3 M	1	81	0,2	100	300	3,1
4 M	1	162	0,2	200	300	0,22
4 M	1	162	0,2	200	300	0,28

### 2.3.4. Versuche in den Original-Abgasen von Wiederaufarbeitungsanlagen

Wegen des Stillstandes der WAK und starker Kontamination des Aufstellungsraumes des LFT-Teststandes konnten im Berichtszeitraum keine einschlägigen Untersuchungen vorgenommen werden. Für zukünftige Untersuchungen im Abgasstrom des Auflösers der WA Marcoule wurde eine bis  $160^{\circ}C$  betreibbare  $\alpha$ -glove box spezifiziert. Die Herstellung wurde an eine Industriefirma vergeben.

### 2.3.5. Jodfilteranlage für WAK

In Zusammenarbeit mit der Abteilung Reaktorbetrieb und Technik wurde das Konzept der technischen Ausführung der Jodfilteranlage für die WAK erarbeitet. Es handelt sich um eine Betriebsanlage an der zusätzliche Erfahrungen zum Bau und Betrieb von Jodfilteranlagen an großen Wiederaufarbeitungsanlagen gewonnen werden sollen.

### 2.3.6. Mischimprägnierungen zum Einsatz in Wanderbett-Filtern

Die Untersuchungen der Mischimprägnierungen von anorganischem Jod-Sorptionsmaterial auf der Basis von amorpher Kieselsäure wurden weitergeführt. Abscheideuntersuchungen und Standzeitverhalten von Neuimprägnierungen unterschiedlicher Zusammensetzung an  $\text{KNO}_3$ - und  $\text{AgNO}_3$ -Gehalt wurde geprüft. Das Abscheideverhalten wurde für verschiedene Imprägnierungen bei  $30^\circ\text{C}$  und 70 % relativer Luftfeuchte bzw.  $150^\circ\text{C}$  und 2,5 %  $\text{NO}_2$ -haltiger Luft (WAK-Bedingungen) untersucht. Das Prüfmedium bestand aus  $\text{CH}_3\text{J}$ , das mit  $\text{CH}_3^{131}\text{J}$  getracert wurde. Die Beaufschlagungszeit mit dem Prüfmedium betrug eine Stunde. In Tab. X werden die Versuchsergebnisse aufgeführt. Steigender Kaliumnitratgehalt der Imprägnierung bewirkt eine Herabsetzung des Abscheidegrades des Materials bei Zimmertemperatur und 70 % relativer Luftfeuchte. Bei  $150^\circ\text{C}$  und einem Trägergas von Luft + 2,5 %  $\text{NO}_2$  wird der Abscheidegrad durch den Kaliumnitratgehalt des Materials im Gegensatz zu den Versuchen bei Zimmertemperatur nur wenig reduziert.

Mit steigendem Kaliumnitratgehalt des Sorptionsmaterials wird das Auswachsen von Silbernitrat-Kristallen unterdrückt. Bei längerer Lagerung zeigte die Oberfläche des Sorptionsmaterials bei Mischimprägnierung stärkere Verfärbung als bei reiner  $\text{AgNO}_3$ -Imprägnierung.

Tab. X: Vergleich der integralen Abscheidegrade bei verschiedenen Imprägnierungen

Imprägnierung pro 100 g Basismaterial	Testbett- Temperatur °C	Auswachsrate (nach 5 Mona- ten Lagerzeit)	Trägergas	integrale Abscheidegrade [%]			
				Verweilzeit [s]			
	% r. F.	Farbe		0,1	0,2	0,3	0,4
				Bett-Tiefe [cm]			
				2,5	5,0	7,5	10,0
8,6 g Ag-5 g K	30/70	gering, grau	Luft	75,6	94	98,7	99,75
8,0 g Ag	30/70	stark, hellgrau	Luft	90,6	99,5	99,97	99,998
6,2 g Ag-1,4 g K	150/ <1	stark, grau	Luft + 2,5 % $\text{NO}_2$	95,5	99,92	99,998	99,999
6,1 g Ag-1,8 g K	150/ <1	mittel, grau	Luft + 2,5 % $\text{NO}_2$	98,4	99,98	99,998	99,999
7,95 g Ag-5 g K	150/ <1	gering, grau	Luft + 2,5 % $\text{NO}_2$	98,4	99,98	99,999	99,9995
8,0 g Ag	150/ <1	stark, hellgrau	Luft + 2,5 % $\text{NO}_2$	98,5	99,9971	99,9991	99,9994
8,0 g Ag	30/70	stark, hellgrau	Luft	90,6	99,5	99,97	99,998

### 3. Abluftfilterung an Reaktoren, Identifizierung von Jodverbindungen in Reaktorabgasen

#### 3.1. Alterung und Vergiftung von Jod-Sorptionsmaterialien

(J. Furrer, R. Kaempffer, J.G. Wilhelm)

Aktivkohlen aus den Kontrollfiltern des Jodfilters eines Kernkraftwerkes zeigten bei der routinemäßigen Laborprüfung ein starkes Absinken der Abscheideleistung gegenüber  $^{131}\text{J}$  in Form von  $\text{CH}_3^{131}\text{J}$ .

Durch gaschromatographische Untersuchungen des  $\text{CCl}_4$ -Extraktes der Aktivkohle wurde ein Gemisch von Aethylacetat, Toluol und o-, m-, p-Xylol identifiziert, dessen Zusammensetzung einem häufig verwendeten Lackfarbenverdünner entsprach (KFK 1973, S. 100).

Da sich eine Beladung der Aktivkohle mit Lösungsmitteln in Kernkraftwerken nicht vollständig vermeiden läßt und das Abdunsten von Lösungsmitteln aus Farbanstrichen gerade bei neu errichteten Anlagen besonders stark ist, wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit des Abscheidegrades von der Lösungsmittelbeladung für Jodfilter typischer Auslegung durchgeführt.

#### Versuchsdurchführung:

Durch Feuchtluft konditionierte Aktivkohlebetten wurden mit Lackfarbenverdünner oben angegebener Zusammensetzung beaufschlagt. Anschließend wurde der Abscheidegrad in Abhängigkeit von der Lösungsmittelbeladung und Tiefe der Aktivkohlebetten gemessen. Die Lösungsmittelbeladung wurde durch quantitative gaschromatographische Analyse von  $\text{CCl}_4$ -Extrakten der Aktivkohle bestimmt.

#### Versuchsbedingungen:

Aktivkohle: Typ CG II, stranggepreßt, Stäbchendurchmesser 2,0 mm, 1 % KJ-imprägniert, 20 aufeinanderfolgende Testbetten mit je 2,5 cm Bett-Tiefe.

Trägergas : Feuchtluft, vorgefiltert durch Schwebstofffilter der Klasse S,  $31,2^\circ\text{C}$ , 98 - 100 % r. F., scheinbare lineare Luftgeschwindigkeit in den Testbetten: 50 cm/s.

Vorströmzeit (nur Feuchtluft):  $\geq 20$  h

Beaufschlagung mit Lackfarbenverdünner und Feuchtluft: 1 h

Spülzeit (nur Feuchtluft): 2 h

Beaufschlagung mit Prüfmedium und Trägergas: 1 h

Nachströmzeit (nur Feuchtluft): 2 h

Prüfmedium:  $30 \pm 5 \mu\text{g CH}_3^{127}\text{J}$  pro g Aktivkohle, vermischt mit ca.  $2 \mu\text{Ci CH}_3^{131}\text{J}$  pro g Aktivkohle (Beladung berechnet auf 50 cm Bett-Tiefe).

#### Aufarbeitung der Aktivkohle zur gaschromatographischen Analyse:

Die Aktivkohle aus den Einzelbetten wurde mit 50 ml p.A.  $\text{CCl}_4$  24 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die Untersuchung der Extrakte erfolgte mit dem Gaschromatographen der Fa. Hewlett-Packard, Modell 5700 A. Die Arbeitsbedingungen am Gaschromatographen (FID) sind ausführlich im KFK 1973, S. 101, beschrieben.

#### Ergebnisse:

An dieser Stelle wird nur eine kurze Übersicht gegeben. Ausführlichere Angaben werden in einer weiteren Veröffentlichung gemacht.

Die Auswertung der Chromatogramme zeigte ein annähernd gleiches Adsorptionsverhalten von o-, m-, p-Xylol und Toluol, die in der Hauptmenge durch eine Aktivkohleschicht von max. 25 cm adsorbiert wurden. Auch vom Aethylacetat wurde die Hauptmenge in dieser Aktivkohleschicht adsorbiert, allerdings mit etwas weiter in Strömungsrichtung verschobener Peak-lage.

In Tab. XI wird die Abhängigkeit der Abscheidegrade von der Lösungsmittelbeladung wiedergegeben. Die Daten unter "Bett I" geben die Abscheidegrade wieder, die durch die in Anströmungsrichtung erste Aktivkohleschicht von 25 cm Bett-Tiefe erreicht wurden; die Daten unter "Bett II" gelten für eine nachfolgende Aktivkohleschicht von gleichfalls 25 cm Bett-Tiefe. Die Abscheidegrade, die mit einer Bett-Tiefe von insgesamt 50 cm erreicht wurden, sind unter "Bett I und Bett II" angegeben.

Tab. XI: Abscheidegrade von Aktivkohlebetten in Abhängigkeit von der Lösungsmittelbeladung

Lösungsmittelbeladung [mg/g]	Abscheidegrade für $^{131}\text{J}$ (in Form von $\text{CH}_3^{131}\text{J}$ ) in %		
	Bett I	Bett II	Bett I + II
0	99 ++	99 ++	99,99
20	92,4	97,4	99,80
39	83,1	97,1	99,51
79	77,7	93,5	98,6
98	76,9	91,6	98,1

+ mg Lösungsmittel pro g trockener, nicht beladener Aktivkohle

++ errechnete Werte

Die Tab. XI zeigt deutlich das Absinken der Abscheidegrade der Aktivkohlebetten mit steigender Lösungsmittelbeladung. Dieser Effekt wirkt sich am stärksten in dem in Strömungsrichtung 1. Aktivkohlebett aus, in dem die Hauptmenge der Lösungsmittel abgetrennt wurde.

Aus den Daten der Tab. XI kann abgeschätzt werden, daß bei einem 50 cm tiefen Aktivkohlebett (Typ Norit CG II) eine Lösungsmittelbeladung in Höhe von ca. 5 % des Kohletrockengewichtes unter den angegebenen Bedingungen bereits zum Absinken des Abscheidegrades von 99,99 auf 99 % führt. Der zuletzt genannte Wert dürfte bei einer Reihe von Jodfilteranlagen dem niedrigsten zulässigen Abscheidegrad entsprechen.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß in den Kontrollfiltern aus einem neu errichteten Kernkraftwerk nach 25 Monaten Einsatzzeit in der Anlagenraumabluft eine Lösungsmittelbeladung qualitativ gleicher Zusammensetzung in Höhe von 6 % des Kohlegewichtes festgestellt wurde und die Abscheideleistung der Aktivkohle während der Einsatzzeit durch zusätzliche Alterungseffekte weiter herabgesetzt werden kann.

### 3.2. Entwicklung von diskriminierenden Probensammlern

(H. Deuber)

Die Kenntnis der physikalischen und chemischen Formen des Spaltjodes in der Ab- und Fortluft von Kernkraftwerken ist von großer Bedeutung. Diese Formen bestimmen die Filterungs-, Transport- und Ablagerungseigenschaften des freigesetzten Jodes. Ihre Anteile in der Fortluft beeinflussen entscheidend das Ausmaß der Strahlenbelastung in der Umgebung eines Kernkraftwerkes infolge von Ingestion und Inhalation von  $^{131}\text{J}$ .

Zur Bestimmung der einzelnen luftgetragenen Jodformen können diskriminierende Probensammler eingesetzt werden, in denen die Jodaerosole und Verbindungen entsprechend ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften in verschiedenen Filter- und Sorptionsstufen abgeschieden und dadurch getrennt werden.

Entscheidend für die Brauchbarkeit diskriminierender Probensammler ist die Abscheideleistung und Selektivität der einzelnen Stufen. Die z. Z. laufende Arbeit ist darauf ausgerichtet, einen Probensammler zu entwickeln, der in der Ab- und Fortluft von Kernkraftwerken eine Trennung der einzelnen Jodformen erlaubt. Da die Zustandsgrößen Temperatur und Feuchte der Trägerluft das Abscheidungsverhalten einzelner Jodformen sehr stark beeinflussen, sind Probensammler herzustellen, die über einen Betriebsbereich der Abluft- bzw. Fortlufttemperatur von ca. 10 - 70 °C und der relativen Feuchte von 20 - 80 % weitgehend spezifische und reproduzierbare Abscheidungseigenschaften zeigen.

Vorerst ist eine Auftrennung in Aerosoljod, elementares Jod und organische Jodverbindungen beabsichtigt. Dabei sollte eine Kombination der zur Abscheidung einzelner Jodformen jeweils günstigsten sowie ungünstigsten Bedingungen (innerhalb des oben angegebenen Bereiches) die Selektivität der verschiedenen Probensammlerstufen so wenig beeinflussen, daß ein relativer Fehler von max. + 5 % bei der Bestimmung der Anteile einzelner Jodformen nicht überschritten wird.

Es wurden erste Versuche mit einem diskriminierenden Probensammler durchgeführt, der - zur Unterscheidung von Aerosoljod, elementarem Jod und organischen Jodverbindungen (Methyljodid) - folgenden Aufbau hatte:

1. 2 Schwebstofffilter Whatmann GF/A,  $\varnothing$  4,5 cm.
2. 3 Betten AC 6111, imprägniert mit 8,5 % KJ (Bett-Tiefe 2,5 cm,  $\varnothing$  2,5 cm).
3. 3 Betten Aktivkohle CG 0,8, stranggepreßt, Stäbchendurchmesser 0,8 mm, imprägniert mit 1 % KJ (Bett-Tiefe 2,5 cm,  $\varnothing$  2,5 cm).

Es wurde  $\text{J}_2$ , markiert mit  $^{131}\text{J}$ , eingesetzt. Die Verteilung der Aktivität im Probensammler ist in Tab. XII wiedergegeben. Wie ersichtlich, wurde in der Schwebstofffilterstufe nur eine geringe Aktivität abgeschieden. Auffallend gering war die Adsorption an den Schwebstofffiltern selbst (ca. 0,08 % pro Filter). Fast die gesamte Aktivität fand sich in der  $\text{J}_2$ -Sorptionsstufe wieder. Der Durchlaßgrad des gesamten  $\text{J}_2$ -Sorptionsmaterials betrug 0,02 %. Die Abscheidung in der  $\text{CH}_3\text{J}$ -Sorptionsstufe war vernachlässigbar klein. Die Abscheidung am gesamten Strukturmaterial (Glasrohre, Schwebstofffilterhalter aus elektrolytiertem Edelstahl, Edelstahlnetze, Dichtungen aus Teflon) betrug etwa 2,5 %.

Tab. XII: Verteilung der  $^{131}\text{J}$ -Aktivität im diskriminierenden Probensammler

Form des $^{131}\text{J}$	: $\text{J}_2$	Luftgeschwindigkeit :
Trägerkonzentration:	$3 \text{ mgJ/m}^3$	Schwebstofffilter : $7,5 \text{ cm/s}$
Sammlertemperatur	: $30^\circ\text{C}$	Sorptionsmaterial: $25 \text{ cm/s}$
Luftfeuchte	: $70 \%$	Einleitzeit : $0,25 \text{ h}$
Luftstrom	: $441 \text{ l/h}$	Vorströmzeit : $17 \text{ h}$
		Nachströmzeit : $1 \text{ h}$

Sammlerstufe	Aktivität [%]
Schwebstofffilterstufe	0,31
Schwebstofffilter	0,15
Strukturmaterial	0,16
$\text{J}_2$ -Sorptionsstufe	99,67
Sorptionsmaterial	97,38
Strukturmaterial	2,29
$\text{CH}_3\text{J}$ -Sorptionsstufe	0,02
Sorptionsmaterial	0,02
Strukturmaterial	0,00

### 3.3. Messung des Durchlaßgrades von Glasfaserpapieren für diskriminierende Probensammler

(A. Weinert)

Zum Einsatz in diskriminierenden Probensammlern wurden verschiedene Schwebstofffilterpapiere untersucht, die aufgrund ihrer Zusammensetzung geringe Abscheidegrade für elementares Jod erwarten lassen. Von besonderem Interesse sind dabei Teflonfilter und binderfreie Glasfaserpapiere.

Mit der in Abb. 2 dargestellten Apparatur wurden verschiedene Filterpapiere auf ihren Abscheidegrad untersucht. Für das hinsichtlich geringem Druckabfall und geringer  $\text{J}_2$ -Adsorption besonders interessante binderfreie Glasfaserpapier Whatmann GF/A ergaben sich die in Tab. XIII angegebenen Werte.

Tab. XIII: Durchlaßgrad von binderfreiem Glasfaserpapier Whatmann GF/A. Anströmgeschwindigkeit  $7,5 \text{ cm/s}$ , Raumtemperatur, Normaldruck

Messung	I	II	III
Rohluft-Konzentration ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$103 \cdot 10^{-6}$	$189 \cdot 10^{-6}$	$558 \cdot 10^{-6}$
Reinluft-Konzentration ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )	a) $1,1 \cdot 10^{-8}$ b) $1,1 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$
Durchlaßgrad (%)	a) 0,011 b) 0,011	0,011	0,017

Wegen der äußerst kleinen Reinluftkonzentration wurde die Bestimmung des Abscheidegrades über eine Teilchenzählung durchgeführt.

Da der "Nullpegel", d. h. die ohne Beaufschlagung des Filters vorhandene NaCl-Konzentration mit  $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  um mindestens zwei Größenordnungen unter dem Reinluftwert lag, wurde er in der Rechnung nicht berücksichtigt.

Ein Versuch bei höherer Luftgeschwindigkeit ergab einen geringeren Durchlaßgrad.

Der Teilchendurchmesser bei diesen Messungen lag zwischen 0,05 und 0,18  $\mu\text{m}$ . Eine exakte Bestimmung der Teilchengrößenverteilung kann erst bei Benutzung einer externen Verdünnungseinrichtung durchgeführt werden.

Da das in der Kugelmühle gemahlene Natriumchlorid eine große Anzahl kleiner Teilchen unter 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser enthielt, wurde in einem zusätzlichen Versuch das Filter mit diesen Aerosolen beaufschlagt. Dabei wurden in der Rohluft bei einer Meßzeit von 1 min (= 200  $\text{cm}^3$  Probe) bis zu 4000 Teilchen zwischen 0,175 und 0,3  $\mu\text{m}$  gezählt. Der Reinluftmeßwert war praktisch mit dem Nullwert identisch. Das bedeutet, daß der Abscheidegrad des Filters für diese Teilchen >99,975 % war.

#### 3.4. Flüchtigkeit von hypojodiger Säure

(H. Deuber)

In neueren Veröffentlichungen wurde wiederholt darauf hingewiesen, daß hypojodige Säure (HJO) gasförmig auftreten und die Abscheidung von Spaltjod aus der Raum- und Abluft kerntechnischer Anlagen wesentlich beeinflussen könnte. Zur Klärung dieser Frage wurden Laboruntersuchungen über die Flüchtigkeit der hypojodigen Säure durchgeführt. In diesen Versuchen wurde Luft (als Trägergas für hypojodige Säure) durch eine wässrige  $\text{J}_2$ -Lösung (Verflüchtigungslösung) geleitet, die hypojodige Säure enthielt. Die eventuell mitgeführte hypojodige Säure wurde - je nach Konzentration der Verflüchtigungslösung - in einer Lösung (Auffanglösung) oder an Sorptionsmaterial abgeschieden (vgl. KFK 1973, S. 105).

##### 3.4.1. Versuche bei hoher Jodkonzentration

Zunächst wurden Versuche bei hoher  $\text{J}_2$ -Konzentration ( $10^{-2} \text{ n}$ ) der Verflüchtigungslösung durchgeführt, um eventuell mitgeführtes HJO chemisch in der Auffanglösung nachweisen zu können. Erste Versuche ergaben keinen Hinweis auf eine Verflüchtigung von HJO (KFK 1973, S. 106). Im Berichtszeitraum wurden die Versuche bei sonst gleichen Bedingungen mit Verflüchtigungslösungen fortgesetzt, die mit  $\text{HgO}$  behandelt wurden, um den Hydrolysegrad nach:



zu vergrößern. Auch in diesem Fall ließ sich kein HJO bzw.  $\text{JO}^-$  in der Auffanglösung nachweisen. Ein angeblich positives Ergebnis eines in der Literatur erwähnten und anscheinend ähnlich durchgeführten Versuches (J.H. Keller et al., 11<sup>th</sup> AEC Air Cleaning Conference, 1970, S. 467) könnte also nicht bestätigt werden.

##### 3.4.2. Versuche bei niedriger Jodkonzentration

Abgesehen von der Schwierigkeit, HJO eindeutig zu identifizieren, sind Versuche, die Flüchtigkeit von HJO nachzuweisen, bei niedriger Jodkonzentration und somit höherem Hydrolysegrad aussichtsreicher. Bei einer Konzentration des  $\text{J}_2$  von  $10^{-5} \text{ n}$  und  $90^\circ\text{C}$  z. B. liegt Jod im Bereich von pH 8 - neben nichtflüchtigem  $\text{J}_2^-$  - theoretisch nahezu

vollständig als HJO vor. (Erniedrigung oder Erhöhung des pH-Wertes verursacht Umwandlung des HJO in  $J_2$  bzw.  $JO^-$ ). Die Versuche bei niedrigen Jod-Konzentrationen wurden mit radioaktiv markiertem Jod ( $^{131}J$ ) durchgeführt, so daß über die mitgeführte Aktivität Schlüsse auf die Flüchtigkeit von HJO gezogen werden konnten.

Zur Durchführung der Versuche diente wieder die im KFK 1973, S. 105, dargestellte Apparatur, in der jedoch das Auffanggefäß durch ein Rohr für Sorptionsmaterial und eine Kühlfalle ersetzt sowie eine zweite Luftzuführung oberhalb des Rückflußkühlers geschaffen worden war. Es wurden 3 oder 5 Sorptionsbetten von je 25 mm Durchmesser und 25 mm Länge eingesetzt. In der Kühlfalle befand sich ein Aceton-Trockeneis-Gemisch (ca.  $-70^\circ C$ ). Die Luftzufuhr oberhalb des Rückflußkühlers diente zur Erhöhung des Luftstromes auf 441 l/h. Die Nachweisgrenze (Nettozählrate gleich Standardabweichung der Nettozählrate) lag je nach Höhe der vorgelegten Aktivität bei  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  % der vorgelegten Aktivität.

Die Versuche wurden unter Variation des pH-Wertes und der Temperatur der Verflüchtigungslösung sowie der Versuchsdauer und der Art des Sorptionsmaterials durchgeführt. In Tab. XIV ist die am Schwebstofffilter und in den ersten Betten jeweils abgeschiedene Aktivität (in Prozent der vorgelegten Aktivität) wiedergegeben. In den weiteren, nicht aufgeführten Betten wurde keine Aktivität nachgewiesen. Das gleiche gilt für die Kühlfalle.

Wie ersichtlich, ließ sich bei dem für die Bildung von HJO günstigen pH 8 Aktivität verflüchtigen. Das war aber auch bei pH 12 der Fall, bei dem weitgehend nichtflüchtiges  $JO^-$  vorliegt. Die Verflüchtigung der Aktivität bei pH 8 (und pH 12) dürfte daher nicht auf einer Verflüchtigung von nicht dissoziierter HJO beruhen. Vielmehr wird die Aktivität wie bei pH 2, bei dem weitgehend  $J_2$  vorhanden ist, in Form von  $J_2$  übergehen.

Die Ergebnisse der Versuche bei größerer Versuchsdauer sind mit dieser Annahme in Einklang. Bei  $90^\circ C$  steht infolge Zerfalls von HJO und nachfolgender Hydrolyse des mit HJO im Gleichgewicht vorhandenen  $J_2$  nach 1 h kein  $J_2$  mehr für die Verflüchtigung zur Verfügung. Bei  $20^\circ C$  ist  $J_2$  länger verfügbar, doch ist der Dampfdruck geringer. In beiden Fällen wird somit bei größerer Versuchsdauer keine größere Menge an Aktivität als bei einer Versuchsdauer von 1 h (bei  $90^\circ C$  und pH 8) verflüchtigt. Auch die Tatsache, daß in allen Versuchen praktisch die gesamte Aktivität im ersten Bett abgeschieden wurde, läßt sich auf Übergang der Aktivität in Form von  $J_2$  zurückführen.

Ob die Annahme des Übergangs in Form von  $J_2$  berechtigt ist, müssen weitere Versuche zeigen. Diese sind derart durchzuführen, daß sich differenziertere Abscheidprofile gewinnen lassen (z. B. durch Erhöhung der Luftfeuchte). AC 6120, das wie ersichtlich, ein geringeres Abscheidevermögen als die verwendete Aktivkohle hat, bietet sich als Sorptionsmaterial für diese Versuche an.

Tab. XIV: Abscheidung der aus HJO-haltigen  $J_2$ -Lösungen durch Luft mitgeführten  $^{131}J$ -Aktivität an Sorptionsmaterialien

Konzentration der Verflüchtigungslösung :  $10^{-5}$  n ( $J_2$ )  
 Luftstrom durch die Verflüchtigungslösung: 10 l/h  
 Sorptionsmaterial : Aktivkohle CG 0,8, stranggepreßt, Stäbchen-  
 durchmesser 0,8 mm, 1 % KJ-imprägniert bzw.  
 AC 6120, Korndurchmesser 1 - 2 mm  
 Temperatur des Sorptionsmaterials :  $35^{\circ}C$   
 Luftstrom durch das Sorptionsmaterial : 441 l/h ( $v_{lin} = 25$  cm/s)  
 Luftfeuchte : ca. 25 %

Sorptionsmaterial	pH-Wert der Verflüchtigungslösung	Temperatur der Verflüchtigungslösung [°C]	Versuchsdauer [h]	abgeschiedene Aktivität [%]			
				Schwebstofffilter	Bett 1	Bett 2	Bett 3
Aktivkohle	2,1	90	1	9,7	56,0	$2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$
Aktivkohle	8,0 ++	90	1	0,03	1,9	$<10^{-3} +$	$<10^{-3} +$
Aktivkohle	8,0 ++	90	20	0,02	2,2	$<10^{-4} +$	$<10^{-4} +$
Aktivkohle	8,0 ++	20	20	0,49	2,7	$<10^{-4} +$	$<10^{-4} +$
Aktivkohle	12,1	90	1	0,02	7,1	$<10^{-3} +$	$<10^{-3} +$
AC 6120	8,0	90	1	0,04	2,3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$<10^{-4} +$

+ Nachweisgrenze erreicht.

++ pH-Einstellung mit  $H_2PO_4^-$  -  $HPO_4^{2-}$ -Puffer.

### 3.5. Vor-Ort-Prüfungen von Jodfilteranlagen in Kernkraftwerken

*K. Gerlach*

Im Berichtszeitraum wurden in Kernkraftwerken und Reaktorstationen 17 Vor-Ort-Prüfungen durchgeführt. Die von den Auftraggebern ebenfalls angeforderten Untersuchungen der Original-Aktivkohle unter den der jeweiligen Filteranlage entsprechenden Störfall-Bedingungen wurden im Labor des LFT vorgenommen.

Bei den o. a. Vor-Ort-Prüfungen wurden Undichtigkeiten an 2 Jodfilteranlagen festgestellt, welche in einem Falle durch Ersatz einer Aktivkohle-Filterzelle behoben werden konnten. Die Mängel der zweiten beanstandeten Filteranlage konnten weitgehendst durch Ersatz der Aktivkohle in der Filteranlage und Behebung der Lecks in den Kontrollfiltern beseitigt werden.

Tab. XV: Prüfergebnisse von Jodfilteranlagen

Vor-Ort-Prüfungen der Jodfilter								Laborprüfung der jeweils eingesetzten Aktivkohlecharge				
Nr.	Filtertyp	Kohlevolumen [l]	Volumenstrom [m <sup>3</sup> /h]	Verweilzeit [s]	Art des Prüfmediums	r. F. [%]	Temperatur [°C]	Abscheidegrade [%]	Prüfmedium	r. F. [%]	Temperatur [°C]	Abscheidegrade [%]
1.	Schüttbettfilter	300	1200	1	CH <sub>3</sub> J	48	20	99,9998	CH <sub>3</sub> J	100	30	99,9990
2.	2 Filterzellen	100	1250	0,3	CH <sub>3</sub> J	48	22	99,94	-	-	-	-
3.	2 Filterzellen	100	1250	0,3	CH <sub>3</sub> J	48	22	99,997	CH <sub>3</sub> J	70	25	99,57
4.	Schüttbettfilter	1100	10000	0,4	CH <sub>3</sub> J	25	24	97,95 +)	CH <sub>3</sub> J	70	36	99,76
5.	Schüttbettfilter	1100	10000	0,4	CH <sub>3</sub> J	39	23	97,58 +)	-	-	-	-
6.	Schüttbettfilter	1100	3000	1,3	CH <sub>3</sub> J	32	26	97,69 +)	-	-	-	-
7.	Schüttbettfilter	1100	6000	0,7	CH <sub>3</sub> J	36	25	97,76 +)	-	-	-	-
8.	Schüttbettfilter	1100	10000	0,4	CH <sub>3</sub> J	35	23	99,84	CH <sub>3</sub> J	70	36	99,89
9.	Schüttbettfilter	1000	3700	1	CH <sub>3</sub> J	50	21	99,9997	-	-	-	-
10.	Schüttbettfilter	2000	6000	1	CH <sub>3</sub> J	48	21	99,997	CH <sub>3</sub> J	100	35	99,994
11.	Schüttbettfilter	400	1000	1	CH <sub>3</sub> J	70	24	99,9998	-	-	-	-
12.	Schüttbettfilter	400	1000	1	CH <sub>3</sub> J	70	24	≥ 99,9999	-	-	-	-
13.	10 Filterzellen	320	8000	0,2	CH <sub>3</sub> J	45	26	99,997	-	-	-	-
14.	6 Filterzellen	192	5000	0,2	CH <sub>3</sub> J	50	26	98,4 ++)	-	-	-	-
15.	6 Filterzellen	192	5000	0,2	CH <sub>3</sub> J	75	25	81,2 ++)	-	-	-	-
16.	6 Filterzellen	192	5000	0,2	CH <sub>3</sub> J	64	25	99,983	-	-	-	-
17.	22 Filterzellen	1100	12200	0,4	CH <sub>3</sub> J	36	31	≥ 99,9999	-	-	-	-

+) Leck in der Kontrollfilteranlage des Jodfilters, Prüfungen Nr. 4 - 8 am gleichen Jodfilter.

++) Leck im Patronenfiltergewinde einer Filterzelle, Prüfungen Nr. 14 - 16 an der gleichen Filterbank.

### 3.6. Laborprüfung von Kontrollfilter-Aktivkohleproben unter simulierten GaU- bzw. Auslegungsbedingungen

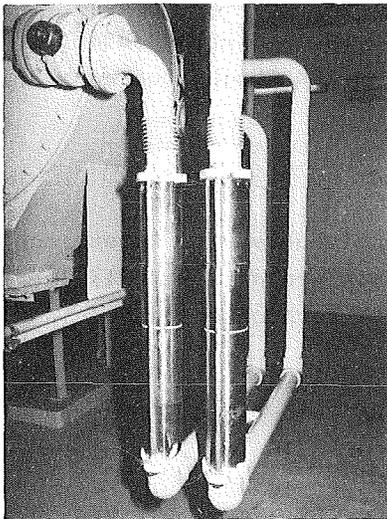


Abb. 8

Im Auftragsverfahren wurden Aktivkohleproben aus Kontrollfiltern von Jodfilteranlagen verschiedener Kernkraftwerke und Forschungsreaktoren untersucht. Der im Labor bei simulierten GaU- bzw. bei Auslegungsbedingungen festgestellte Abscheidegrad dieser Proben vermittelt eine Aussage über den Zustand der Aktivkohle in den Jodfiltern.

Falls an den Aktivkohleproben aus den Kontrollfiltern Durchlaßgrade festgestellt werden, die den Sicherheitsauflagen der jeweiligen Kernkraftwerke bzw. Reaktoren nicht mehr genügen wird dem Auftraggeber umgehend eine Empfehlung zum Austausch der Aktivkohle der entsprechenden Jodfilter gestellt.

Die Abb. 8 zeigt Kontrollfilter in Parallelschaltung zu einem Schüttbett-Jodfilter.

Im Berichtszeitraum wurden die im folgenden aufgeführten Laborprüfungen durchgeführt:

Tab. XVI: Laborprüfung von Aktivkohleproben aus Kontrollfiltern

Nr.	Aktivkohle aus Jodfiltern zur Reinigung von:	Verweilzeit [s]	Abscheidegrad [%]	Durch Analyse nachgewiesene Filterschadstoffe bzw. Veränderungen +)	Betriebs- bzw. Standzeit [Monate]	Abscheidegrad bei Inbetriebsetzung
1	Anlagenabluft	0,4	96,1	Maschinen- u. Heizöl	ca. 6	> 99,99 ++)
2	Ringraumabluft	1,0	99,1	Lösungsmittel	ca. 12	99,68
3	Anlagenabluft	2,0	99,9	Heizöl und Lösungsmittel	ca. 12	>> 99,99
4	Anlagenabluft	2,0	99,4		ca. 12	>> 99,99
5	Spülluft	0,4	83,8	Lösungsmittel	ca. 6	99,76
6	Ringraumabluft	1,0	97,7	Verlust an KJ-Imprägnierung	ca. 6	99,994
7	Anlagenabluft	1,0	82,8	extrem hohe Lösungsmittel-Beladung	ca. 6	> 99,994
8	Anlagenabluft	1,0	77,9	extrem hohe Lösungsmittel-Beladung	ca. 6	> 99,994
9	Umluft	0,4	28,9	extrem hohe Lösungsmittel-Beladung	ca. 6	> 99,99 ++)
10	Umluft	0,4	73,9	extrem hohe Lösungsmittel-Beladung	ca. 6	> 99,99 ++)

+) Die angegebenen Ergebnisse sind dem KFK 1973, S. 100, und noch nicht veröffentlichten Untersuchungen entnommen.

++) Eine Original-Kohleprobe konnte nicht gemessen werden, da dem Laboratorium für Filtertechnik keine Kontrollprobe überstellt wurde. Aufgrund der Auslegungsdaten der oben beschriebenen Filteranlagen ist bei frischer Aktivkohle ein Abscheidegrad > 99,99 % zu erwarten.

Da z. T. durch unsachgemäße Entnahme der Kontrollfilter-Aktivkohle eine Durchmischung der aufeinanderfolgenden Kohleschichten eintrat, konnten nur wenige Kontrollfilter zur Bestimmung der differentiellen Abscheidegrade einzelner Kohleschichten, wie in Tab. XVII beschrieben, herangezogen werden.

In dieser Tabelle sind die durch Laborprüfungen ermittelten integralen und differentiellen Abscheidegrade angegeben.

Die differentiellen Werte zeigen, daß die Abscheideleistung der Aktivkohle über die gesamte Bett-Tiefe beeinträchtigt wurde. Es konnte eine hohe Lösungsmittelbeladung festgestellt werden.

Tab. XVII: Laborprüfung einzelner Schichten der Aktivkohle aus Kontrollfiltern

Aktivkohleproben: Typ CG II, stranggepreßt, Stäbchendurchmesser 2,0 mm, 1 % KJ-imprägniert, ca. 6 Monate nach Inbetriebnahme des Kernkraftwerkes entnommen

Prüfbedingungen:

Trägergas : Feuchtluft, vorgefiltert durch Schwebstofffilter der Klasse S, 50°C, 75 % r. F.

Vorströmzeit  
(nur Trägergas) : ≥ 20 h

Beaufschlagung  
(Prüfmedium und  
Trägergas) : 1 h

Nachströmzeit  
(nur Trägergas) : 2 h

Prüfmedium : ca. 10 µg CH<sub>3</sub><sup>127</sup>J pro g Aktivkohle, vermischt mit ca. 1 µCi CH<sub>3</sub><sup>131</sup>J pro g Aktivkohle (Beladung berechnet auf 50 cm Bett-Tiefe)

Aktivkohle aus Kontrollfiltern zu:	Integrale Abscheidegrade für CH <sub>3</sub> J (%)			
	Bett-Tiefe in cm			
	12,5	25,0	37,5	50,0
	Verweilzeit in s			
	0,25	0,5	0,75	1,0
Anlagen-Abluftfilter 1	10,4	54,7	72,4	82,8
Anlagen-Abluftfilter 2	19,8	50,0	69,0	77,9
frische Aktivkohle	92,6	-	-	99,994
Aktivkohle aus Kontrollfiltern zu:	Differenzielle Abscheidegrade für CH <sub>3</sub> J (%)			
	Verweilzeit in s			
	0,25	0,25	0,25	0,25
	Kontrollfilterbett			
	1	2	3	4
Anlagen-Abluftfilter 1	10,4	49,4	39,0	37,5
Anlagen-Abluftfilter 2	19,8	37,7	38,0	28,6
frische Aktivkohle	92,6	92,6	92,6	92,6

Abb. 9 zeigt das Abscheidungsprofil von CH<sub>3</sub><sup>131</sup>J in der Aktivkohle von Kontrollfiltern nach 6 Monaten Filterbetrieb. Weiter ist das an frischer Aktivkohle gemessene Abscheidungsprofil eingezeichnet.

Aus den Prüfergebnissen des Berichtszeitraumes können folgende Schlüsse gezogen werden:

In Schüttbettfiltern traten keine nachweisbaren Leckagen auf. In einem Fall wurde ein nicht mit Aktivkohle gefülltes Kontrollfilter festgestellt, daß zu einer Leckage von ca. 2,3 % führte.

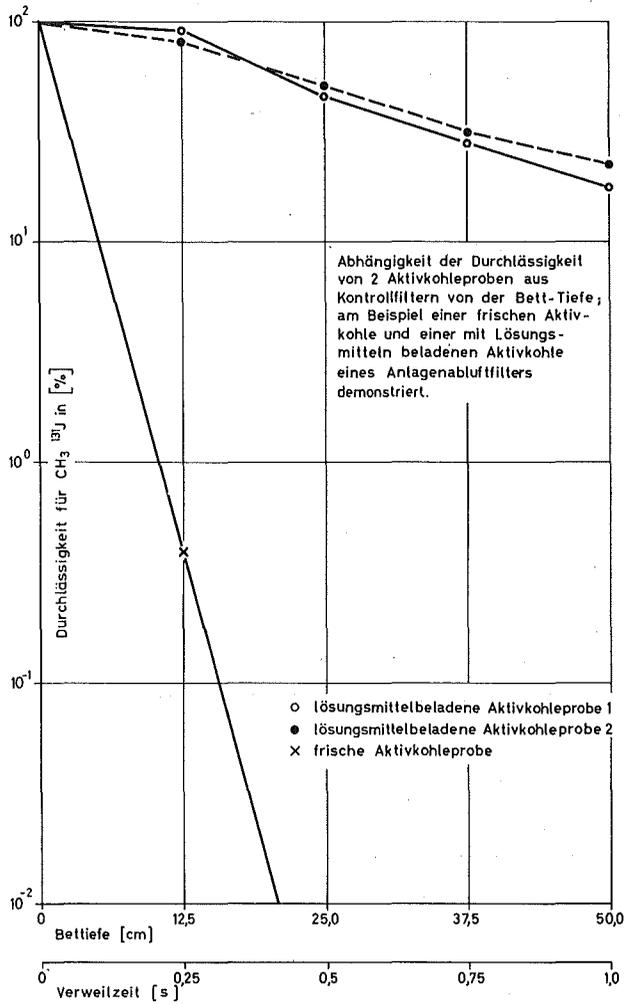


Abb. 9

Die Untersuchung der Aktivkohlen aus Kontrollfiltern zeigten bei Proben aus einem neu in Betrieb genommenen Kernkraftwerk starke Verringerung der Abscheideleistung infolge von Lösungsmittelbeladung. Die Proben aus einem bereits längere Zeit in Betrieb befindlichen Kernkraftwerk zeigten eine geringere Lösungsmittelbeladung, so daß die geforderten Abscheidegrade noch nach einer Betriebszeit von 12 Monaten erreicht wurden.

Die Abgabe von Lösungsmitteln aus Farbanstrichen und Kunststoffen scheint nur während der ersten Betriebsperioden eines Kernkraftwerkes so stark zu sein, daß eine nicht tolerierbare Verkürzung der Standzeit von Schüttbettfiltern eintritt.

Veröffentlichungen des LFT im Jahre 1974

Beiträge zu:

Gesellschaft für Kernforschung mbH (Hrsg.)

Projekt Nukleare Sicherheit. 1. Halbjahresbericht 1974.

KFK 2050 (August 1974).

Beiträge zu:

Gesellschaft für Kernforschung mbH (Hrsg.)

Projekt Nukleare Sicherheit. 2. Halbjahresbericht 1974.

KFK 2130 (März 1975).

Wilhelm, J.G.; Mahnau, H.

Continuous Monitoring of Radioactive Iodine Emissions.

13. USAEC Air Cleaning Conference, San Francisco/Calif., August 12-15, 1974,

AED-CONF-74-333-003.

Wilhelm, J.G.; Ohlmeyer, M.; Hoffmann, T.

Filtereinrichtungen.

OS 2 239 827 (14.2.1974).

Wilhelm, J.G.; Mahnau, H.

Verfahren zum diskreten Messen von radioaktivem Jod.

OS 2 251 189 (25.4.1974).

Wilhelm, J.G.

Removal of Iodine from Off-Gas by Solid Sorptions Materials.

Expert Meeting on Radiation Protection and Nuclear Safety, Mexico, December 2-11, 1974.

Wilhelm, J.G.

Design and Testing of Iodine Filters for Nuclear Installations.

Expert Meeting on Radiation Protection and Nuclear Safety, Mexico, December 2-11, 1974.

Wilhelm, J.G.

Technical application of Sorption in the Nuclear Field.

Nato-Seminar "Scientific Aspects of Sorption and Filtration Methods for Gas and Water Purification", Fauske, Norway, June 23-29, 1974.

Wilhelm, J.G.

Prüfmethoden und Betriebserfahrungen.

Seminar über Jodfilter und ihre Prüfung, Doc V/559/74, Vol. II (Nov. 1974).