

Nicht entleihen

KfK 3480
April 1983
(2. Ex.)

Einfaches Verfahren zur Bestimmung der Tritiumkonzentration in der Luftfeuchte der Fortluft kerntechnischer Anlagen oder in der Umgebungsluft

H. W. Weber, H. Schüttelkopf
Hauptabteilung Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Zentralbücherei

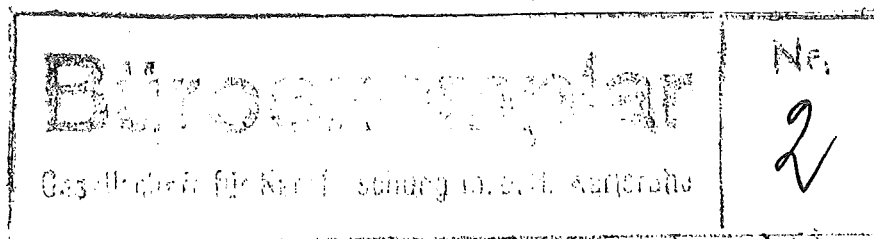
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Hauptabteilung Sicherheit

KfK 3480

Einfaches Verfahren zur Bestimmung der Tritium-
konzentration in der Luftfeuchte der Fortluft
kerntechnischer Anlagen oder in der Umgebungsluft

H.W. Weber, H. Schüttelkopf



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Zentralbibliothek

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Beim Betrieb kerntechnischer Anlagen entsteht radioaktives Tritium, das über die Fortluft und das Abwasser vorwiegend als ^3HHO an die Umgebung abgegeben wird. Um die daraus resultierende Strahlenbelastung der exponierten Bevölkerung zu beurteilen, ist eine Messung und Bilanzierung der Tritiumemissionen notwendig. Zur Bestimmung der ^3HHO -Emission wird die Luftfeuchte der Meßluft an einem Molekularsieb 1/16"-Stäbchenform adsorbiert. Das Trockenmittel wird dann mit tritiumfreiem Wasser in Kontakt gebracht und die Tritiumaktivitätskonzentration des Wassers nach dem Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$ bestimmt. Die stäbchenförmigen Molekularsiebe sind für das Verfahren wegen der weitgehend temperatur- und luftfeuchteunabhängigen Trocknungskapazität und der guten Handhabbarkeit geeignet. Die Nachweisgrenze liegt bei $19 \text{ Bq } ^3\text{HHO}/\text{m}^3$ Luft. Die Fortluft mehrerer ^3H -Emittenten des Kernforschungszentrums wurde nach dem Verfahren auf ihren ^3HHO -Gehalt hin überwacht und die Ergebnisse mit den Meßwerten vorhandener Meßstellen verglichen. Die guten Resultate waren der Grund, solche Sammler für die routinemäßige ^3H -Überwachungsmessung der Fortluft im Bereich der KfK GmbH einzusetzen.

Simple Method of Determination of Tritium Concentration
in the Humidity of the Exhaust Air from Nuclear Power Plants
or in the Environmental Air

Abstract

In the course of nuclear power plant operation radioactive tritium is generated which is released to the environment as ^3HHO via the exhaust air and the liquid effluents. Measurement and balancing of the tritium emissions are required in order to be able to evaluate the resulting radiation exposure of the population. For determination of the ^3HHO emission the humidity of the measured air is adsorbed at a rod shaped molecular sieve of 1/16" mesh size. The desiccant is contacted with tritium free water and the tritium activity concentration of the water is determined after $^3\text{H}/^1\text{H}$ isotope exchange. The rod shaped molecular sieves are suited for use under this method on account of their drying capacity largely independent of temperature and air humidity and the good handling capability. The detection limit is at 19 Bq $^3\text{HHO}/\text{m}^3$ air. The exhaust air from several ^3H -emitters of the Karlsruhe Nuclear Research Center was monitored by this method for its ^3HHO content and the results were compared with the values measured at existing points of measurement. The good results have been the reason for the application of such collectors in the routine ^3H -measurement performed within the framework of exhaust air monitoring on the site of the Karlsruhe Nuclear Research Center.

Inhaltsverzeichnis

| | <u>Seite</u> |
|---|--------------|
| 1. Produktion, Freisetzung und Eigenschaften von Tritium | 1 |
| 1.1 Die natürliche Produktion | 1 |
| 1.2 Zivilisatorische Produktion und Freisetzung | 1 |
| 1.2.1 Kernwaffenversuche | 1 |
| 1.2.2 Freisetzung aus Kernkraftwerken und Wiederaufarbeitungsanlagen | 1 |
| 1.3 Physikalische Eigenschaften von Tritium | 2 |
| 2. Die Messung von Tritium in der Luft | 2 |
| 2.1 Direkte Messung der Luft | 2 |
| 2.2 Messung des wassergebundenen Tritiums nach Anreicherung durch Auskondensation | 3 |
| 2.3 Messung des wassergebundenen Tritiums nach Anreicherung in Wasser | 3 |
| 2.4 Messung des wassergebundenen Tritiums der Luft nach Anreicherung in einem Trockenmittel | 4 |
| 2.5 Forderungen an ein genaues und einfaches Verfahren zur Messung von ^3HHO in der Luft | 4 |
| 3. Auswahl eines geeigneten Trockenmittels zur Sammlung und Messung von wassergebundenem Tritium | 5 |
| 3.1 Physikalisch wirkende Trockenmittel | 5 |
| 3.2 Chemisch wirkende, regenerierbare Trockenmittel | 5 |
| 3.3 Chemisch wirkende, nicht oder nur schwer regenerierbare Trockenmittel | 6 |
| 3.4 Kapazität der Trockenmittel | 6 |
| 3.5 Quencheffekte, die durch das Trockenmittel im Meßgut verursacht werden | 7 |
| 3.5.1 Quencheffekte von in Wasser löslichen Trockenmitteln | 9 |
| 3.5.2 Quencheffekte von in Wasser schwer oder unlöslichen Trockenmitteln | 12 |
| 3.6 Kinetik des Isotopenaustausches | 12 |

| | <u>Seite</u> |
|---|--------------|
| 4. Adsorption von Luftfeuchte am Molekularsieb 10 Å 1/16"-Stäbchen und an Kieselgel in Ab- hängigkeit von der Temperatur, der relativen Luftfeuchte und dem Volumenstrom | 23 |
| 4.1 Versuchsaufbau | 23 |
| 4.2 Der Einfluß der Temperatur | 26 |
| 4.3 Der Einfluß der relativen Luftfeuchte | 26 |
| 4.4 Der Einfluß des Volumenstroms | 31 |
| 4.5 Diskussion der experimentellen Ergebnisse | 31 |
| 5. Konzept einer Sammelstelle zur Messung der wassergebundenen Tritiumaktivität in der Fortluft kerntechnischer Anlagen | 35 |
| 5.1 Aufbau des Sammlers | 35 |
| 5.2 Dimensionierung einer ³ HHO/H ₂ O-Sammelstelle | 37 |
| 5.2.1 Bypass-Volumenstrom | 37 |
| 5.2.2 Mischungsverhältnis Trockenmittel/ Wasser | 38 |
| 5.3 Nachweisgrenze | 39 |
| 5.4 Kosten einer Sammelstelle | 39 |
| 6. Messung der ³ HHO-Emission in mehreren kerntechnischen Anlagen des KfK mit der Trocken- mittelmethode und Vergleich mit vorhandenen Meßmethoden | 39 |
| 6.1 Diskussion der Meßergebnisse | 40 |
| 7. Verwendete handelsübliche Trockenmittel | 48 |
| 8. Literatur | 50 |

1. Produktion, Freisetzung und Eigenschaften von Tritium

1.1 Die natürliche Produktion

Natürliches Tritium entsteht durch Reaktionen der primären und sekundären kosmischen Strahlung mit Stickstoff- und Sauerstoffatomen [1].

Produktionsrate: $0,09 - 2 \text{ } ^3\text{H cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [1]

Globales Inventar: 1,3 EBq [2]

1.2 Zivilisatorische Produktion und Freisetzung

1.2.1 Kernwaffenversuche

Der größte Teil des Tritiums auf der Erde stammt aus Kernwaffenversuchen. Das gesamte Tritiuminventar wird auf 63-78 EBq geschätzt [1]. Die Tritiumfreisetzung bei der Explosion thermonuklearer Bomben ist höher als die bei der von Spaltbomben:

Spaltbomben: $25,2 \text{ GBq} \cdot \text{kt}^{-1} \text{ TNT}$ [1]

Fusionsbomben: $1,85 \text{ PBq} \cdot \text{kt}^{-1} \text{ TNT}$ [1]

1.2.2 Freisetzung aus Kernkraftwerken und Wiederaufarbeitungsanlagen

In Kernkraftwerken wird Tritium durch den Einfang von Neutronen, Spallations- und Zerfallsprozesse erzeugt. Die Produktionsrate ist vom Reaktortyp abhängig und wird für verschiedene Reaktortypen in [3] angegeben. Größere ^3H -Freisetzungen sind aus Wiederaufarbeitungsanlagen ohne Rückhaltevorrichtungen zu erwarten.

| Kerntechnische Anlage | Emissionsrate in $\text{TBq} \cdot \text{a}^{-1}$ | |
|---|---|-------------------|
| | Atmosphäre | Oberflächenwasser |
| Reaktor (1000 MW_e) | SWR | 5,55 |
| | DWR | 29,6 |
| | HWR* | 92,5-1110 |
| | MAGNOX | 7,4 |
| | AGR | 74 |
| | HTR | 33,3 |
| | SBR | 7,4 |
| Wiederaufarbeitungs- anlage (40000 MW_e Vollast) | SWR und DWR | 185 |
| | HTR | 185 |
| | SBR | 185 |

*jährlicher D_2O -Verlust 0,5 % (für 1. bis 20. Betriebsjahr)

Tab. 1: Zu erwartende ^3H -Emissionsrate aus Kernkraftwerken bei Normalbetrieb und aus einer Wiederaufarbeitungsanlage ohne ^3H -Rückhaltung [3]

1.3 Physikalische Eigenschaften von Tritium [4]

| | |
|-------------------------------|--|
| Zerfallsart | ${}^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + \beta^-$ |
| Physikalische Halbwertszeit | 12,323 a |
| Biologische Halbwertszeit | 12 d |
| Maximale β^- -Energie | 18,6 keV·Zerfall ⁻¹ |
| Mittlere β^- -Energie | 5,7 keV·Zerfall ⁻¹ |
| Maximale Reichweite in Luft | 0,6 cm |
| Mittlere Reichweite in Luft | 0,05 cm |
| Maximale Reichweite in Wasser | 6 μm |
| Tritium unit (TU) | 10^{-18} ${}^3\text{H}/{}^1\text{H}$ |
| Spezifische Aktivität | 358 · TBq g ⁻¹ |

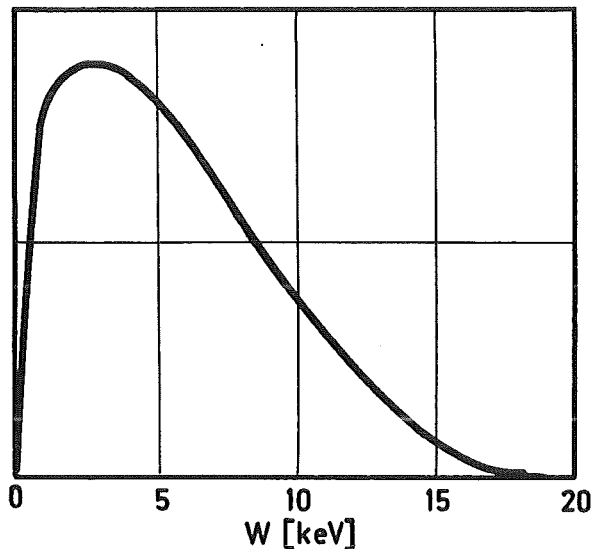


Abb. 1: Das Energiespektrum der β -Teilchen aus dem Zerfall des Tritiums

2. Die Messung von Tritium in der Luft

2.1 Direkte Messung der Luft

Zur kontinuierlichen Tritium-in-Luft-Überwachung verwendet man vorwiegend Durchflußproportionaldetektoren oder Durchflußionisationskammern. Bedingt durch die geringe Energie der Betastrahlung ist die Einleitung des Zählgas-Luftgemisches in das Innere eines empfindlichen Detektors notwendig. Neuere Konstruktionen von Durchflußproportionaldetektoren erlauben unter Verwendung einer Antikoinzidenz-Koinzidenz-Schaltung die gleichzeitige selektive Messung von Edelgasen und Tritium. Der Meßbereich von handelsüblichen Monitoren zur kontinuierlichen Tritium-in-Luft-Überwachung liegt bei $3,7 \cdot 10^2$ bis $3,7 \cdot 10^8$ Bq·m⁻³.

Meßtechnische Nachteile von Tritium-Monitoren sind Kontaminationen durch Fremdnuklide und ${}^3\text{HHO}$ (Memory-Effekt) und die Vortäuschung von Tritium durch andere radioaktive Gase [5, S. 301-305].

2.2 Messung des wassergebundenen Tritiums nach Anreicherung durch Auskondensation

Die Abscheidung der Luftfeuchte aus dem Meßluftstrom erfolgt durch Abkühlen der Luft unter den Taupunkt. Aus der spezifischen Aktivität des auskondensierten $^3\text{HHO}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisches läßt sich bei bekannter absoluter Luftfeuchte der Fortluft und bei konstanter Tritiumkonzentration der Luftfeuchte die Tritiumaktivitätskonzentration der Fortluft berechnen [6]:

$$A_L = F \cdot A_K$$

Hierin bedeuten:

- A_L = Spezifische Tritiumaktivität der Fortluft in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$
 F = Absolute Luftfeuchte der Fortluft in $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
 A_K = Spezifische Tritiumaktivität des Kondensats in $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$

Die Messung der spezifischen Aktivität des destillativ gereinigten Kondensats erfolgt üblicherweise mit dem Flüssigszintillationsverfahren. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa $3,7 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ Luft bei einer Meßzeit von 10 Minuten und einer absoluten Luftfeuchte von $11 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$

Probleme ergeben sich durch

- den Isotopenaustausch zwischen Meßluft und Kondensat,
- Rückverdampfungen,
- Schwankungen der absoluten Luftfeuchte und
- Schwankungen der Tritiumkonzentration der Luftfeuchte.

Ist die Taupunkttemperatur der Meßluft niedriger als die Kühltemperatur, fällt kein Kondensat mehr an. Bei Kühltemperaturen unter $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ergeben sich Probleme durch Eisbildung und Verstopfungen. Eine vollständige quantitative oder konstante prozentuale Abscheidung der Luftfeuchte ist daher nicht möglich.

2.3 Messung des wassergebundenen Tritiums nach Anreicherung in Wasser

Die Meßluft wird durch ein Wasserbad geleitet, wobei ein Isotopenaustausch zwischen der durchgeleiteten tritiumhaltigen Luftfeuchte und dem Auffangwasser erfolgt. Ein Teil des Wassers verdunstet während dem Durchleiten. Das Auffangwasser wird im Flüssigszintillationsspektrometer gemessen. Der Zusammenhang zwischen der Tritiumkonzentration der Luftfeuchte und der Tritiumkonzentration des Auffangwassers wird in [7] und [8] erläutert.

Probleme ergeben sich durch

- Schwankungen der Luftfeuchte,
- Schwankungen der Temperatur und
- Schwankungen des Tritiumgehaltes der Luftfeuchte.

2.4 Messung des wassergebundenen Tritiums der Luft nach Anreicherung in einem Trockenmittel

Der Meßluft kann durch hygroskopische Stoffe die Luftfeuchte entzogen werden. In der Literatur sind mehrere Trockenmittelverfahren zur Messung der Tritiumkonzentration der Luftfeuchte beschrieben:

- Schwefelsäure [9]
- Kieselgel (Silica-Gel) [5, S. 344, 10-13]
- Äthylenglykol [14 und 15]
- Molekularsiebe [16]

Die Art der Probenvorbereitung hängt von der Art des Trockenmittels ab. Bei der Verwendung von Schwefelsäure ist eine chemische Aufarbeitung notwendig. Äthylenglykol wird als Teil des Szintillatorcocktails verwendet. Das Kieselgel und die Molekularsiebe werden erhitzt und das Kondensat gemessen.

Probleme treten auf, weil

- die Verwendung flüssiger Adsorptionsmittel aus Sicherheitsgründen ungünstig und die Handhabung unpraktisch ist
- die thermische Rückgewinnung des adsorbierten Wassers aus den festen Adsorbentien zeitlich und apparativ aufwendig ist.

2.5 Forderungen an ein genaues und einfaches Verfahren zur Messung von ^3HHO in der Luft

Für ein Routinemessverfahren soll ein geeignetes Trockenmittel gefunden werden, das nach der Adsorption von ^3HHO zu tritiumfreiem Wasser hinzugegeben werden kann, und die Messung einer Teilmenge des Wassers nach dem Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$ im Flüssigszintillationsspektrometer möglich ist. Ein geeignetes Trockenmittel soll folgende Eigenschaften besitzen:

- Sicher handhabbarer Feststoff, der seine Rieselfähigkeit nach der Adsorption behält.
- Hohe Aufnahmekapazität für Wasser.
- Quantitative Adsorption der Luftfeuchte bei möglichen Schwankungen der Temperatur, der relativen Luftfeuchte und des Volumenstromes der Meßluft.
- Keine chemischen Reaktionen nach der Zugabe des Trockenmittels zum Wasser.
- Der durch das Trockenmittel im Meßgut verursachte Quencheffekt bei der Messung im Flüssigszintillationsspektrometer soll vernachlässigbar klein sein.
- Schneller Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$ nach der Zugabe des kontaminierten Trockenmittels zum Wasser.
- Praktikable Dimensionierung einer $^3\text{HHO}/\text{H}_2\text{O}$ -Sammelstelle.
- Genügend niedrige Nachweisgrenze für ^3H .
- Niedrige Investitions- und Betriebskosten.

3. Auswahl eines geeigneten Trockenmittels zur Sammlung und Messung von wasser- gebundenem Tritium

3.1 Physikalisch wirkende Trockenmittel

Physikalisch wirkende Trockenmittel binden Wasser durch Adsorption an der Oberfläche und in den Poren der Körner. Die wichtigsten sind Kieselgel, Molekularsiebe und Aluminiumoxid. Kieselgel wird synthetisch aus Natriumsilikat und einer Mineralsäure hergestellt. Molekularsiebe sind synthetisch hergestellte Zeolithe mit sehr engem, jeweils einheitlichem Porendurchmesser. Aluminiumoxide werden aus $Al(OH)_3$ hergestellt und durch geeignete Temperaturbehandlung aktiviert.

| Trockenmittel | Restwasser in mg H ₂ O-Dampf pro Liter getrockneter Luft | Regenerierungstemperatur in °C |
|-------------------------|---|--------------------------------|
| Aluminiumoxide | 0,003 | 650 |
| Kieselgele (Silica-Gel) | 0,002 | 100 - 250 |
| Molekularsiebe | 0,001 | 300 - 350 |

Tab. 2: Physikalisch wirkende Trockenmittel [17]

3.2 Chemisch wirkende, regenerierbare Trockenmittel

Diese Trockenmittel binden Wasser als Kristallwasser oder durch Hydroxidbildung. Das Wasser kann durch Erhitzen wieder entfernt werden.

Die basischen Trockenmittel CaO, MgO und K₂CO₃ sind wegen der eventuellen sauren Meßluft für das beabsichtigte Meßverfahren ungeeignet. Ebenso Kalziumsulfat, das beim Kontakt mit Wasser als Gipsmasse erhärtet. Die Restwasserkonzentrationen von mit Na₂SO₄, MgSO₄ und CuSO₄ getrockneter Luft sind zu hoch.

| Trockenmittel | Restwasser in mg H ₂ O-Dampf pro Liter getrockneter Luft | Regenerierungstemperatur in °C |
|---------------------|---|--------------------------------|
| Kalziumchlorid | 0,14 - 0,25 | 250 |
| Kalziumoxid | 0,2 | 1 000 |
| Kalziumsulfat | 0,07 | 190 - 230 |
| Kaliumcarbonat | - | 158 |
| Kupfer (2)-sulfat | 1,4 | - |
| Magnesiumoxid | 0,008 | 800 |
| Magnesiumperchlorat | 0,0005 | 240 (0,1 Torr) |
| Magnesiumsulfat | 1,0 | erst 200, dann Rotglut |
| Natriumsulfat | 12 | 150 |

Tab. 3: Chemisch wirkende, regenerierbare Trockenmittel [17]

3.3 Chemisch wirkende, nicht oder nur schwer regenerierbare Trockenmittel

Diese Trockenmittel reagieren chemisch mit Wasser, so daß stark exotherme Reaktionen stattfinden. Für das beabsichtigte Verfahren sind diese Trockenmittel nicht geeignet.

| Trockenmittel | Restwasser in mg H ₂ O-Dampf/l getrockneter Luft |
|------------------------------|---|
| Aluminium | - |
| Kalzium | - |
| Kalziumhydrid | - |
| Kalziumhydroxid | 0,002 |
| Lithiumaluminiumhydrid | - |
| Magnesium | - |
| Natrium | - |
| Natrium-Blei-Legierung | - |
| Natriumhydroxid | - |
| Natrium-Kalium-Legierung | - |
| Natriumoxid | - |
| Sicapent (Phosphorpentoxid)* | <0,000025 |
| Sicacide (Schwefelsäure)** | 0,003 |

*Sicapent: Phosphorpentoxid + Trägermaterial; Pulver

**Sicacide: Schwefelsäure + Trägermaterial; Pulver

Tab. 4: Chemisch wirkende, nicht oder nur schwer regenerierbare Trockenmittel [17]

3.4 Kapazität der Trockenmittel

$$\text{Kapazität K} = \frac{G_W \cdot 100}{G_{Tr.}} \quad \text{in \%}$$

Hierin bedeuten:

G_W = Gewicht der maximal aufnehmbaren Wassermenge in Gramm

$G_{Tr.}$ = Gewicht des wasserfreien Trockenmittels in Gramm

| Trockenmittel | Kapazität in % | Formel des Endprodukts |
|------------------------------------|----------------|---|
| CuSO ₄ | 56 | CuSO ₄ • 5 H ₂ O |
| CaCl ₂ | 90 | CaCl ₂ • 6 H ₂ O |
| Mg(ClO ₄) ₂ | 48 | Mg(ClO ₄) ₂ • 6 H ₂ O |
| MgSO ₄ | 105 | MgSO ₄ • 7 H ₂ O |
| Na ₂ SO ₄ | 127 | Na ₂ SO ₄ • 10 H ₂ O |
| P ₂ O ₅ | 38 | H ₃ PO ₄ |

Tab. 5: Berechnete maximale Kapazitäten wichtiger chemischer Trockenmittel (s. Pkt. 7)

| Trockenmittel | Kapazität nach Firmenangabe in % |
|---|----------------------------------|
| Molekularsieb 3 Å, Perlform, etwa 2 mm | 20* |
| Molekularsieb 3 Å, Pulver | - |
| Molekularsieb 3 Å, 1/16"-Stäbchen | 20** |
| Molekularsieb 4 Å, Perlform, etwa 2 mm | 20* |
| Molekularsieb 4 Å, Pulver | 23 |
| Molekularsieb 4 Å, 1/16"-Stäbchen | 22** |
| Molekularsieb 4 Å, 14 x 30 mesh | 22** |
| Molekularsieb 5 Å, Perlform, etwa 2 mm | 20* |
| Molekularsieb 5 Å, 1/16"-Stäbchen | 21,5** |
| Molekularsieb 5 Å, Pulver | - |
| Molekularsieb 10 Å, Perlform, etwa 2 mm | 24* |
| Molekularsieb 10 Å, 13X Pulver | 36** |
| Molekularsieb 10 Å, 13X 1/16"-Stäbchen | 28,5** |
| Kieselgel ohne Indikator | 27* |
| Aluminiumoxid 90 | 10 |

*Kapazität bei 80 % rel. Luftfeuchte nach Fa. Merck

**Kapazität des aktivierten Adsorbens bei 17,5 Torr und 25 °C nach Fa. Union Carbide

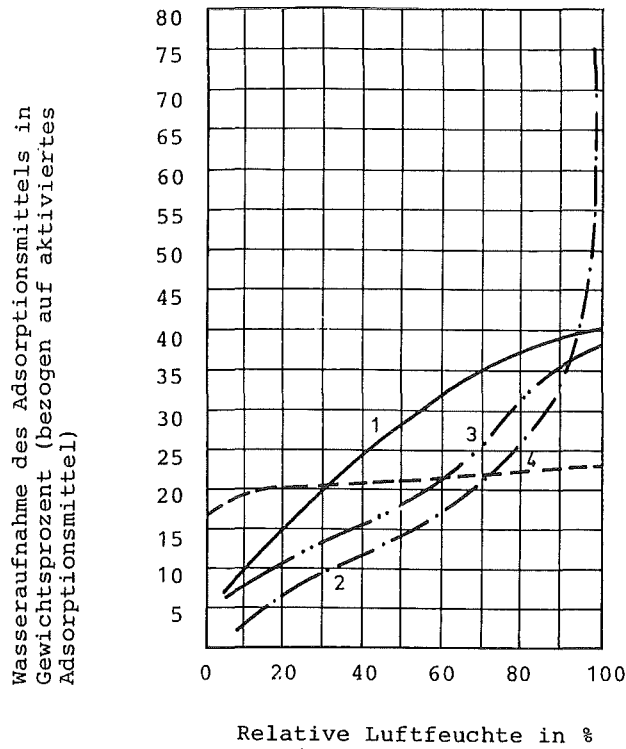
Tab. 6: Gleichgewichtskapazitäten einiger handelsüblicher physikalischer Trockenmittel (s. Pkt. 7)

Wegen der geringen Kapazität von Al_2O_3 von 10 % wird dieses bei den folgenden Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt. Die Abhängigkeit der Adsorptionskapazität der physikalischen Trockenmittel von der relativen Luftfeuchte und der Temperatur wird in den Abbn. 2 bis 4 wiedergegeben.

3.5 Quencheffekte, die durch das Trockenmittel im Meßgut verursacht werden

Bei dem angestrebten Meßverfahren soll das mit tritiumhaltigem Wasser beladene Trockenmittel mit destilliertem Wasser in Kontakt gebracht werden, und eine Teilmenge des Wassers nach einer bestimmten Kontaktzeit im Flüssigszintillationsspektrometer gemessen werden. Zur Berechnung der Probenaktivität ist die Kenntnis des Zählerwirkungsgrades erforderlich. Der Wirkungsgrad kann durch ungeeignete Meßbedingungen und Störungen im Szintillatorcocktail verschlechtert werden (Quencheffekt). Ein für den Meßzweck geeignetes Trockenmittel soll einen möglichst geringen Quencheffekt zeigen.

Gleichgewichtskapazität bei 23 °C



- 1 = Kieselgel E (engporig)
- 2 = Kieselgel M (mittelporig)
- 3 = Alugel
- 4 = Molekularsiebe

Abb. 2: Wasserdampfisothermen von verschiedenen Adsorptionsmitteln [18]

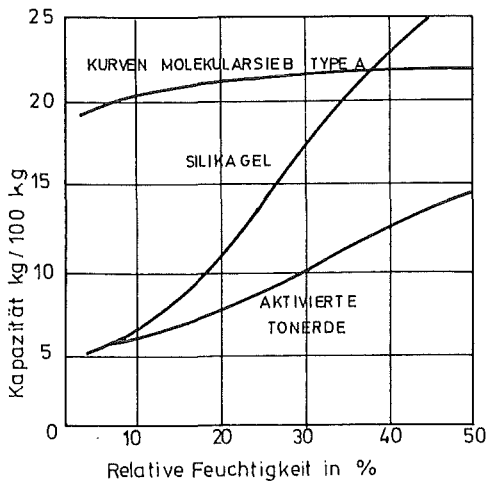


Abb. 3: Wasserdampfadsorption bei 25 °C (Gleichgewichtsdaten) [19 und 20]

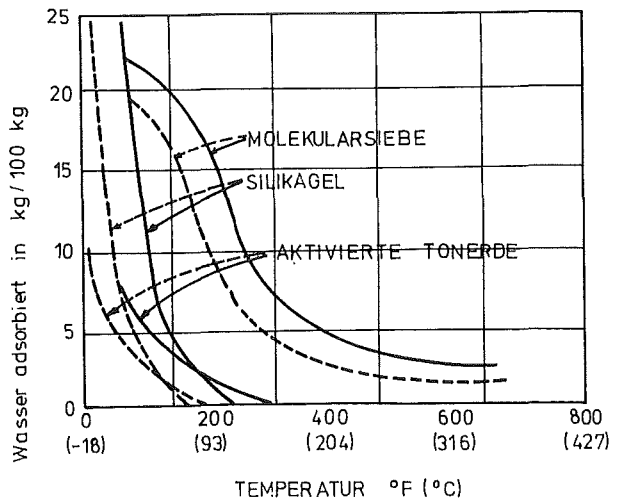


Abb. 4: Wasserdampfadsorptionsisobaren bei 10 mm Partialdruck (Gleichgewichtswerte) [19 und 20]

Die gestrichelte Linie zeigt den Einfluß von 2 % Restwasser.

3.5.1 Quencheffekte von in Wasser löslichen Trockenmitteln

Zur Messung der Quencheffekte wurden die löslichen Trockenmittel in unterschiedlichen Mengen in je 100 ml Wasser mit einer Tritiumaktivitätskonzentration von $29,6 \text{ Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$ gelöst. Als Maß für den Quencheffekt gilt das Verhältnis der Impulsrate von einem Milliliter der Lösung, unter Berücksichtigung der Dichteänderung bzw. Volumenvergrößerung, zu der Impulsrate von einem Milliliter des destillierten tritiumhaltigen Wassers.

Die Dichte der Lösungen der Trockenmittel im Wasser wurde durch Wiegen eines bekannten Volumens der Lösung jeweils bestimmt. Zur Messung der Impulsrate wurde ein Flüssigszintillationsspektrometer Betaszint 5000 verwendet. Ein Milliliter der Probe wurde mit 19 Milliliter Szintillatorcocktail auf Dioxanbasis gemischt.

Es gilt:

$$Q = \frac{I_1 \cdot V_1}{I \cdot V} = \frac{I_1 \cdot M_1}{I \cdot \rho_1 \cdot V}$$

Hierin bedeuten:

| | | |
|----------|---|---|
| Q | = | Quenchgrad |
| I_1 | = | Impulsrate von einem Milliliter der Lösung |
| M_1 | = | Masse der Lösung = $100 \text{ g H}_2\text{O}/^3\text{HHO}$ + gelöste Trockenmittelmenge in Gramm |
| I | = | Impulsrate in einem Milliliter $\text{H}_2\text{O}/^3\text{HHO}$ |
| ρ_1 | = | Dichte der Lösung |
| V | = | Volumen des $^3\text{HHO}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisches = 100 ml |
| V_1 | = | Volumen der Lösung |

Die Abbn. 5 bis 10 zeigen die Quencheffekte in Abhängigkeit von der gelösten Trockenmittelmenge.

Aufgrund der Quencheffekte von K_2CO_3 , CaCl_2 und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ sowie der Auskristallisation von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, CuSO_4 und Na_2SO_4 im Szintillatorcocktail und der geringen Trocknungsintensität von Na_2SO_4 , MgSO_4 und CuSO_4 sind diese chemischen, regenerierbaren Trockenmittel für das beabsichtigte Verfahren nicht geeignet. Das K_2CO_3 ist ebenfalls nicht geeignet, da es bei Wasseraufnahme zum Zerfließen neigt. Daher sind die gesamten chemischen Trockenmittel für das Meßverfahren nach Pkt. 2.5 nicht geeignet.

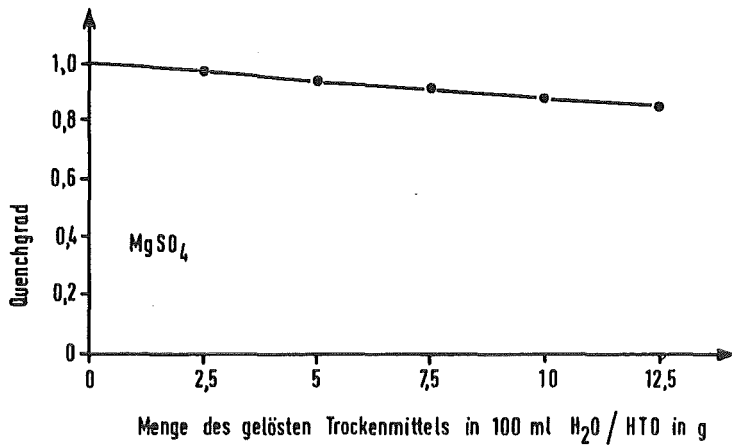


Abb. 5: Quencheffekt von Magnesiumsulfat

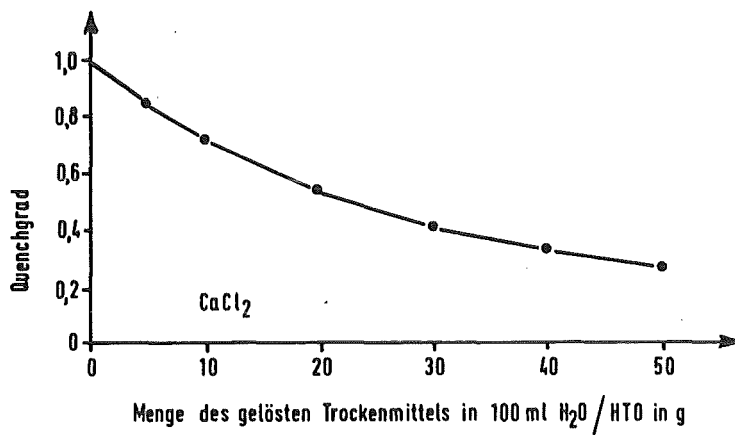


Abb. 6: Quencheffekt von Calciumchlorid

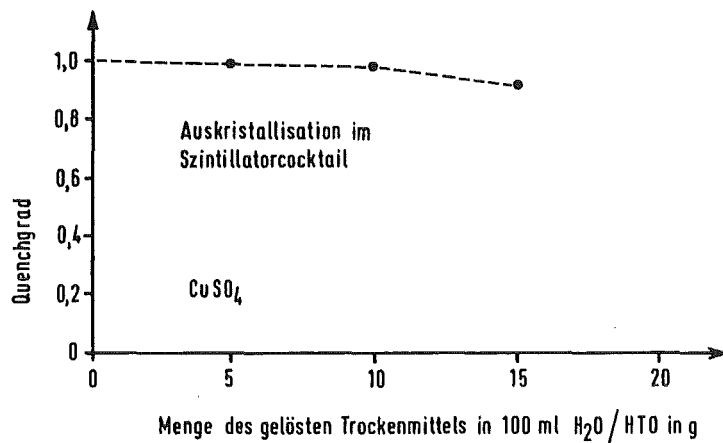


Abb. 7: Quencheffekt von Kupfersulfat

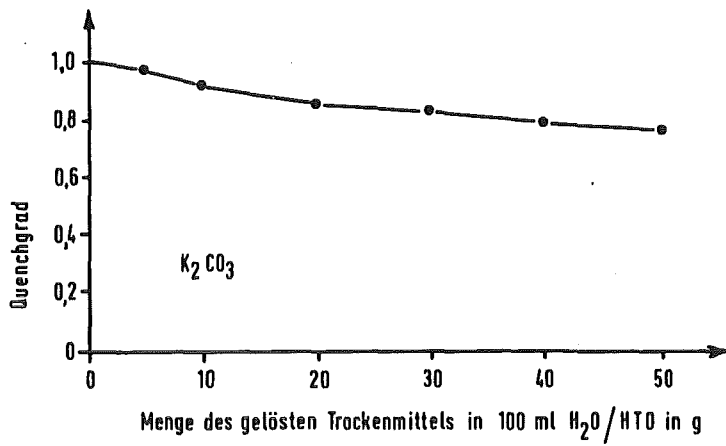


Abb. 8: Quencheffekt von Kaliumcarbonat

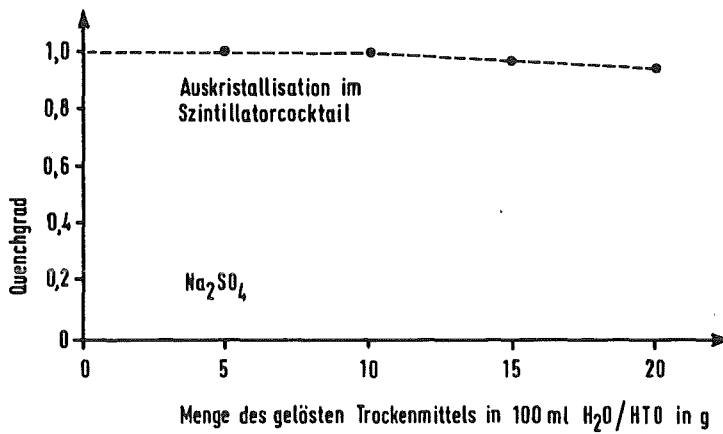


Abb. 9: Quencheffekt von Natriumsulfat

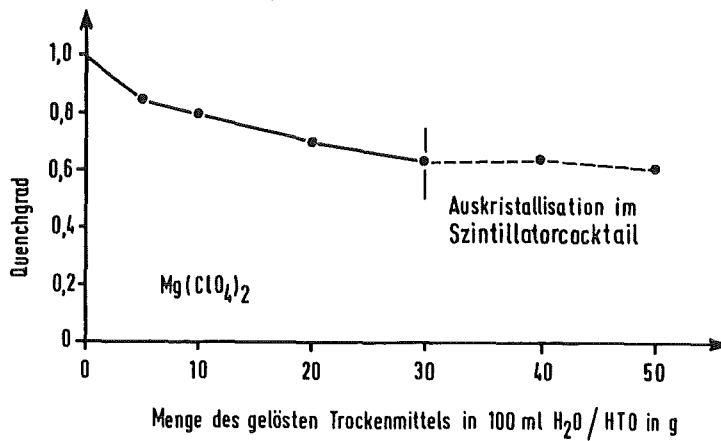


Abb. 10: Quencheffekt von Magnesiumperchlorat

3.5.2 Quencheffekte von in Wasser schwer oder unlöslichen Trockenmitteln (Molekularsiebe und Kieselgel)

Die pulverförmigen Molekularsiebe sind für das beabsichtigte Meßverfahren nicht geeignet, da ihre Handhabung schwierig ist. Die Be- und Entladung einer Filterpatrone wird durch Staubbildung und Adsorption an den Gefäßwänden erschwert. Eine rasche Einfüllung in das Wasser ist nicht möglich, da das Pulver an der Oberfläche schwimmt; ebenso ist die Trennung des Pulver-Wasser-Gemisches umständlich.

Der Quencheffekt wurde daher bei allen stäbchen- und perlförmigen Molekularsieben und bei Kieselgel gemessen. Zur Bestimmung des Quencheffektes wurde 100 g Trockenmittel zu 200 ml tritiiertem Wasser mit bekannter ^3HHO -Aktivitätskonzentration gegeben und ca. 10 bis 15 Stunden mit einem Magnetrührer durchmischt. Danach wurde eine Teilmenge des Wassers entnommen, 10 Minuten bei 3000 U/min zentrifugiert, filtriert und anschließend 1 ml gemessen. Der Quenchgrad Q wurde wie folgt berechnet:

$$Q = \frac{I_1}{I}$$

Hierin bedeuten:

I_1 = Impulsrate von einem Milliliter der Mischung
I = Impulsrate von einem Milliliter $^3\text{HHO}/\text{H}_2\text{O}$

Bei Kieselgel wurde ein geringer Quencheffekt gemessen, der zwischen 0,9 und 1 schwankte. Verursacht wird er durch einen Farbstoff, der sich aus den im Wasser platzenden Kieselgelkörnern löst. Das benutzte Kieselgel enthält keinen Feuchtigkeitsindikator.

Die Quencheffekte der Molekularsiebe lagen zwischen 0,4 und 1. Verursacht wurde der Effekt jedoch nicht durch lösliche Bestandteile, sondern durch einen durch das lange Rühren bedingten feinem schlammförmigen Abrieb, der sich nicht immer abtrennen ließ. Dieser Effekt vermeidet man einfach dadurch, in dem man das Rühren unterläßt und das Mengenverhältnis Wasser : Trockenmittel auf 1,6 erhöht. Gibt man die stäbchenförmigen Trockenmittel zu tritiiertem Wasser und läßt das Gemisch einige Stunden stehen, so setzt sich die dabei entstandene geringe Menge an feinem Schlamm ab, und an der Wasseroberfläche kann eine saubere Probe entnommen werden. Die ^3H -Messung ist nicht mehr durch Quencheffekte gestört. Die Reinigung erreicht man auch durch die allerdings apparativ aufwendigere Destillation.

3.6 Kinetik des Isotopenaustausches

Nach der Zugabe des kontaminierten Trockenmittels zum Wasser soll ein rascher Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$ stattfinden.

Zur Messung des Isotopenaustausches wurden je 20 g regeneriertes Trockenmittel in einen Exsikkator gegeben, in dem sich ein Schälchen mit 1 ml einer Tritiumlösung mit einer Aktivitätskonzentration von $3 \text{ kBq} \cdot \text{ml}^{-1}$ befand. Nach 1 bis 2 Tagen hatte das Trockenmittel das tritiumhaltige Wasser vollständig adsorbiert. Das kontaminierte Trockenmittel wurde

dann zu 250 ml destilliertem Wasser bei $t = 25 \pm 2$ °C gegeben. Während dem Rühren mit einem Magnetrührer wurden an der Wasseroberfläche in einminütigen Abständen je 3 ml abpipettiert. Die 3-ml-Proben wurden filtriert und 1 ml davon mit einem Szintillatorcocktail auf Dioxanbasis im Spektrometer gemessen. Die Zunahme der Aktivitätskonzentration als Funktion der Zeit zeigen die Abbn. 11 bis 23. Die Zeitabhängigkeit des Austauschgrads F läßt sich auch durch folgende Gleichung darstellen [21]:

$$\ln (1-F) = a \cdot t \quad (1)$$

mit $F = \frac{A(t)}{A_{\max}}$

Hierin bedeuten:

- a = Konstante
- t = Zeit
- $A(t)$ = ^3H -Aktivitätskonzentration im Wasser zur Zeit t
- A_{\max} = Maximale ^3H -Aktivitätskonzentration im Wasser nach vollständigem Isotopenaustausch.

Der Verlauf der in den Abbn. 11 bis 25 wiedergegebenen Meßwerte der ^3H -Konzentration im Wasser als Funktion der Zeit bestätigt die Anwendbarkeit der oben angegebenen allgemeinen Formel für den homogenen Isotopenaustausch. Auch bei veränderten Mengenverhältnissen von Wasser und Trockenmittel dürfte der Austauschprozess nach ca. der gleichen Zeit abgeschlossen sein.

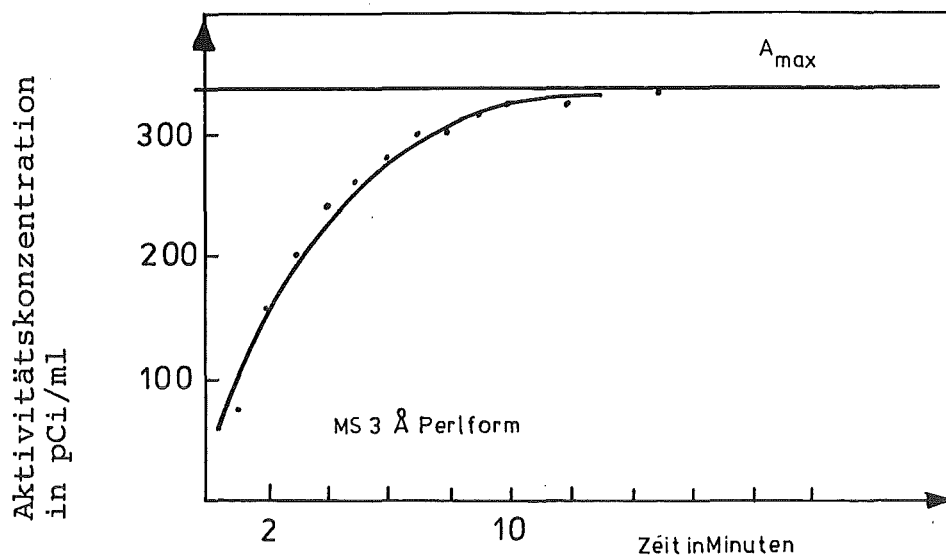


Abb. 11: Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$
Molekularsieb 3 Å Perlform

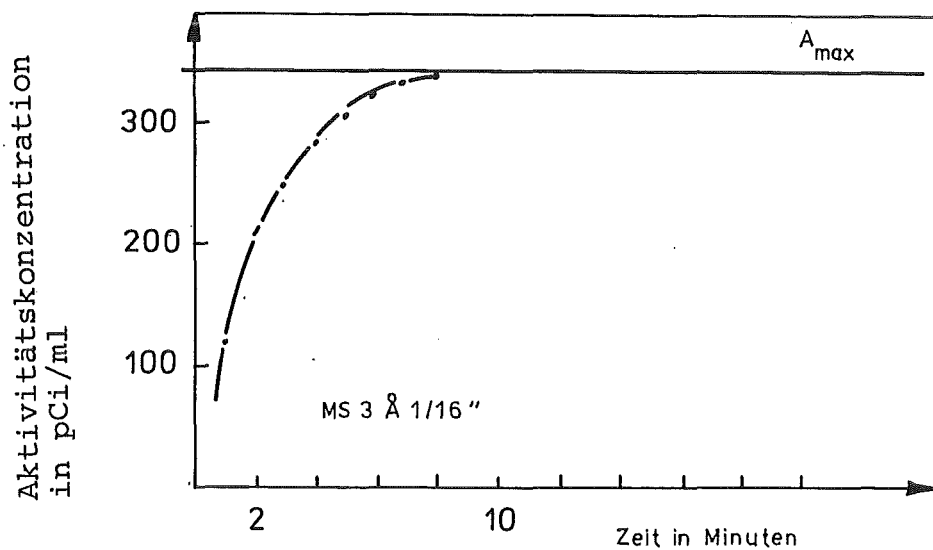


Abb. 12: Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$
Molekularsieb 3 Å Stäbchenform

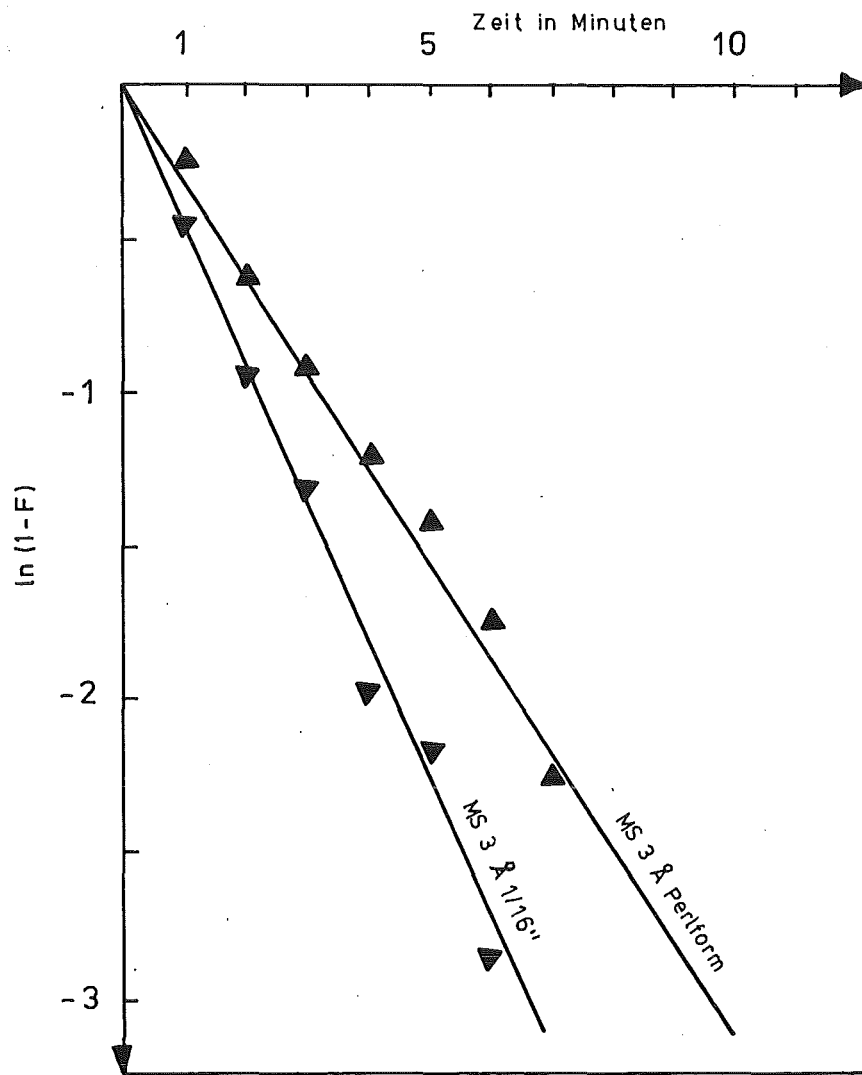


Abb. 13: Zeitabhängigkeit des Austauschgrads F

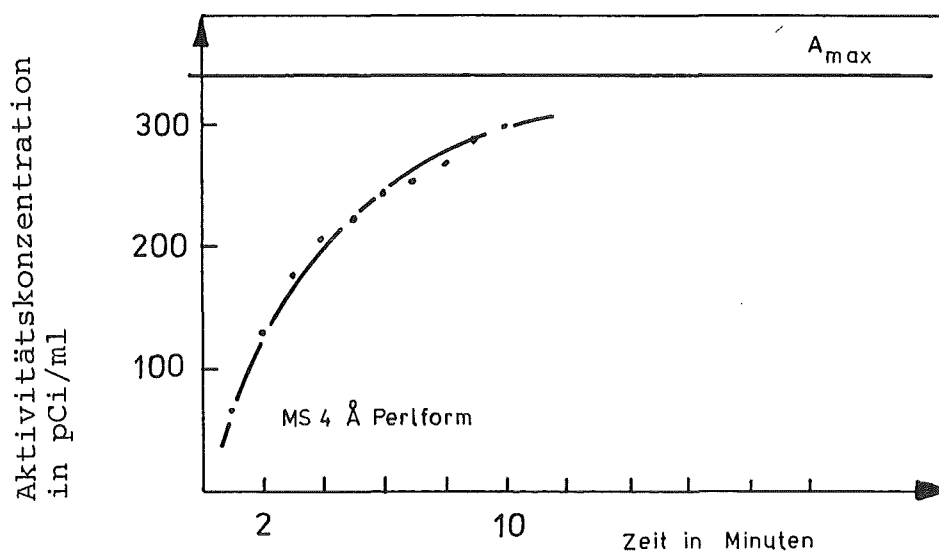


Abb. 14: Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$
Molekularsieb 4 Å Perlform

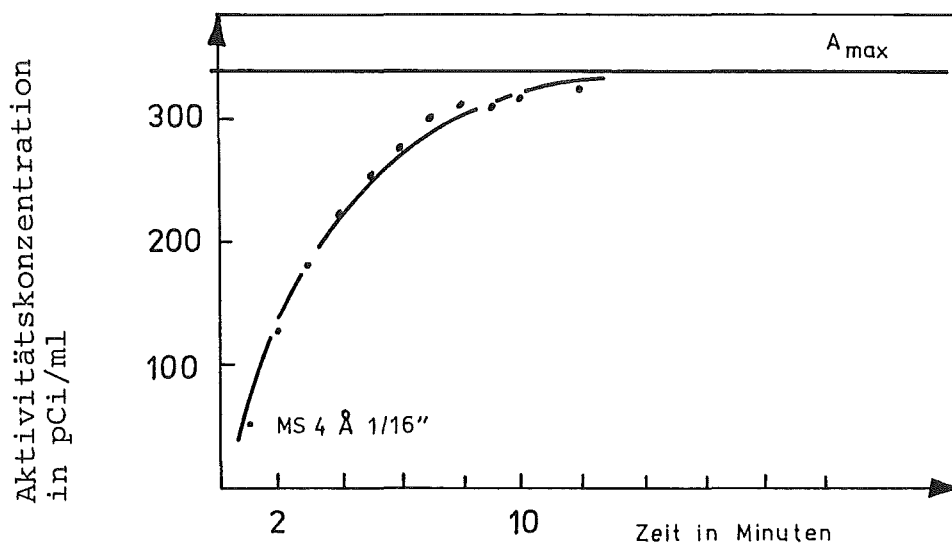


Abb. 15: Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$
Molekularsieb 4 Å Stäbchenform

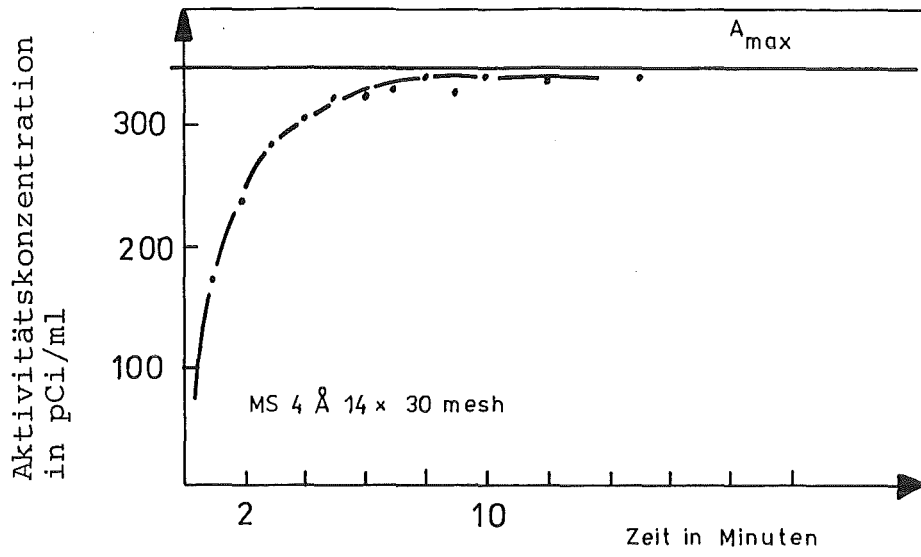


Abb. 16: Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$
Molekularsieb 4 Å 14x30 mesh

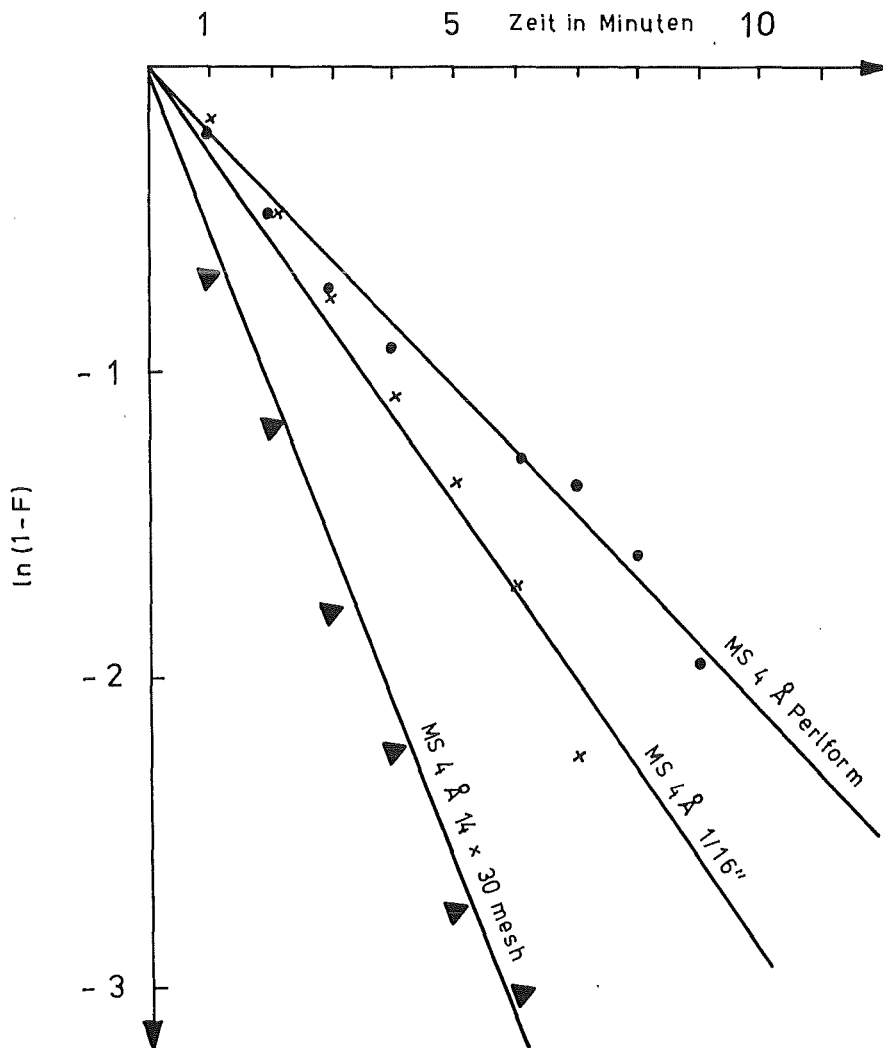


Abb. 17: Zeitabhängigkeit des Austauschgrads F

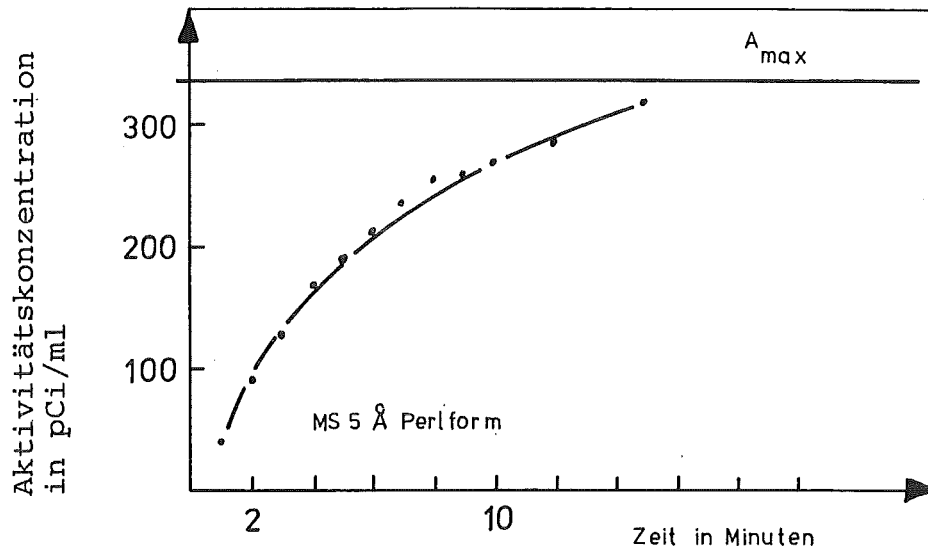


Abb. 18: Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$
Molekularsieb 5 Å

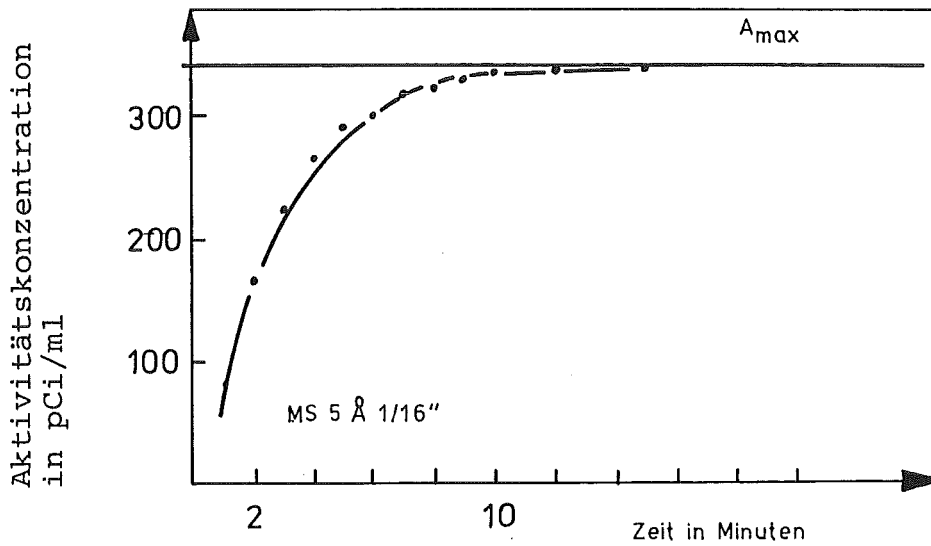


Abb. 19: Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$
Molekularsieb Stäbchenform

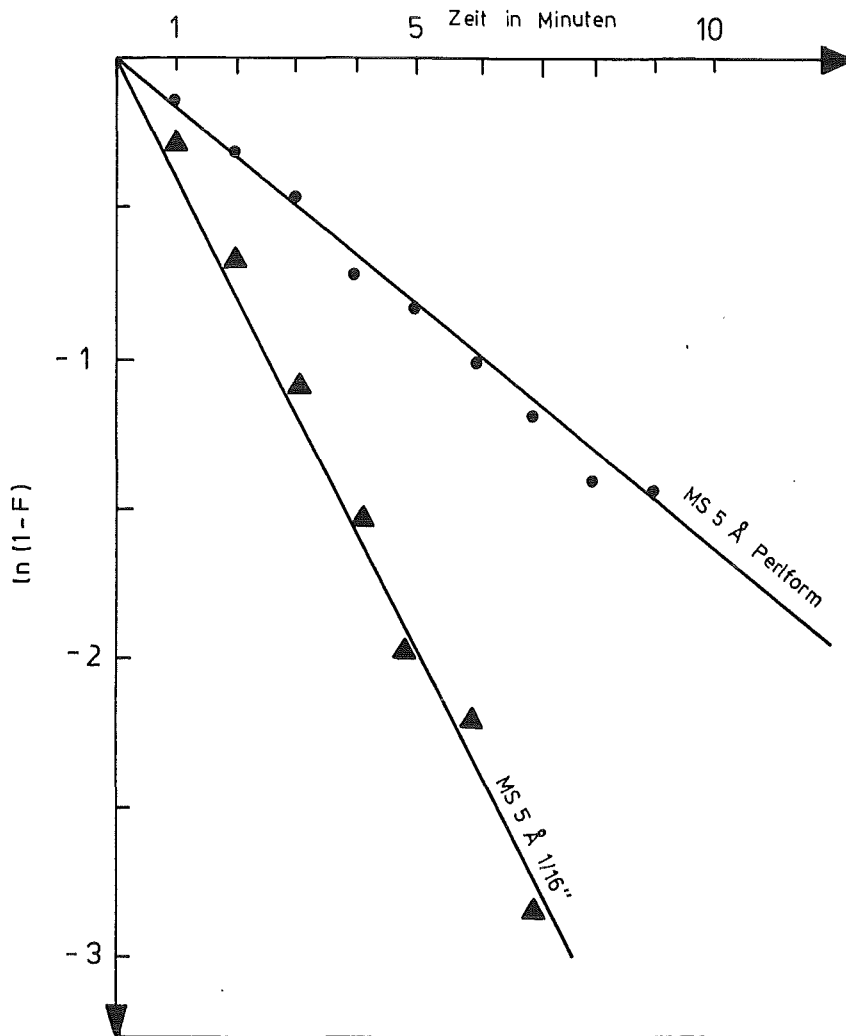


Abb. 20: Zeitabhängigkeit des Austauschgrads F

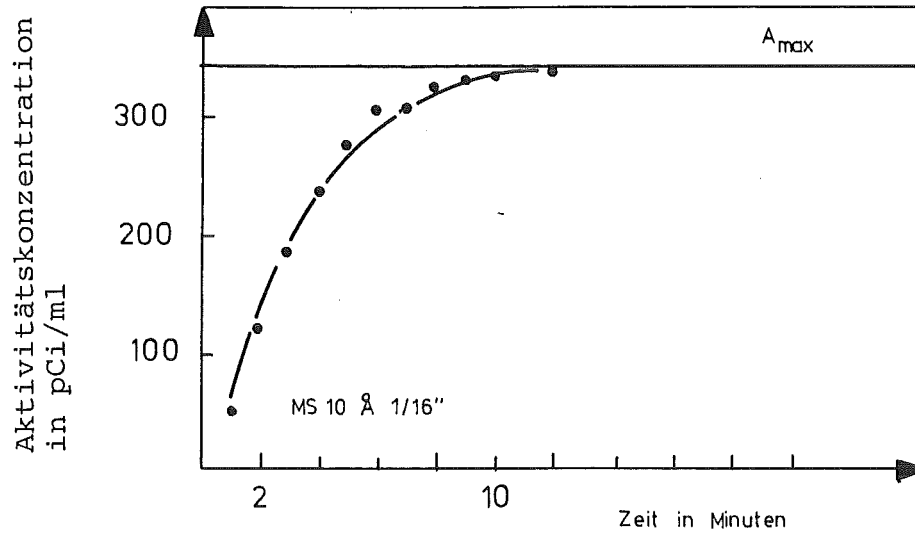


Abb. 21: Isotopenaustausch $^3\text{H}/\text{H}$
Molekularsieb 10 Å Stäbchenform

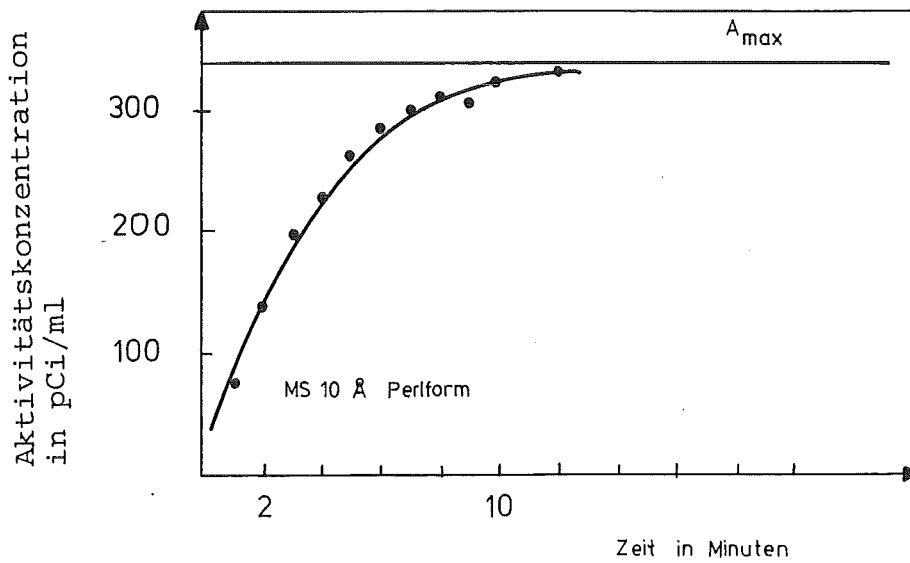


Abb. 22: Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$
Molekularsieb 10 Å Perlform

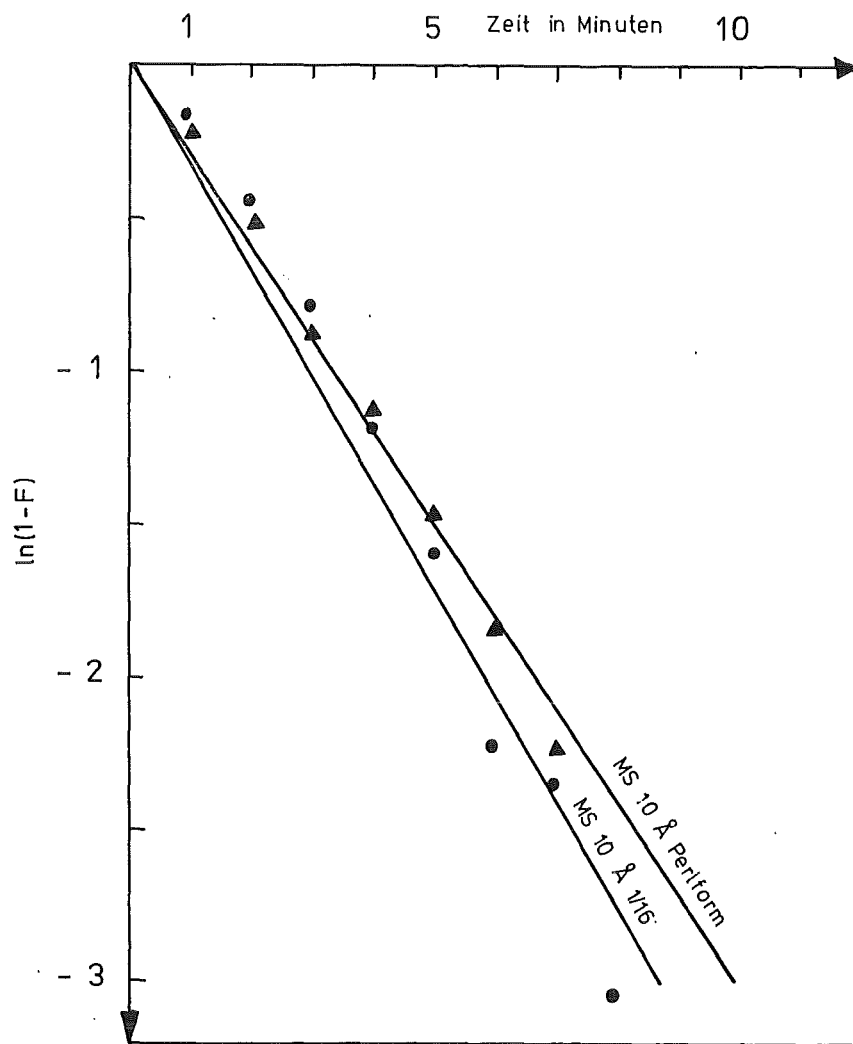


Abb. 23: Zeitabhängigkeit des Austauschgrads F

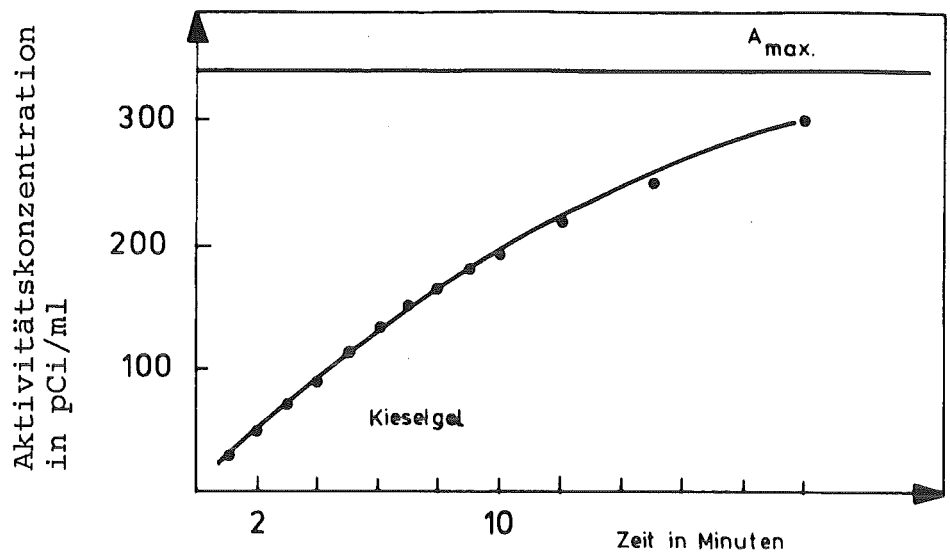


Abb. 24: Isotopenaustausch $^3\text{H}/^1\text{H}$ Kieselgel

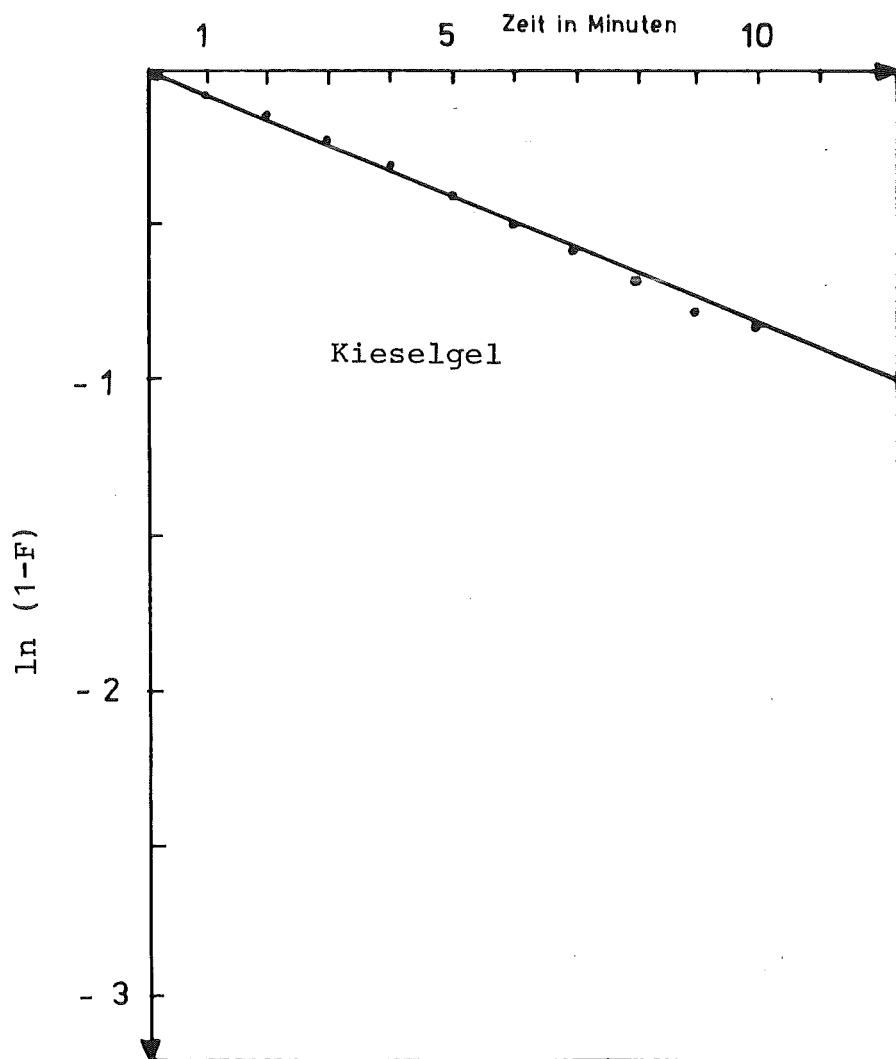


Abb. 25: Zeitabhängigkeit des Austauschgrads F

4. Adsorption von Luftfeuchte am Molekularsieb 10 \AA , $1/16$ "-Stäbchen und an Kieselgel in Abhängigkeit von der Temperatur, der relativen Luftfeuchte und dem Volumenstrom

4.1 Versuchsaufbau

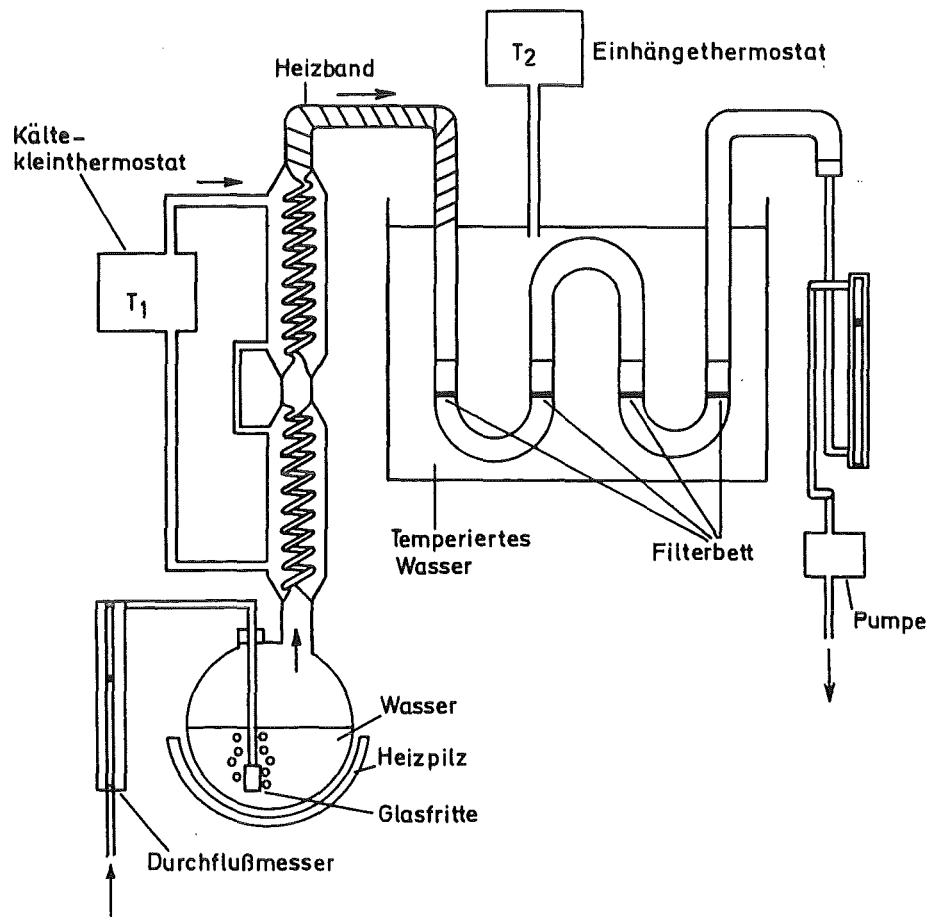


Abb. 26: Versuchsanordnung

Der Thermostat stellt die Lufttemperatur T_1 mit einer relativen Luftfeuchte von $\phi_1 = 100\%$ ein. Die Strecke vom Kühler zum Wasserbad wird zur Vermeidung von Kondensation beheizt. Der Einhängethermostat mit Umwälzpumpe stellt die Wasserbadtemperatur bzw. Lufttemperatur T_2 , mit $T_2 > T_1$ ein. Die Luft wird im Wasserbad durch 10 Filterelemente geleitet, die je ca. 9 bis 10 g regeneriertes Trockenmittel enthalten. Durch ein zu wählendes Temperaturverhältnis T_1/T_2 wird die gewünschte relative Luftfeuchte ϕ_2 in % bei der Lufttemperatur T_2 eingestellt:

$$p(T_2) = \frac{\phi_2 \cdot p_s(T_2)}{100}$$

$$p(T_2) = p_s(T_1)$$

Hierin bedeuten:

$p(T)$ = Wasserdampfpartialdruck in Torr bei der Lufttemperatur T
 $p_s(T)$ = Sättigungswasserdampfpartialdruck in Torr bei der Temperatur T

Da ϕ_2 und T_2 vorgegeben werden, kann man $p_s(T_1)$ bestimmen und T_1 aus Dampfdrucktabellen oder mit Hilfe einer empirischen Formel berechnen:

$$p_s(T) = a \cdot 10^{\frac{b \cdot T}{c+T}} \quad \text{und}$$

$$T = \left[\frac{\frac{b}{\log\left(\frac{p_s(T)}{a}\right)} - 1}{a} \right]^{-1} \cdot c$$

mit

| | | |
|-------|---------|------------------|
| $a =$ | 4,57429 | $p_s(T)$ in Torr |
| $b =$ | 7,45837 | T in °C |
| $c =$ | 235,588 | |

Die Verteilung der adsorbierten Wassermenge auf die Filterbetten wurde durch Gewichtsbestimmung ermittelt. Eine Beladung mit 0,02 g Wasser pro Filterbett als Folge des Kontakts des Trockenmittels mit der Umgebungsluft während der Handhabung wurde berücksichtigt. Der Abscheidegrad A_i des i -ten Filterbettes wird in Abhängigkeit von der Filterbettiefe aufgetragen:

$$A_i = \frac{G_i}{\sum_{i=1}^{10} G_i} \cdot 100 \%$$

Hierin bedeuten:

G_i = Wassermenge im i-ten Filterbett in Gramm

$G_{H_2O} = \sum_{i=1}^{10} G_i$ = Gesamte adsorbierte Wassermenge in Gramm

Die Zeitdauer t eines Experimentes wurde so gewählt, das in etwa die gleiche Gesamtmenge von ca. 8 ± 1 g adsorbiert wurde:

$$t \approx \frac{8 \cdot 100}{\dot{V} \cdot \phi_2 \cdot F_{\max}}$$

Hierin bedeuten:

\dot{V} = Volumenstrom der Luft

ϕ_2 = Relative Luftfeuchtigkeit bei der Temperatur T_2

F_{\max} = Maximale absolute Luftfeuchtigkeit bei der Temperatur T_2

Die vorgegebene und eingestellte relative Luftfeuchtigkeit ϕ_2 wurde nach jedem Versuch rechnerisch kontrolliert:

$$\text{rel. Lf.} = \phi_2 = \frac{G_{H_2O}}{V \cdot F_{\max}} \cdot 100 \%$$

Hierin bedeutet:

V = Durchgeleitetes Volumen

Die maximale absolute Luftfeuchte F_{\max} in Abhängigkeit von der absoluten Lufttemperatur kann der Literatur entnommen werden, oder wenn keine Daten vorliegen, nach folgender empirischer Formel berechnet werden:

$$F_{\max} = \frac{\exp[K \cdot \ln T + \sum_{i=0}^{i=3} B_i \cdot T^{i-1}]}{T} \cdot B_4 \quad \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

| | | | |
|-----|----------------|---|------------------------------|
| mit | K | = | -4,7406885 |
| | B ₀ | = | -6,8982434 · 10 ³ |
| | B ₁ | = | 5,449108 · 10 ¹ |
| | B ₂ | = | -5,797662 · 10 ⁻³ |
| | B ₃ | = | 6,2223854 · 10 ⁻⁶ |
| | B ₄ | = | 2,892546 · 10 ² |
| | i | = | Index von B |

4.2 Der Einfluß der Temperatur

Unter folgenden Bedingungen wurde die Temperatur am Adsorber variiert:

$$\begin{aligned}\dot{V} &= 1 \text{ l/min} \\ \phi_2 &= \text{ca. } 70 \% \\ T_2 &= 30 \text{ }^\circ\text{C}, 40 \text{ }^\circ\text{C}, 50 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{s. Abbn. 27-32}).\end{aligned}$$

Die Adsorptionskapazität des Molekularsiebes nimmt im betrachteten Temperaturbereich unwesentlich mit zunehmender Temperatur ab. Die Adsorptionskapazität von Kieselgel nimmt mit steigender Temperatur stärker ab.

Die Adsorption von H₂O am Kieselgel nimmt mit der Bettiefe exponentiell ab. Bei der Adsorption am Molekularsieb wird die volle maximale Kapazität ausgenutzt und das adsorbierte Wasser bewegt sich als Front durch das Filterbett.

4.3 Der Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit

Unter folgenden Bedingungen wurde die relative Luftfeuchtigkeit ϕ_2 am Adsorber variiert:

$$\begin{aligned}\dot{V} &= 1 \text{ l/min} \\ T_2 &= 50 \text{ }^\circ\text{C} \\ \phi_2 &= \text{ca. } 30 \%, 50 \%, 70 \%, 90 \% \quad (\text{s. Abbn. 33-40}).\end{aligned}$$

Die Adsorptionskapazität der Molekularsiebe ist bei konstanter Temperatur weitgehend unabhängig von der relativen Luftfeuchte. Bei Kieselgel nimmt die Kapazität mit sinkender Luftfeuchte $\phi_2 < 40 \%$ stark ab.

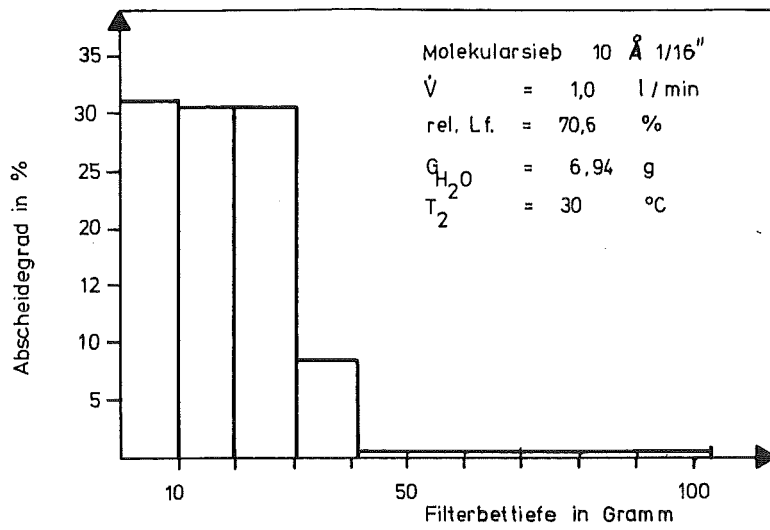


Abb. 27: Adsorptionsprofil bei 30 °C

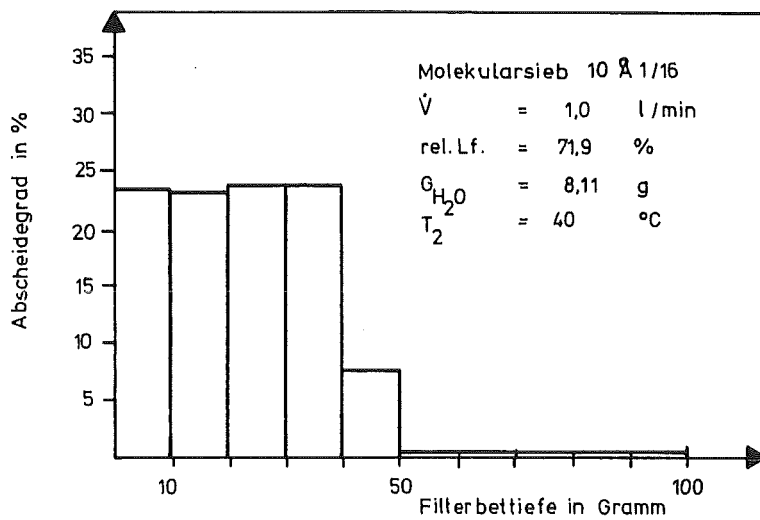


Abb. 28: Adsorptionsprofil bei 40 °C

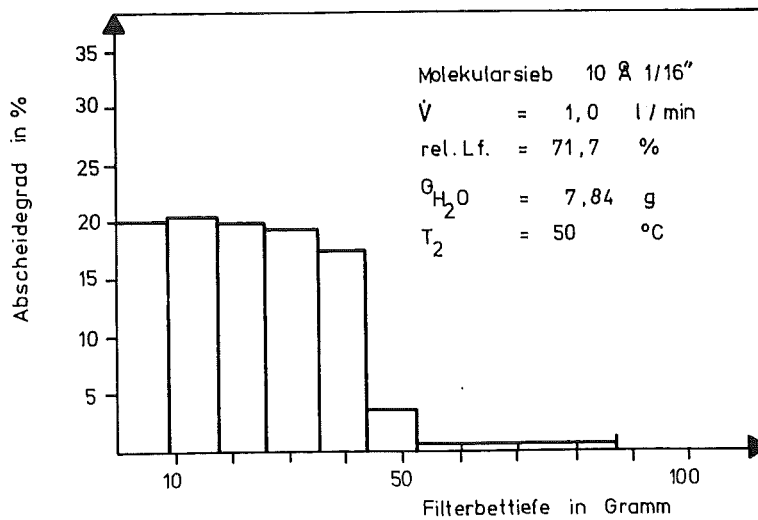


Abb. 29: Adsorptionsprofil bei 50 °C

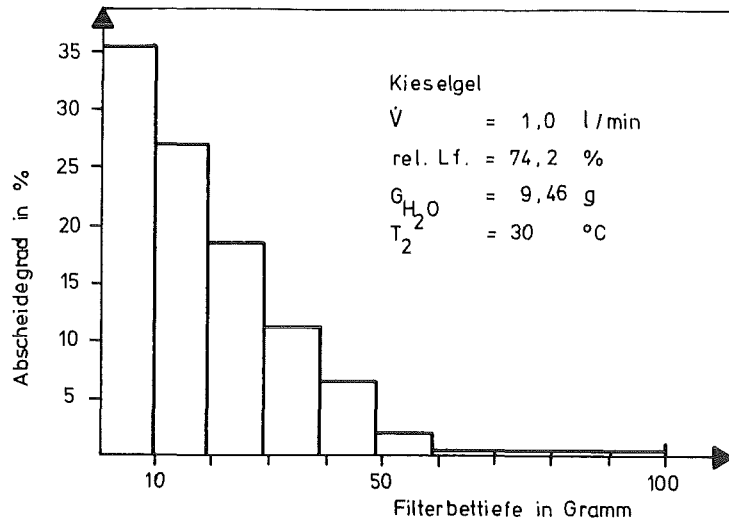


Abb. 30: Adsorptionsprofil bei 30 °C

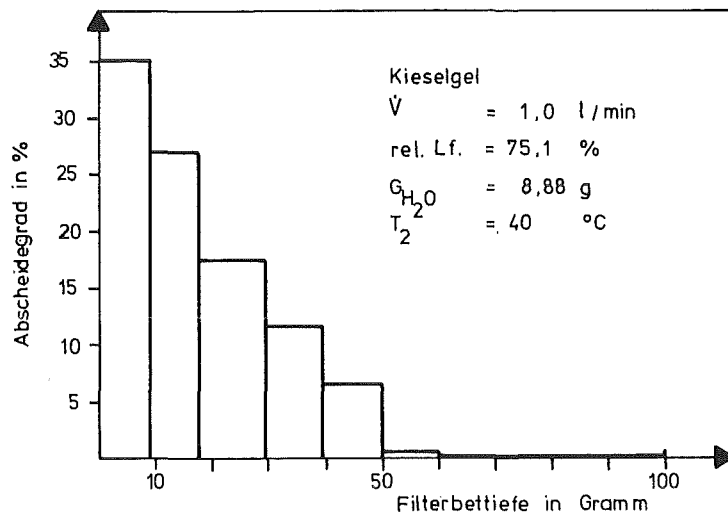


Abb. 31: Adsorptionsprofil bei 40 °C

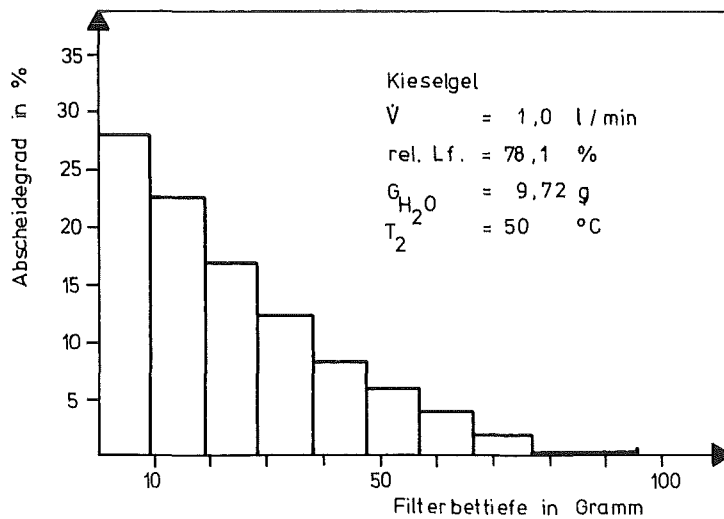


Abb. 32: Adsorptionsprofil bei 50 °C

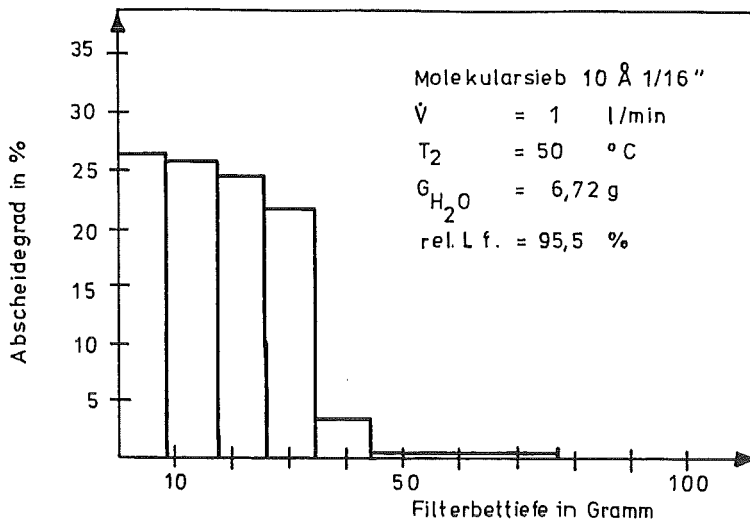


Abb. 36: Adsorptionsprofil bei $\phi \approx 90$ %

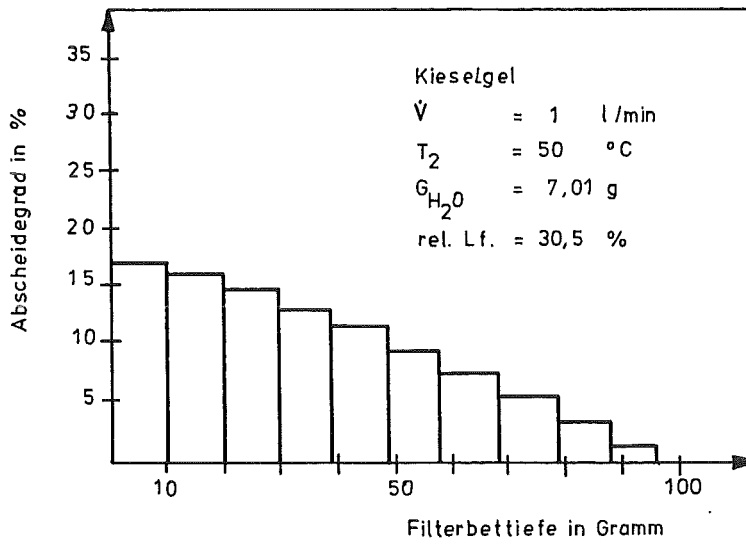


Abb. 37: Adsorptionsprofil bei $\phi \approx 30$ %

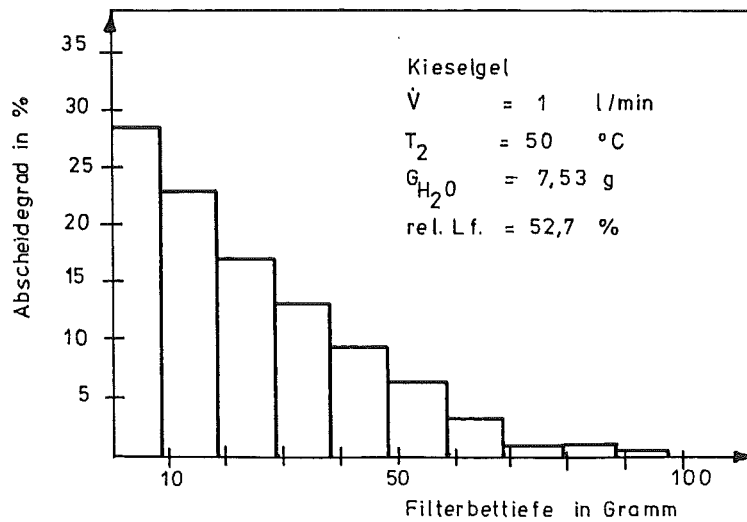


Abb. 38: Adsorptionsprofil bei $\phi \approx 50$ %

Abscheidegrad in %

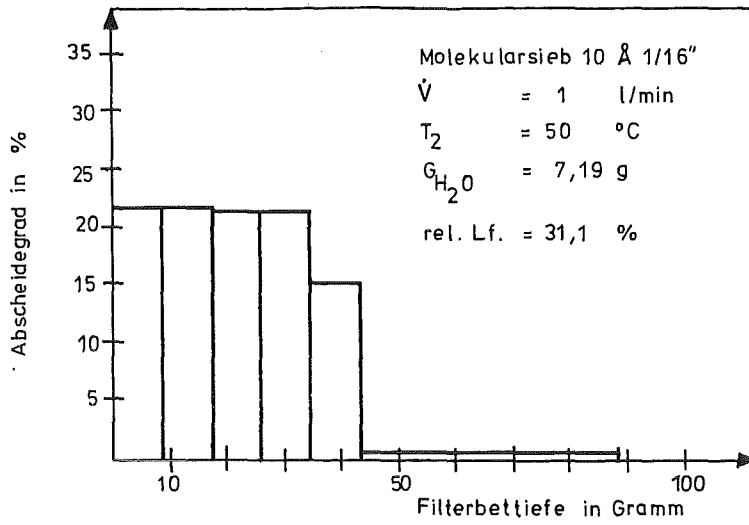


Abb. 33: Adsorptionsprofil bei $\phi \approx 30 \%$

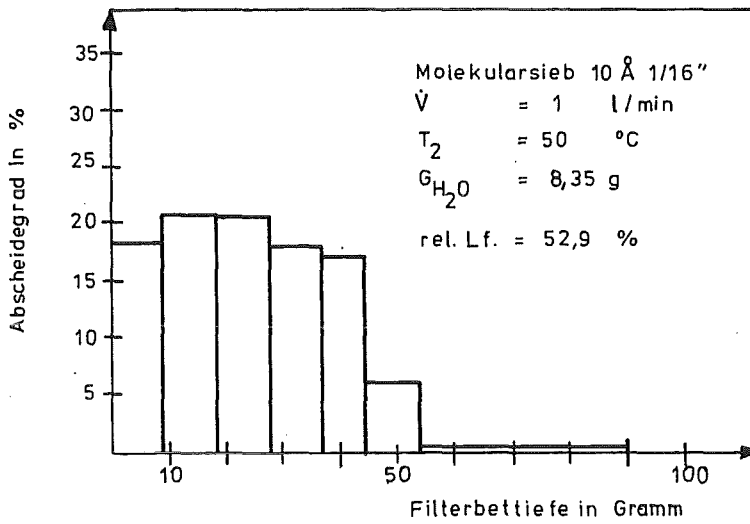


Abb. 34: Adsorptionsprofil bei $\phi \approx 50 \%$

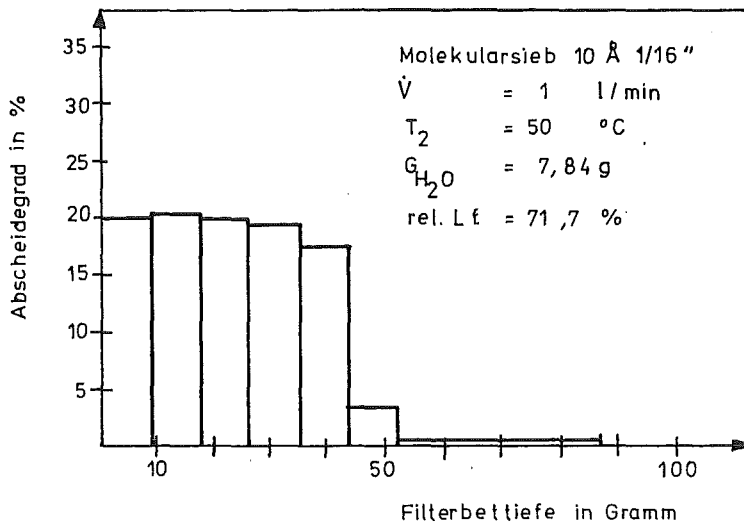


Abb. 35: Adsorptionsprofil bei $\phi \approx 70 \%$

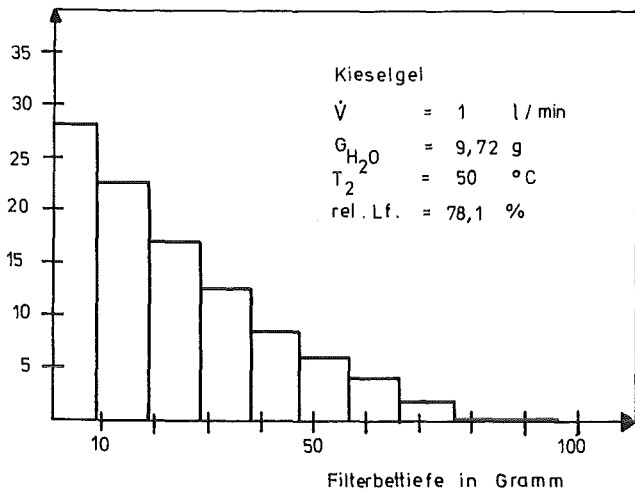


Abb. 39: Adsorptionsprofil bei $\phi \approx 70 \%$

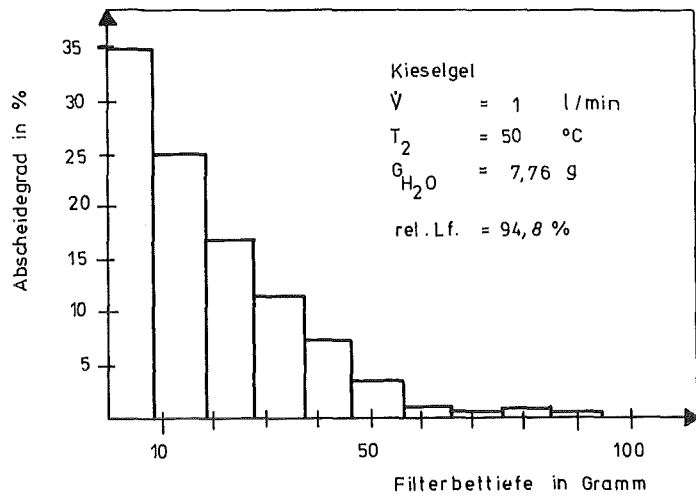


Abb. 40: Adsorptionsprofil bei $\phi \approx 90 \%$

4.4 Der Einfluß des Volumenstroms

Unter folgenden Bedingungen wurde der Volumenstrom variiert:

$$\begin{aligned} T_2 &= 50 \text{ °C} \\ \phi_2 &= \text{ca. } 30 \text{ \%} \\ \dot{V} &= 0,5 \text{ l/min, } 1 \text{ l/min, } 1,5 \text{ l/min, } \\ & 2 \text{ l/min (s. Abbn. 41-48)}. \end{aligned}$$

Das Adsorptionsprofil des Molekularsiebes ist unabhängig vom Volumenstrom innerhalb des gemessenen Intervalles. Bei Kieselgel wirkt sich die Erhöhung des Volumenstroms durch einen stärkeren Durchbruch des Wassers auf die nachfolgenden Filterelemente aus.

4.5 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die Adsorptionskapazität und Trocknungsintensität von Kieselgel ist stark von Schwankungen der Temperatur, der relativen Luftfeuchte und dem Volumenstrom der Luft abhängig.

Für einen Luftfeuchtesammler eignen sich die stäbchenförmigen Molekularsiebe der Fa. Union Carbide am besten, da die Trocknungskapazität im interessierenden Temperaturbereich $T < 50 \text{ °C}$ weitgehend konstant etwa 20 % beträgt und der Restwassergehalt der getrockneten Luft minimal ist. Der Quencheffekt im Meßgut ist vernachlässigbar, und die Halbwertszeit des Isotopenaustausches liegt unter 5 Minuten. Die Stäbchenform ermöglicht eine gute Handhabung und wegen der hohen Schüttdichte von ca. $75 \text{ g} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ und der großen inneren Oberfläche von ca. $800\text{-}1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eignet sich diese Form der Molekularsiebe zur Lufttrocknung in kleindimensionierten Trockenmittelpatronen am besten.

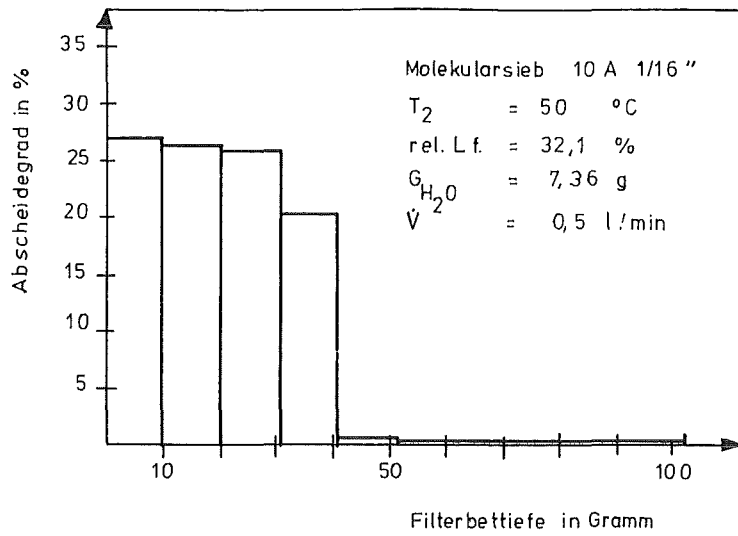


Abb. 41: Adsorptionsprofil bei $0,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

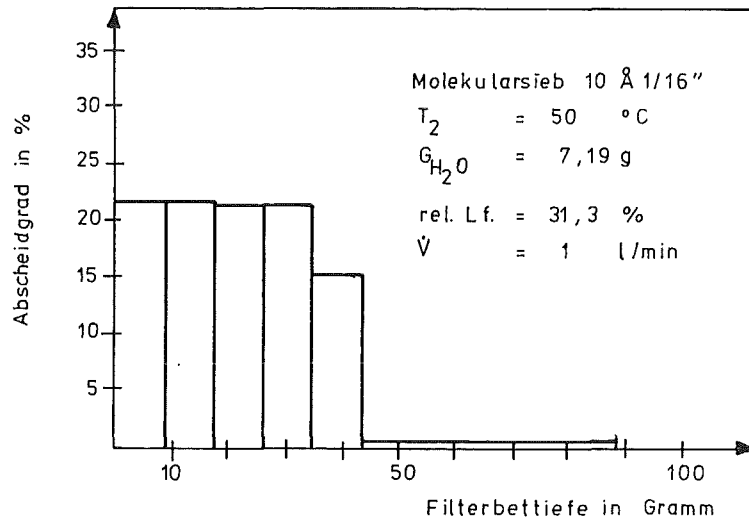


Abb. 42: Adsorptionsprofil bei $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

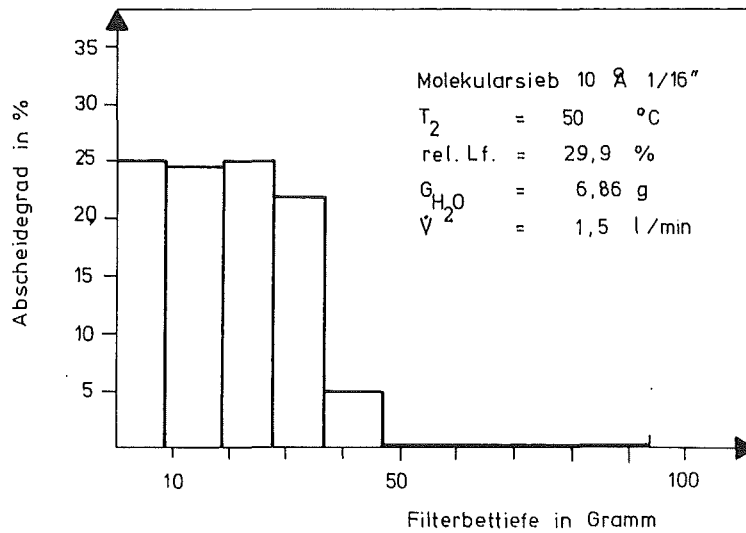


Abb. 43: Adsorptionsprofil bei $1,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

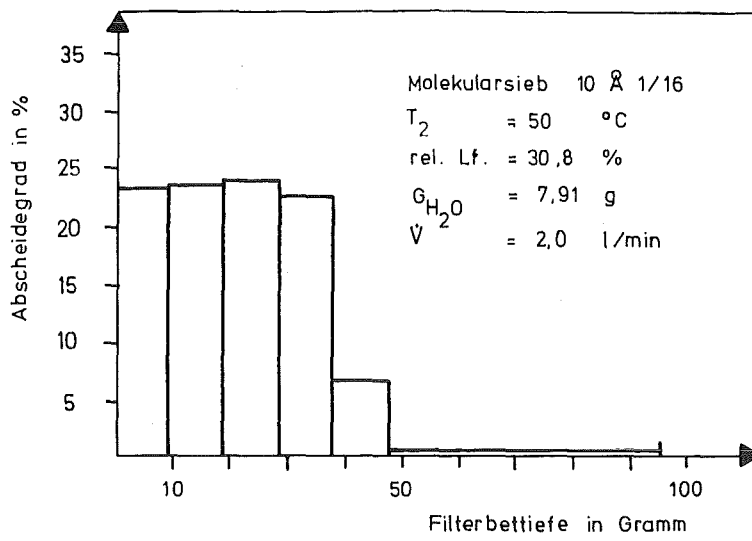


Abb. 44: Adsorptionsprofil bei $2 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

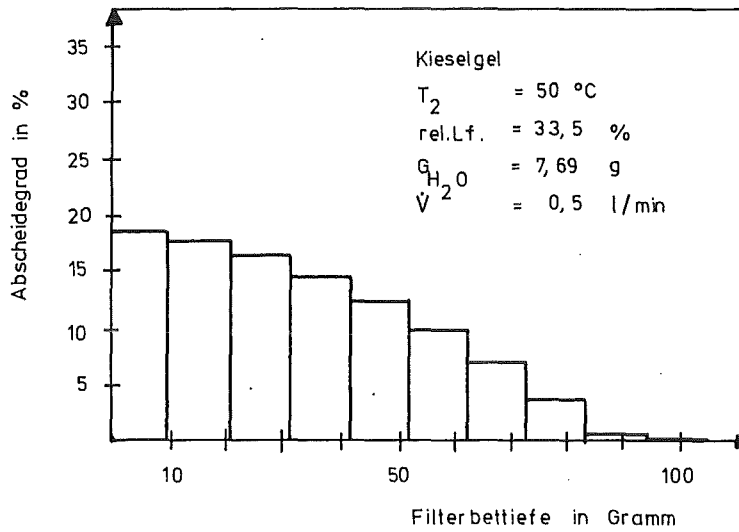


Abb. 45: Adsorptionsprofil bei $0,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

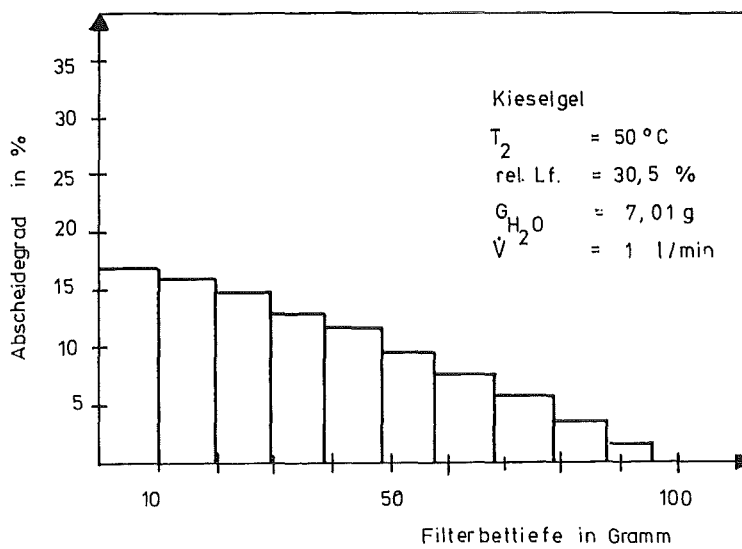


Abb. 46: Adsorptionsprofil bei $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

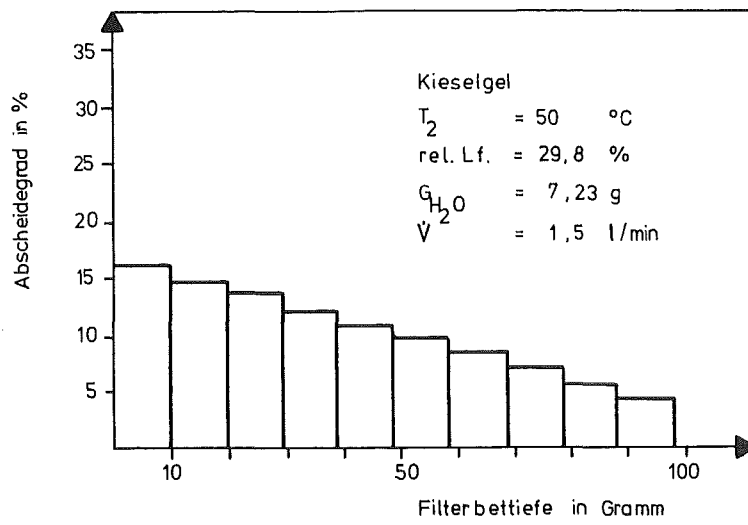


Abb. 47: Adsorptionsprofil bei $1,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

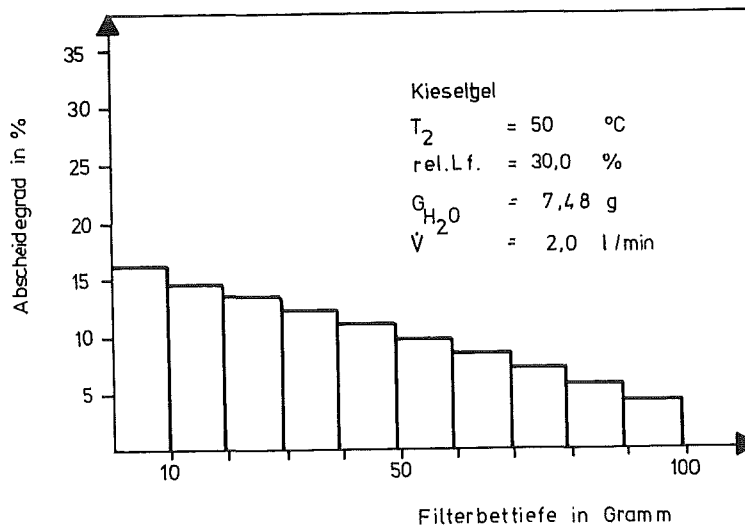


Abb. 48: Adsorptionsprofil bei $2 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

5. Konzept einer Sammelstelle zur Messung der wassergebundenen Tritiumaktivität in der Fortluft kerntechnischer Anlagen

5.1 Aufbau des Sammlers

Zur Herstellung einer repräsentativen Sammelprobe wird aus der Kaminfortluft ein konstanter Teilstrom entnommen und über ein Aerosolfilter, das Trockenmittel, einen Durchflußmesser und über eine Pumpe geleitet. Die Luftfeuchte wird im Trockenmittel praktisch vollständig adsorbiert. Nach der Sammlung wird das Trockenmittel zu tritiumfreiem Wasser gegeben und nach der Austauschzeit die Tritiumaktivitätskonzentration des Wassers mit Hilfe der Flüssigszintillationsmeßtechnik gemessen. Als Trockenmittel sind die stäbchenförmigen Molekularsiebe von "Union Carbide" mit den Porendurchmessern 3 Å, 4 Å, 5 Å, 8 Å oder 10 Å geeignet.

Koadsorptionsprobleme lassen sich durch die Wahl einer Molekularsiebtype mit einem kleinen kritischen Porendurchmesser lösen. So unterdrückt der Typ 3 Å die Adsorption größerer Moleküle an der inneren Oberfläche und ist zur selektiven Wasseradsorption besonders geeignet (s. Tabn. 7 und 8). Ein weiterer Faktor, der die Koadsorption unterdrückt, ist die hohe spezifische Adsorptionskraft der Molekularsiebe für Wasser.

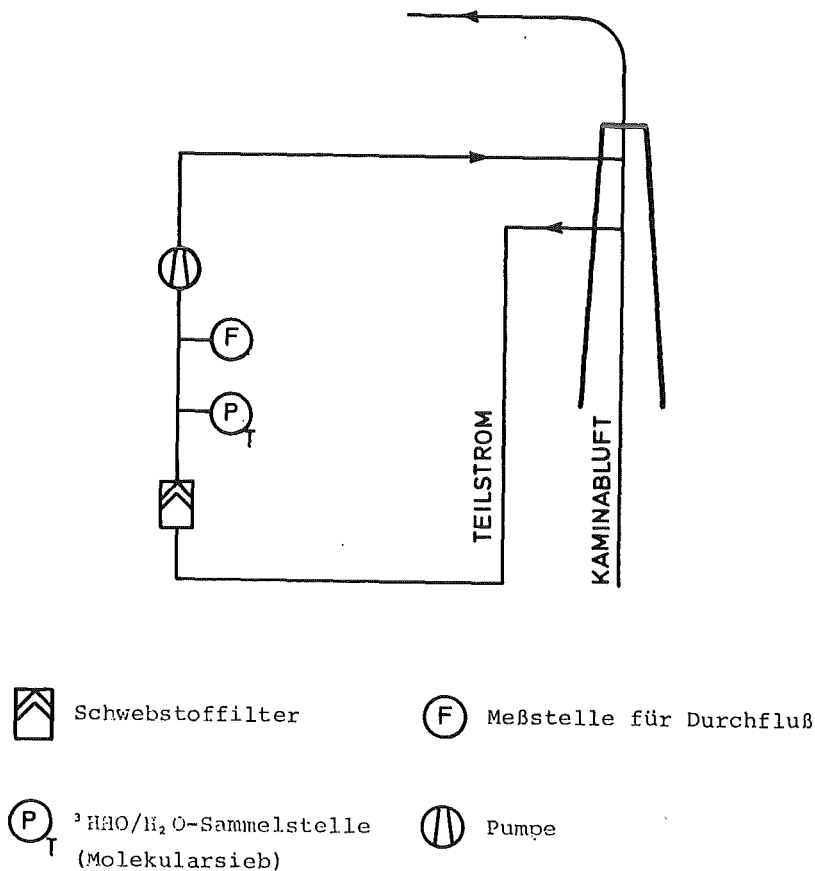


Abb. 49: Schema der Sammelstelle für wassergebundenen Tritium

| Grund-Type | Nominaler Porendurchmesser in Angström | Lieferformen | Schüttdichte kg/dm ³ | Max. Adsorptionswärme (kcal/kg H ₂ O) | Gleichgewichts-H ₂ O-Kapazität (Gew.-%)* | Adsorbierte Moleküle** |
|-----------------|--|----------------|---------------------------------|--|---|--|
| 3A | 3 | Pulver | 0,48 | 1000 | 23 | Moleküle mit einem effektiven Durchmesser < 3 Å inkl. H ₂ O und NH ₃ |
| | | 1/16"-Stäbchen | 0,75 | | 20 | |
| | | 1/8"-Stäbchen | 0,75 | | 20 | |
| 4A | 4 | Pulver | 0,48 | 1000 | 28,5 | Moleküle mit einem effektiven Durchmesser < 4 Å inkl. Äthanol, H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ und C ₃ H ₈ |
| | | 1/16"-Stäbchen | 0,72 | | 22 | |
| | | 1/8"-Stäbchen | 0,72 | | 22 | |
| | | 8 x 12 Kugeln | 0,72 | | 22 | |
| | | 4 x 8 Kugeln | 0,72 | | 22 | |
| 14 x 30 Körnung | 0,705 | 22 | | | | |
| 5A | 5 | Pulver | 0,48 | 1000 | 28 | Moleküle mit einem effektiven Durchmesser < 5 Å inkl. n-C ₄ H ₉ OH** n-C ₄ H ₁₀ ** C ₃ H ₈ -C ₂ H ₄ R-12 |
| | | 1/16"-Stäbchen | 0,69 | | 21,5 | |
| | | 1/8"-Stäbchen | 0,69 | | 21,5 | |
| 10X | 8 | Pulver | 0,48 | 1000 | 36 | Iso-Paraffine und Olefine, C ₆ H ₆ Moleküle mit einem effektiven Durchmesser < 8 Å |
| | | 1/16"-Stäbchen | 0,575 | | 28 | |
| | | 1/8"-Stäbchen | 0,575 | | 28 | |
| 13X | 10 | Pulver | 0,48 | 1000 | 36 | Moleküle mit einem effektiven Durchmesser < 10 Å |
| | | 1/16"-Stäbchen | 0,64 | | 28,5 | |
| | | 1/8"-Stäbchen | 0,64 | | 28,5 | |

*kg H₂O/100 kg aktiviertes Adsorbens bei 17,5 Torr und 25 °C

**Jede Type adsorbiert die genannten Moleküle einschließlich jener der obenstehenden Type

Tab. 7: Grundtypen der "Union Carbide"-Molekularsiebe [20]

| Typ | Adsorbierbare Moleküle |
|-------------------|---|
| Molekularsieb 3A | He, Ne, Ar, CO, NH ₃ , H ₂ , O ₂ , N ₂ , H ₂ O |
| Molekularsieb 4A | Kr, Xe, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , CH ₃ OH, CH ₃ CN, CH ₃ Cl, CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ OH, CO ₂ , H ₂ S, SO ₂ , CS ₂ |
| Molekularsieb 5A | n-C ₄ H ₁₀ bis C ₁₈ H ₃₈ , B ₂ H ₆ , C ₂ H ₅ Cl, C ₂ H ₅ Br, CH ₂ Br ₂ , CHF ₂ Cl, CHF ₃ , (CH ₃) ₂ NH, CH ₃ J, CF ₄ , C ₂ F ₆ , Cyclopropan, Freon-12 |
| Molekularsieb 10X | SF ₆ , CHCl ₃ , CHBr ₃ , CHJ ₃ , i-C ₄ H ₁₀ bis i-C ₁₄ H ₃₀ , C ₆ H ₆ , Cyclohexan, Thiophen, Furan, Pyridin, Dioxan, Naphthalin, B ₁₀ H ₁₄ , (CH ₃) ₂ CO, C ₆ H ₅ CH ₃ , (CH ₃) ₃ N, (C ₂ H ₅) ₂ O, Freon-112 |
| Molekularsieb 13X | 1,3,5-Triäthylbenzol 1,2,3,4,5,6,7,8,13,14,15,16 Dekahydrochrysen |

Tab. 8: Einteilung der Molekularsiebe nach der Molekularsiebwirkung [22]

5.2 Dimensionierung einer ³H₂O/H₂O-Sammelstelle

5.2.1 Bypass-Volumenstrom

Eine für den routinemäßigen Einsatz handhabbare Trockenmittelmenge zur Luftfeuchtesammlung ist 150 g Molekularsieb. Es gilt:

$$K = \frac{G_{AD}}{G_{TRM}} \cdot 100 \% = 20 \%$$

Hierin bedeuten:

- K = Kapazität des Trockenmittels in %
 G_{AD} = Adsorbierte Wassermenge in Gramm
 G_{TRM} = Trockenmittelmenge = 150 g

Das Molekularsieb soll zu 75 % seiner Gleichgewichtskapazität beladen werden, da die nutzbare dynamische Kapazität wegen des Restwassergehaltes und den Alterungseffekten etwas niedriger liegt als die Gleichgewichtskapazität. Durch die freibleibende Kapazität wird ein Wasserdurchbruch verhindert und eine hohe Trocknungsintensität erreicht.

$$G_{AD} = K \cdot G_{TRM} \cdot 0,01 \cdot 0,75$$

Die zu adsorbierende Luftfeuchtemenge G_{AD} läßt sich aus der maximal zu erwartenden absoluten Luftfeuchte F , der Sammelzeit t und dem Bypass-Volumenstrom \dot{V}_B abschätzen:

$$G_{AD} = \dot{V}_B \cdot t \cdot F$$

mit $t = 10\ 080\ \text{min}$

und $F = 11\ \text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ gilt:

$$K \cdot G_{TRM} \cdot 0,01 \cdot 0,75 = \dot{V}_B \cdot t \cdot F$$

$$\dot{V}_B = \frac{K \cdot G_{TRM} \cdot 0,01 \cdot 0,75}{t \cdot F} \approx 203\ \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \approx 2\ \text{m}^3 \cdot \text{w}^{-1}$$

Die Verweilzeit der Meßluft im Trockenmittel beträgt dann etwa 60 s. Der Bypass-Volumenstrom ist mit dem von Tritium-Luftmonitoren vergleichbar. So beträgt zum Beispiel der Meßluftvolumenstrom beim Berthold-Tritium-Luftmonitor LB106B $250\ \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ [23].

5.2.2 Mischungsverhältnis Trockenmittel/Wasser

Ein Mengenverhältnis von 150 g Molekularsieb zu 250 g Wasser ist für die Routinemessung noch praktikabel. Das gekühlte Wasser $T < 20\ ^\circ\text{C}$ befindet sich in einem 500-ml-Polypropylen-Erlenmeyerkolben, der nach dem Einfüllen des Trockenmittels dicht verschlossen werden kann. Die Höhe der dabei freiwerdenden Reaktionsenergie hängt von der vom Trockenmittel vorher adsorbierten Luftfeuchtemenge ab. Sind 150 g Molekularsieb mit 10 g Luftfeuchte beladen, so ist maximal mit einer freiwerdenden Energie von etwa 84 kJ zu rechnen, die zu einer maximalen Temperaturerhöhung des Wassers um 70 bis 80 $^\circ\text{C}$ führt. Nach einigen Stunden kann an der Wasseroberfläche das Meßgut abpipettiert werden. Falls eine schnellere Probenvorbereitung notwendig ist, kann die Reinigung des Wassers durch Destillation oder Dekantieren und Filtration erfolgen. Das gebrauchte Molekularsieb wird verworfen. Es soll gelten:

$$\frac{G_{TRM}}{G_W} < 0,6$$

Hierin bedeuten:

G_{TRM} = Menge des eingesetzten Trockenmittels in Gramm

G_W = Menge des Wassers für den Isotopenaustausch in Gramm

5.3 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze N der Flüssigszintillationsmessung für Tritium bei einer Meßzeit von 10 Minuten und einem Szintillatorcocktail auf Dioxanbasis beträgt etwa $0,15 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ Wasser. Nimmt man einen wöchentlichen Volumendurchsatz V_B von 2 m^3 , eine adsorbierte Luftfeuchtemenge G_{AD} 10 g und eine Verdünnung in 250 g Wasser an, so ergibt sich die Nachweisgrenze wie folgt:

$$\text{NWG} = \frac{[G_{AD} + G_{H_2O}] \cdot N}{V_B} = 19,2 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Durch Erhöhung der Meßzeit auf 200 Minuten und durch Verwendung von Insta-Gel als Szintillator verbessert man die Nachweisgrenze auf etwa $1 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$. Die geforderte Nachweisgrenze für Tritium beträgt nach den Regeln 1503.1 des KTA $3,7 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ [24].

5.4 Kosten einer Sammelstelle

Der Preis einer in Pkt. 5.1 skizzierten Anlage ergibt sich grob geschätzt zu ca. 2000,-- DM.

| | | |
|-----------------------------|--------|--------|
| Aerosolfilter, Edelstahl | ca. DM | 200,-- |
| Kleindurchflußmesser | ca. DM | 300,-- |
| Meßgaspumpe | ca. DM | 300,-- |
| 3 Filterpatronen, Plexiglas | ca. DM | 900,-- |
| Sonstiges Material | ca. DM | 300,-- |

Das Molekularsieb der Fa. Fluka, Neu-Ulm, kostet ca. 600,-- DM/10 kg. Diese Menge ist für über 1 Jahr und eine Überwachungsstelle bei wöchentlicher Probenahme ausreichend.

6. Messung der ^3HHO -Emission in mehreren kerntechnischen Anlagen des KfK mit der Trockenmittelmethode und Vergleich mit vorhandenen Meßmethoden

Zur Bestimmung der ^3HHO -Emissionen wurden repräsentative Sammelproben hergestellt, indem die Luftfeuchte eines definierten Volumens der Fortluft an ca. 150 g Molekularsieb 10 \AA , $1/16''$ -Stäbchen adsorbiert wurde. Ziel der Messungen war der Vergleich der Ergebnisse der Trockenmittelmethode mit den Ergebnissen der im Kernforschungszentrum zur Emissionsüberwachung vorwiegend verwendeten Kondensatsammelmethode und mit den Ergebnissen der vorhandenen kontinuierlichen Kimmel-Durchflußproportionalzählrohre für Tritium. Die ^3HHO -Emission A berechnet man aus der gemessenen Tritiumaktivitätskonzentration A_C des Wassers wie folgt:

$$A = A_C \cdot [G_{AD} + G_{H_2O}] \cdot \frac{\dot{V}_K \cdot T}{V_B} \cdot \frac{1}{\eta}$$

Hierin bedeuten:

| | | |
|-------------|---|--|
| A_C | = | Aktivitätskonzentration des Wassers in $Bq \cdot g^{-1}$ |
| G_{AD} | = | Adsorbierte Wassermenge in Gramm |
| G_{H_2O} | = | Menge des Wassers für den Isotopenaustausch in Gramm |
| \dot{V}_K | = | Volumenstrom im Fortluftkamin in $m^3 \cdot h^{-1}$ |
| T | = | Sammelzeit in Stunden = 168 h |
| V_B | = | Volumendurchsatz-Bypass in m^3 |
| η | = | Filterwirkungsgrad 1 |

Die Luftfeuchtesammler wurden in folgenden Anlagen installiert:

Institut für Radiochemie (IRCh)

Bau 321

Bau 321A

Bau 341

Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe (HDB)

Bau 534 Zementierung

Bau 548, Ost Gerätedekontamination

Bau 548, West

Bau 536 Verbrennungsanlage

Bau 545 LAW-Verdampfung

Bau 555 MAW-Verdampfung

Forschungsreaktor (FR-2)

Mehrzweckforschungsreaktor (MZFR)

Institut für Heiße Chemie (IHCh)

Heiße Zellen (KTB/HZ)

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abbn. 50-62 wiedergegeben.

6.1 Diskussion der Meßergebnisse

Die Meßwerte der Kondensatsammelmethode liegen im Mittel etwas höher als die Ergebnisse der Trockenmittelmethode. Dies liegt hauptsächlich an der konstant und zu hoch angenommenen absoluten Luftfeuchte der Fortluft von $11 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ bei der Kondensatmethode und dem zu 1,00 angenommenen Wirkungsgrad des Trockenmittelfilters, der realistisch zwischen 0,99 und 1,00 liegen dürfte. Die Meßwerte der Kimmel-Tritium-Monitoren im MZFR und in der Verbrennungsanlage der HDB liegen ebenfalls etwas höher, da in diesen Anlagen auch radioaktives ^{14}C und organisch gebundenes ^3H in der Fortluft vorkommt. Der Tritiumpegel wird auch durch radioaktive Gase und Memory-Effekte erhöht. Die Kalibrierfaktoren der Detektoren sind zur sicheren Seite hin gerundet. Die Nachweisgrenze der Trockenmittelmethode liegt wegen der Verdünnung in Wasser höher als bei der Kondensatmethode und ändert sich durch Schwankungen

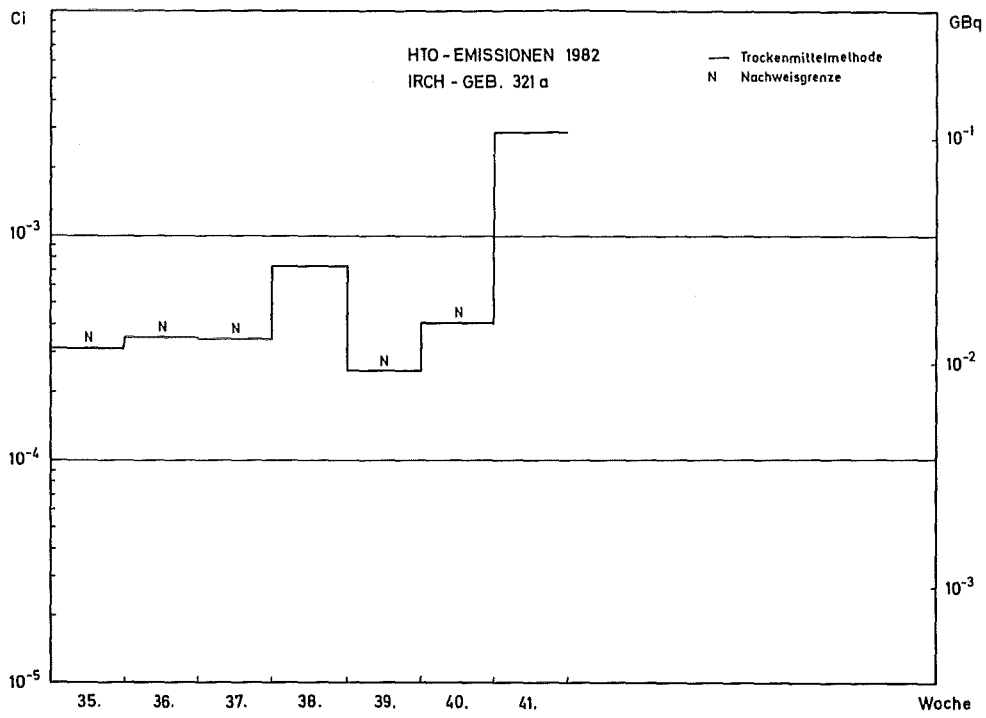


Abb. 50: HTO-Emission des IRCh, 1982

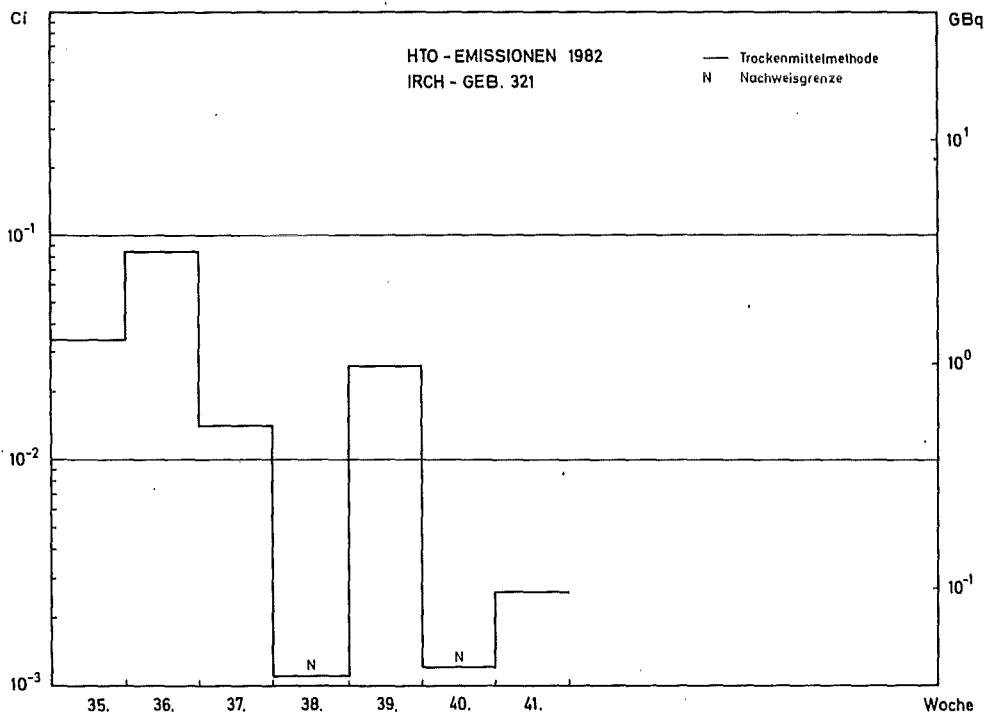


Abb. 51: HTO-Emission des IRCh, 1982

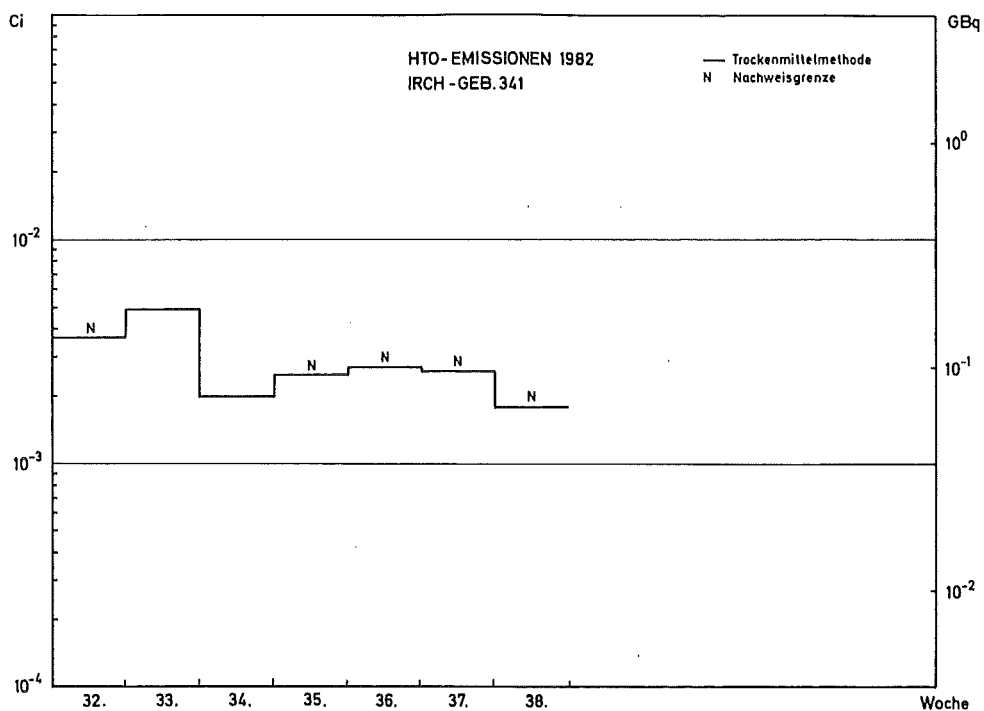


Abb. 52: HTO-Emission des IRCh, 1982

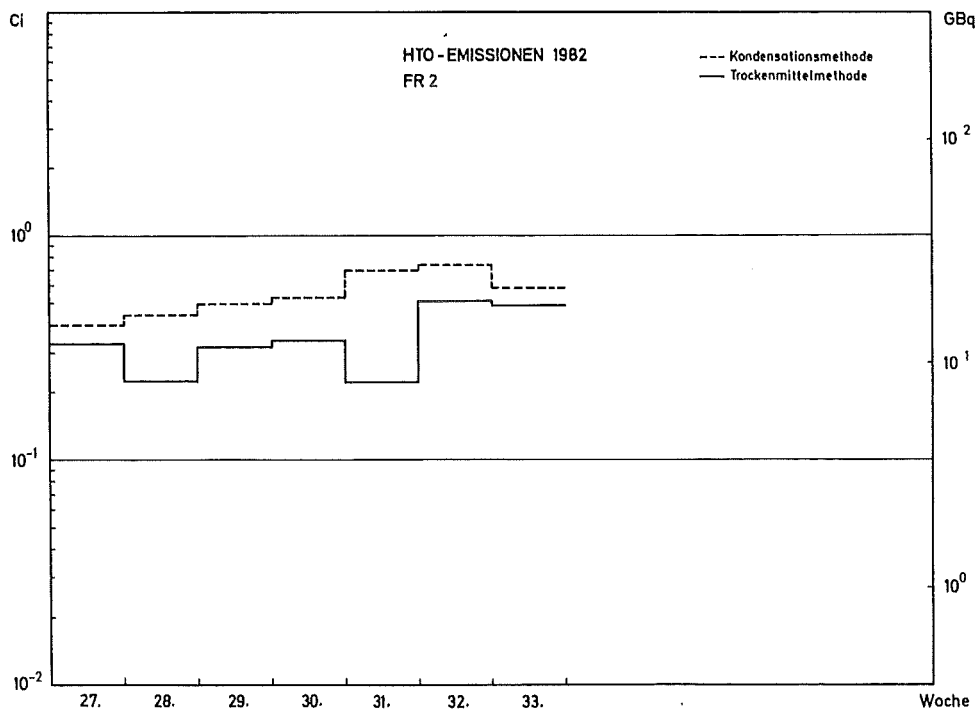


Abb. 53: HTO-Emission des FR-2, 1982

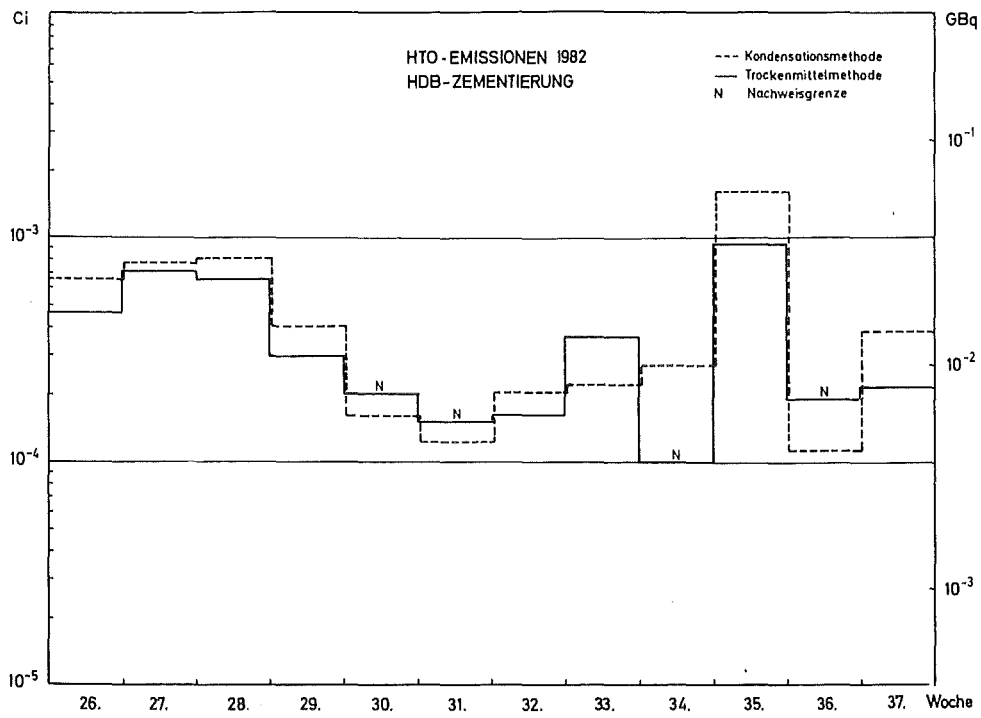


Abb. 54: HTO-Emission der HDB-Zementierung, 1982

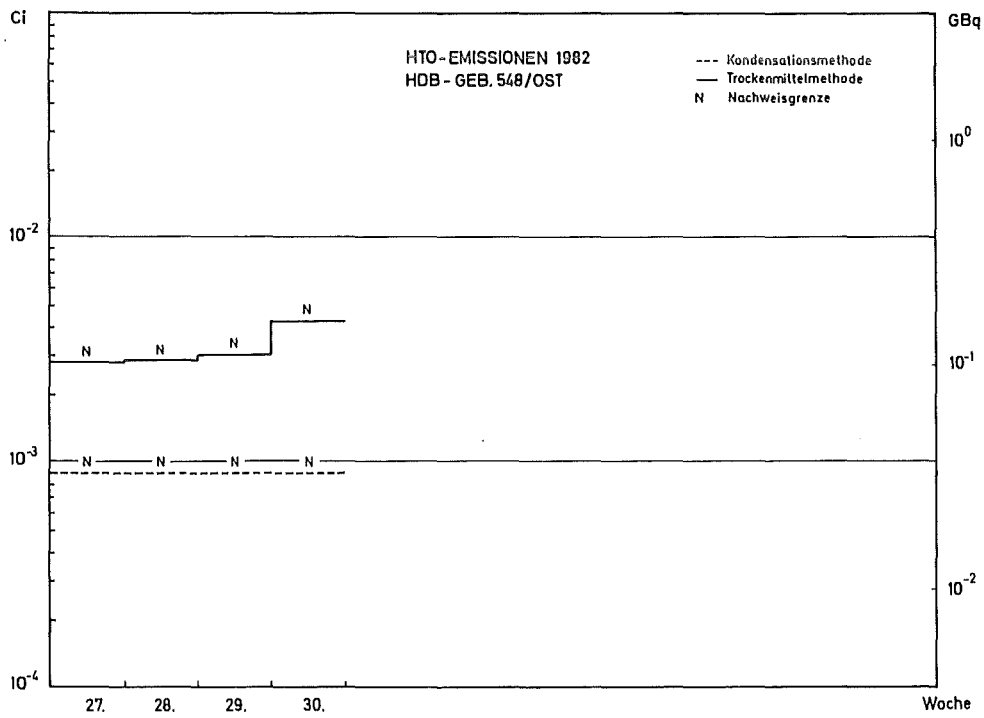


Abb. 55: HTO-Emission der HDB-Gerätedekontamination, 1982

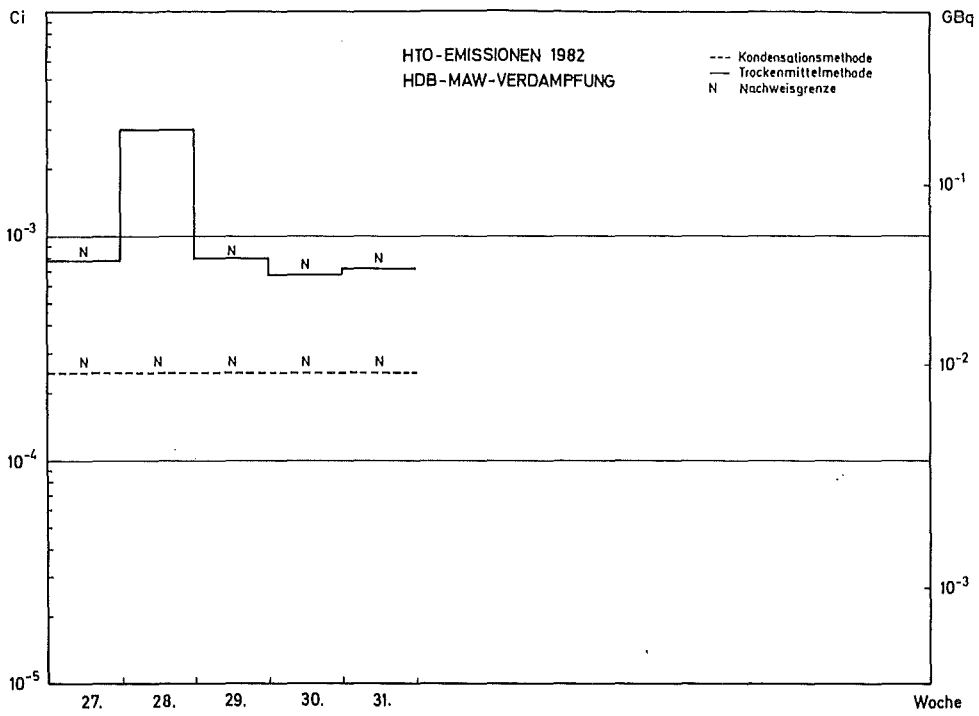


Abb. 56: HTO-Emission der HDB/MAW-Verdampfung, 1982

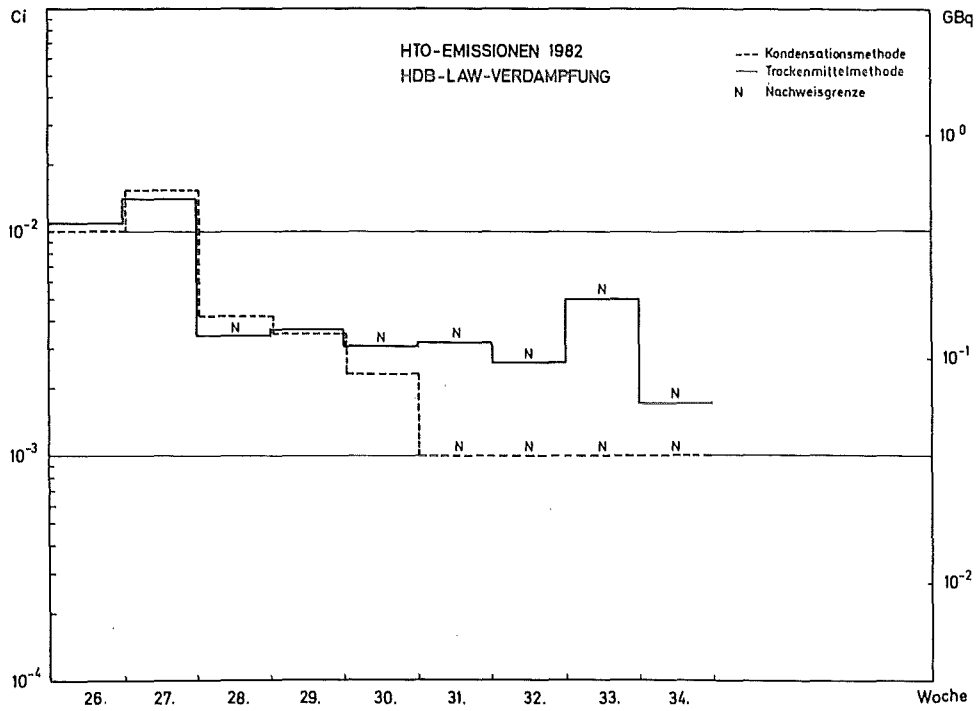


Abb. 57: HTO-Emission der HDB/LAW-Verdampfung, 1982

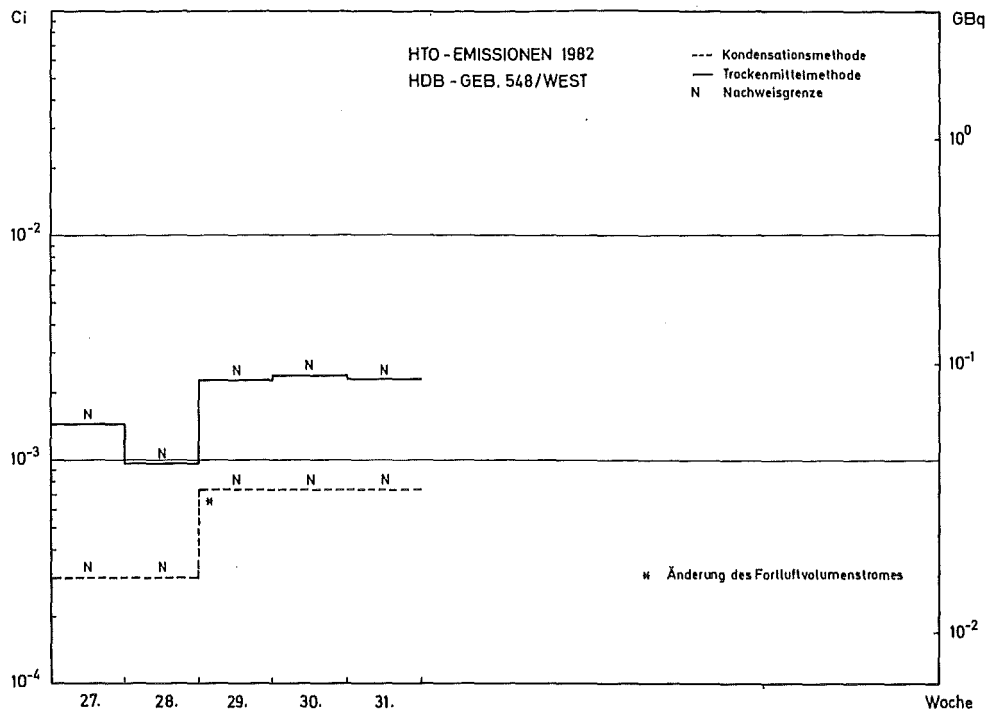


Abb. 58: HTO-Emission der HDB-Gerätedekontamination, 1982

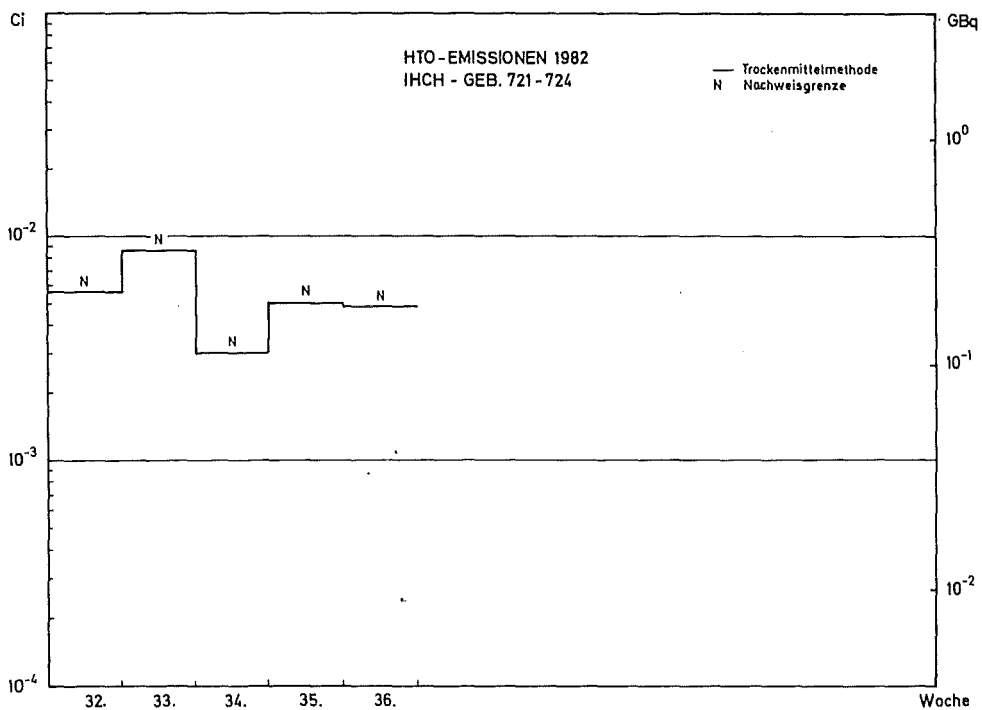


Abb. 59: HTO-Emission des IHCh, 1982

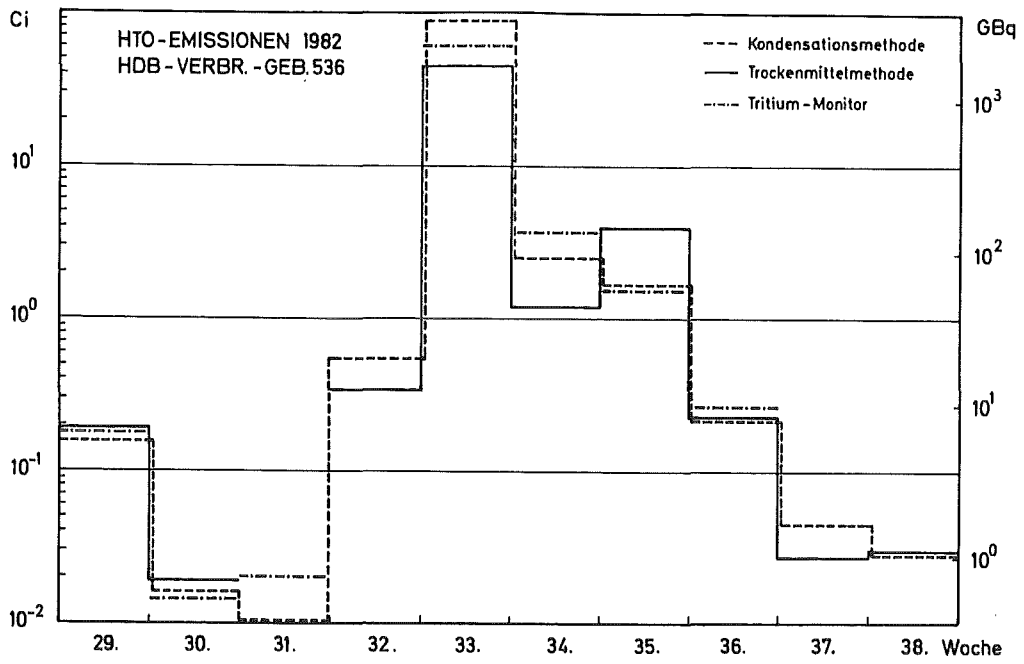


Abb. 60: HTO-Emission der HDB-Verbrennungsanlage, 1982

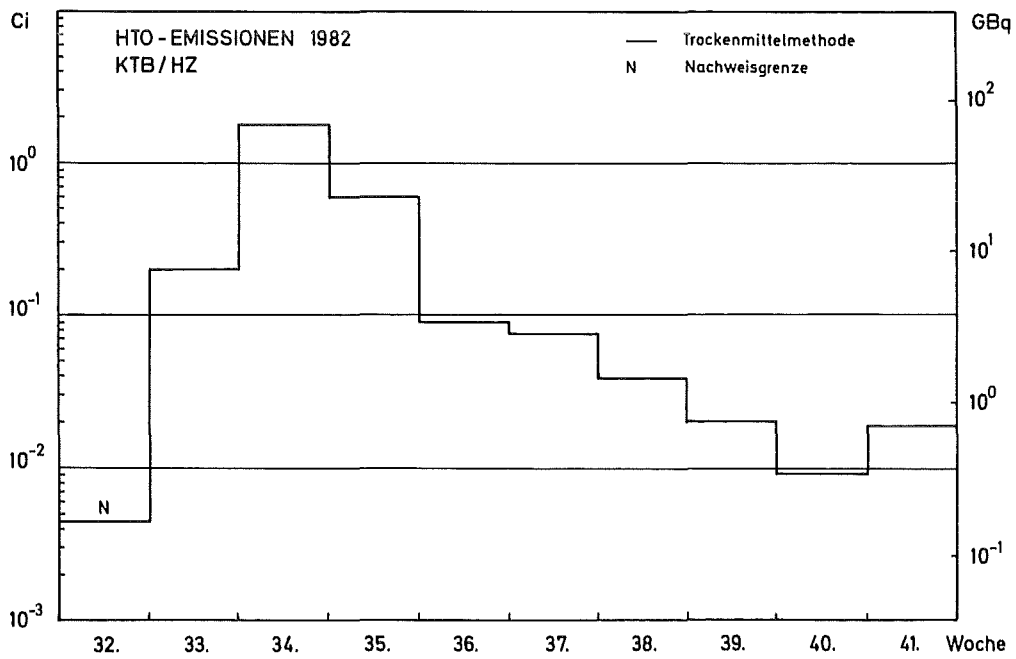


Abb. 61: HTO-Emission der Heißen Zellen, 1982

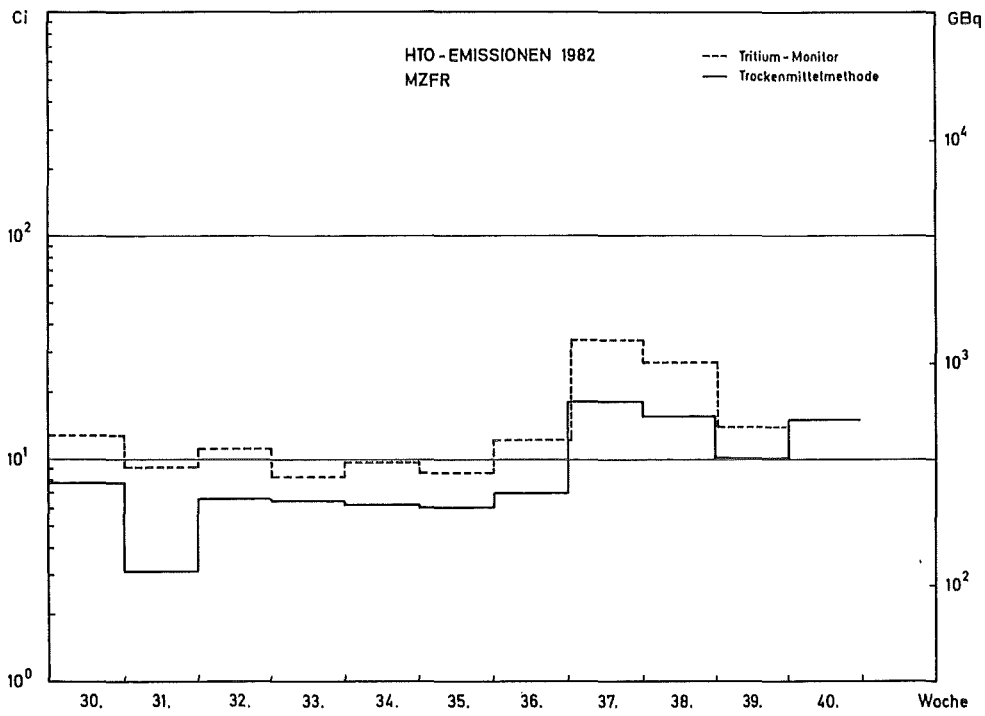


Abb. 62: HTO-Emissionen des MZFR, 1982

der absoluten Luftfeuchte und durch die Wahl der Meßzeit. Im Institut für Radiochemie und in den Heißen Zellen (KTB/HZ) konnten erstmals ^3HHO -Emissionen bestimmt werden. Das Molekularsieb kann auch zur Überwachung der Fortluft der Verbrennungsanlage der HDB eingesetzt werden, denn trotz saurer Komponenten wie HNO_3 und HCl in der Fortluft konnte keine sichtbare Zersetzung des Trockenmittels festgestellt werden.

Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Verhältnisse ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Meßwerte, so daß mit der Trockenmittelmethode mit guter Genauigkeit und mit genügend niedriger Nachweisgrenze die ^3HHO -Emissionen mit der Fortluft oder die ^3HHO -Konzentration der Luftfeuchte der Umgebungsluft bestimmt werden kann. Um Koadsorptionsprobleme zu vermeiden, sollte das 3-Å-Molekularsieb zur selektiven Wasseradsorption benutzt werden.

7. Verwendete handelsübliche Trockenmittel

1. Chemische Trockenmittel

| | |
|---------------------|--|
| Kalziumchlorid | gekörnt, etwa 5-15 mm, Fa. Merck, Nr. 2389 |
| Kaliumcarbonat | zur Analyse, Fa. Merck, Nr. 4928 |
| Kupfersulfat | wasserfrei zur Analyse, Fa. Merck, Nr. 2791 |
| Magnesiumperchlorat | Fa. Merck, Nr. 5873 |
| Magnesiumsulfat | zur Analyse, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, Fa. Merck, Nr. 5886 |
| Natriumsulfat | wasserfrei zur Analyse, Fa. Merck, Nr. 6649 |
| Siccacide | mit Indikator, Schwefelsäure-Trocknungsmittel für Exsikkatoren, Fa. Merck, Nr. 719 |

2. Physikalische Trockenmittel

| | |
|------------------|--|
| Aluminiumoxid 90 | aktiv sauer, Korngröße 0,063-0,200 mm, mittlerer Porendurchmesser 90 Å, Fa. Merck, Nr. 1078 |
| Kieselgel | Perlform, etwa 2-5 mm, Schüttgewicht 75-80 g/100 ml, Fa. Merck, Nr. 7735 |
| Molekularsieb | 3 Å Pulver, Fa. Roth |
| Molekularsieb | 3 Å Perlform, Fa. Merck, Nr. 5704 |
| Molekularsieb | 4 Å Perlform, etwa 2 mm, Fa. Merck, Nr. 5708 |
| Molekularsieb | 4 Å Pulver, Fa. Roth, MS 510 |
| Molekularsieb | 4 Å, 14 x 30 mesh-Kugeln, Fa. Fluka |
| Molekularsieb | 4 Å, 1/16"-Stäbchen, Union Carbide, $\text{Na}_{12}((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, Fa. Fluka |
| Molekularsieb | 3 Å, 1/16"-Stäbchen, Union Carbide, $\text{K}_9\text{Na}_3((\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$, Fa. Fluka |
| Molekularsieb | 5 Å Perlform, etwa 2 mm, Fa. Merck, Nr. 5705 |
| Molekularsieb | 5 Å, 1/16"-Stäbchen, Union Carbide, $\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$, Fa. Fluka |

| | |
|---------------|--|
| Molekularsieb | 5 Å Pulver, Union Carbide $\text{Ca}_{4.5}\text{Na}_3((\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}) \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$, Fa. Fluka |
| Molekularsieb | 10 Å Perlform, etwa 2 mm, Fa. Merck, Nr. 5703 |
| Molekularsieb | 10 Å, 1/16"-Stäbchen, Union Carbide, 13X $\text{Na}_{86}((\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fa. Fluka |
| Molekularsieb | 10 Å, Pulver, Union Carbide, 13X $\text{Na}_{86}((\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fa. Fluka |

3. Firmenanschriften

Fluka GmbH
Lilienthalstraße 8
7910 Neu-Ulm

Telefon-Nr.: 0731/7 40 88
7 40 89

Firma
Carl Roth
Postfach 21 09 80
7500 Karlsruhe 21

Telefon-Nr.: 0721/59 10 11

E. Merck GmbH
Postfach 41 19
6100 Darmstadt

Telefon-Nr.: 06151/7 21

8. Literatur

- [1] L.A. König
"Umweltbelastung durch Tritium"
KfK-1560, Februar 1972
- [2] "Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects"
UNSCEAR 1982, United Nations, New York, 1982
- [3] H. Bonka
"Strahlenexposition durch radioaktive Emissionen aus kerntechnischen Anlagen im Normalbetrieb"
Verlag TÜV-Rheinland GmbH, Köln, 1982
- [4] P. Povinec
"Tritium in nature"
Acta Facultatis Rerum Naturalium Universitatis Comenianae, Physica XIII,
1973, S. 251-276
- [5] 14. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V.
"Radiologische Auswirkungen von Kernkraftwerken und anderen kerntechnischen Anlagen auf den Menschen und seine Umwelt"
30.09.-02.10.1981, FS-82-27-T (Hrsg.: H. Brunner, Abt. SU, EIR),
CH-5303 Würenlingen
- [6] L.A. König, J.G. Wilhelm, H.G. Dillmann
"Kontinuierliche Probenahme zum Nachweis von wassergebundenem Tritium"
Atompraxis 10, 1967, S. 454-457
- [7] J. Rudolph, W. Weiss
"Empfindliches Verfahren zur kontinuierlichen C-14- und H-3-Luftüberwachung"
Atomwirtschaft, Sept./Okt. 1976, S. 485-488
- [8] T. Florkowski, M. Nawalany
"Methods for Routine Control of Tritium in Air Moisture in the Laboratory"
Nukleonika, Vol. 19, 1974, S. 331-334
- [9] H. Durcak
"Eine Methode zur Bestimmung der Tritium-Aktivität in der Abluft von Kernkraftwerken"
Atom + Strom 6, Jg. 22, 1976, S. 144
- [10] P. Fiess
"Sampling and Counting Tritiated Water Vapour from Radioactive Off-Gas Streams by Adsorption on Silica-Gel"
Radiochem. Radioanal. Letters 15/3, 1973, S. 213-223
- [11] R.G. Aune, H.P. Cantelow, R.L. Boltin
"Complete Control of Tritium-Water Vapour by the Use of Silica-Gel"
Report LBL-2, Lawrence Berkeley Laboratory, 1971

- [12] H.P. Cantelow
"Sampling System for Tritium Oxide and Carbon-14 in Environmental Air"
Health Physics, Vol. 23, 1972, S. 384-385
- [13] J.L. Thompson
"An Atmospheric Tritium and Carbon-14 Monitoring System"
NUREG/CR-0386 RR, 1978
- [14] Takahisa Kato
"Measurement of Tritium in Air by Adsorbent"
Nuclear Instruments and Methods 163, 1979, S. 463-465
- [15] W.E. Sheehan, M.L. Curtis, D.C. Carter
"Development of a Low Cost Versatile Method for Measurement of HTO and HT in Air"
MLM-2205, Mound Laboratory Miamisburg, Ohio, USA, 1975
- [16] W.D. Chiswell, G.H. Dancer
"Measurement of Tritium Concentration in Exhaled Water Vapour as a Means of
Estimating Body Burdens"
Health Physics, Vol. 17, 1969, S. 331-334
- [17] "Trocknen im Labor"
Broschüre der Fa. Merck, 6100 Darmstadt, Postfach 41 19
- [18] "Adsorptionsmittel und Klimaschutzverpackungen"
Broschüre Nr. 700, Chemie- und Packmittel- Gesellschaft mbH & Co., 5000 Köln 30
- [19] O. Brunner
"Union-Carbide Molekularsiebe"
Allgemeine Beschreibung und Anwendungsmöglichkeiten Union Carbide Europa S. A.,
40, Rue du Rhône, Genève, um 1963
- [20] "Molekularsiebe"
Broschüre der Union Carbide GmbH, Mörsenbroicher Weg 200, 4000 Düsseldorf
- [21] Werner Schulze
"Radiochemie"
Sammlung Göschen de Gruyter, 1971, Bd. 4005, S. 114-115
- [22] O. Grubner, P. Jiru, M. Rálek
"Molekularsiebe"
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1968
- [23] "Tritium-Luftmonitor LB106B"
Broschüre LB 52-1-1080-2000, Laboratorium Prof. Dr. Berthold, 7547 Wildbad 1,
Postfach 1 60
- [24] Sicherheitstechnische Regel des KTA
"Messung und Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit der Kaminabluft
bei bestimmungsgemäßem Betrieb"
Fassung 2/79, KTA 1503.1, Carl Heymanns Verlag KG, Köln