

KfK 3711
Mai 1984

Untersuchungen zur Alterung von Aktivkohlen in der Abluft eines Druckwasserreaktors (DWR 4)

H. Deuber, K. Gerlach
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

KfK 3711

Untersuchungen zur Alterung von Aktivkohlen in der Abluft
eines Druckwasserreaktors (DWR 4)

H. Deuber, K. Gerlach

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Untersuchungen zur Alterung von Aktivkohlen in der Abluft eines Druck-
wasserreaktors (DWR 4)

Kurzfassung

Es wurden Untersuchungen zur Alterung von fünf Aktivkohlen in der Anlagenraumabluft eines deutschen Druckwasserreaktors durchgeführt um festzustellen, ob mit anderen als der in der Bundesrepublik Deutschland vorwiegend eingesetzten Aktivkohle (207B (KI)) längere Standzeiten erzielt werden können.

Bei Aktivkohlen, die nur mit KI_x imprägniert sind, war die Alterung hinsichtlich der Abscheidung von Methyljodid ($CH_3^{131}I$) geringer als bei Aktivkohlen, die zusätzlich oder ausschließlich mit einem tertiären Amin (z.B. TEDA) imprägniert sind. Infolge besserer Werte im Neuzustand wurde bei reiner TEDA-Imprägnierung trotzdem die höchste Abscheidung festgestellt.

Investigations on the aging of activated carbons in the exhaust air of a
pressurized water reactor (PWR 4)

Abstract

Investigations were performed on the aging of five activated carbons in the containment exhaust air of a German pressurized water reactor to find out whether longer stay times can be obtained with activated carbons other than that usually employed (207B (KI)) in the Federal Republic of Germany.

The aging with respect to the retention of methyl iodide ($CH_3^{131}I$) was smaller with activated carbons impregnated with KI_x only than with those impregnated additionally or exclusively with a tertiary amine (e.g. TEDA). However, because of the better performance without aging, the best retention was found with the TEDA (only) impregnant.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Frühere Untersuchungen	2
3. Experimentelles	3
4. Ergebnisse	7
4.1 Tests mit ^{131}I	7
4.2 Weitere Untersuchungen	29
5. Zusammenfassung	31
6. Literatur	32

Tab. 1	Daten der untersuchten Aktivkohlen	5
Tab. 2	Parameter der Tests mit $\text{CH}_3^{131}\text{I}$	6
Tab. 3	Durchlaßgrade verschiedener imprägnierter Aktivkohlen für $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ bei verschiedenen Bettiefen und Alterungszeiten	10

Verzeichnis der Abbildungen

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe bei verschiedenen Alterungszeiten (Revision):

Abb. 1	207B (KI)	11
Abb. 2	727	12
Abb. 3	207B (KI, TEDA)	13
Abb. 4	Kiteg II	14
Abb. 5	207B (TEDA)	15

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe bei verschiedenen Alterungszeiten (Leistungsbetrieb):

Abb. 6	207B (KI)	16
Abb. 7	727	17
Abb. 8	207B (KI, TEDA)	18
Abb. 9	Kiteg II	19
Abb. 10	207B (TEDA)	20
Abb. 11	Durchlaßgrad verschiedener imprägnierter Aktivkohlen für $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ bei verschiedenen Alterungszeiten	21
Abb. 12	Durchlaßgrad verschiedener imprägnierter Aktivkohlen für $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ bei verschiedenen Bettiefen	22
Abb. 13	Durchlaßgrad der Aktivkohle 207B (KI, TEDA) für $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ bei verschiedenen Alterungszeiten	23

Verteilung des ^{131}I auf die Aktivkohlebetten bei einer Alterungszeit von 3 Monaten (Leistungsbetrieb):

Abb. 14	207B (KI)	24
Abb. 15	727	25
Abb. 16	207B (KI, TEDA)	26
Abb. 17	Kiteg II	27
Abb. 18	207B (TEDA)	28
Abb. 19	Beladung der Betten mit organischen Substanzen verschiedener Flüchtigkeit bei einer Alterungszeit von 3 Monaten (Leistungsbetrieb)	30

1. Einleitung

Bei Abluftfiltern deutscher Kernkraftwerke ist ein minimaler Abscheidegrad von 90 bis 99 % für organisches Iod (Methyliodid) unter den zu erwartenden ungünstigsten Bedingungen einzuhalten /1, 2, 3/. Bei Iodfiltern, die laufend in Betrieb sind (z.B. Anlagenraumabluftfilter von DWR), ergeben sich wegen der hier relativ starken Alterung der in den Iodfiltern enthaltenen Aktivkohle / 4, 5/ oft Standzeiten von weniger als einem Jahr.

Die Alterung von Aktivkohlen in Iodfiltern ist vorwiegend bedingt durch Adsorption von organischen Substanzen (z.B. Lösungsmitteln) und anorganischen Substanzen (z. B. O_x , SO_2 , NO_x). Im ersten Fall resultiert eine Verringerung der Oberfläche der Aktivkohle. Im zweiten Fall können Reaktionen mit der Kohle (einschließlich der darin enthaltenen Verunreinigungen wie Schwefel) und dem Imprägnans eintreten. Außerdem kann im zweiten Fall die Alkalinität der Aktivkohle gesenkt werden /6, 7/. Die physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Alterung von Aktivkohlen sind Gegenstand experimenteller /8/ und theoretischer Arbeiten /9/.

In Iodfiltern deutscher Kernkraftwerke wird vorwiegend die Aktivkohle 207B (KI) (s. Tab. 1) eingesetzt. Um festzustellen, ob mit anderen, insbesondere in den letzten Jahren entwickelten Aktivkohlen /10, 11/ längere Standzeiten erzielt werden können, werden Untersuchungen zur Abscheidung von Methyliodid ($CH_3^{131}I$) und anderen Iodverbindungen an verschiedenen imprägnierten Aktivkohlen in Abhängigkeit von der Alterungszeit unter simulierten Normalbetriebsbedingungen durchgeführt.

Im vorliegenden Bericht wird auf Untersuchungen zur Alterung von fünf verschiedenen imprägnierten Aktivkohlen in der Anlagenraumabluft eines Druckwasserreaktors (DWR 4) während Zeiten von bis zu drei Monaten eingegangen. Neben der Abscheidung von $CH_3^{131}I$ wurde die Abscheidung von anlageneigenem, in der Abluft vorhandenem ^{131}I bestimmt. Außerdem wurde die Ursache der Alterung untersucht.

Ein Bericht über Messungen in der Anlagenraumabluft des DWR 4 mit teilweise gleicher Zielsetzung liegt vor /12/.

2. Frühere Untersuchungen

Zur Alterung von Aktivkohlen in der Abluft von Kernkraftwerken wurde von verschiedenen Experimentatoren eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt /6, 7, 13/. Belastbare Aussagen zur Alterung verschiedener Aktivkohlen in der Abluft von deutschen Kernkraftwerken sind trotzdem nicht möglich. Das beruht u.a. auf Unterschieden in der Art und Menge der Schadstoffe in der Abluft, auf der Komplexität des Alterungsvorgangs und auf Unterschieden in den Testbedingungen. Untersuchungen zur Alterung mit simulierten Schadstoffen im Labor haben aus den gleichen Gründen nur eine beschränkte Aussagekraft. Im folgenden wird daher nur auf wenige Arbeiten eingegangen.

Die Untersuchungen in der Bundesrepublik Deutschland wurden fast ausschließlich mit KI-imprägnierten Aktivkohlen durchgeführt, vorwiegend mit dem Ziel der Schadstoffidentifikation und der Optimierung der Filterauslegung / 14, 15/. Lediglich in der Abluft eines Forschungsreaktors wurde eine TEDA*-imprägnierte Aktivkohle mit positivem Ergebnis getestet /16/.

Zu den im Ausland in den letzten Jahren durchgeführten Arbeiten sei folgendes gesagt: In einer umfangreichen Arbeit wurde die Alterung verschiedener Aktivkohlen in der Umgebungsluft von technischen Anlagen und in Laborluft, der Schadstoffe zugesetzt wurden, untersucht /17/. Die geringste Alterung hinsichtlich der Abscheidung von $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ wurde bei einer TEDA-imprägnierten Aktivkohle festgestellt. In einer weiteren Arbeit wurde der Einfluß eines simulierten Schadstoffgemisches auf verschiedene Aktivkohlen im Labor geprüft /18/. Die geringste Alterung wurde bei einer Aktivkohle beobachtet, deren Imprägnans aus KI, einem tertiären Amin, pH-Puffer und Antioxidans besteht.

Es sei erwähnt, daß bei der relativ geringen Alterung während der Lagerung (in geschlossenen Behältern) TEDA-imprägnierte Aktivkohle ebenfalls am besten abschnitt /19, 20/.

* TEDA ist ein tertiäres Amin (Triethylendiamin).

3. Experimentelles

Daten der untersuchten kommerziellen Aktivkohlen sind in Tab. 1 aufgeführt. Es können drei Gruppen von Imprägnantien unterschieden werden:

- a) KI_x;
- b) KI + tertiäres Amin (u.a.);
- c) tertiäres Amin (TEDA).

Die Aktivkohlen 207B (KI), 727 und 207B (TEDA) sind schon lange auf dem Markt. Die Aktivkohlen 207B (KI, TEDA) und Kiteg II wurden in den letzten Jahren entwickelt.

Die Alterung der Aktivkohlen wurde in der Anlagenraumabluft des DWR 4 während einer Revision und bei Leistungsbetrieb über Zeiträume von bis zu drei Monaten durchgeführt. Es sind folgende Alterungsperioden zu unterscheiden:

- a) Revision, 1,5 Monate;
- b) Leistungsbetrieb, 1,5 Monate;
- c) Leistungsbetrieb, 3,0 Monate.

Die ersten beiden Alterungsperioden sind durch einen Zeitraum von vier Wochen getrennt. Die letzten beiden Alterungsperioden grenzen direkt aneinander. Die Revision wurde in die Untersuchungen miteinbezogen, da während dieser Betriebsphase eine hohe Konzentration organischer Substanzen in der Anlagenraumabluft und somit eine starke Alterung zu erwarten war /15/.

Die Betriebsbedingungen der Aktivkohlestrecken in der Anlagenraumabluft entsprachen im wesentlichen den Betriebsbedingungen von Iodfiltern deutscher Kernkraftwerke im Normalfall und waren weitgehend wie in den anschließenden Tests im Labor mit Methyliodid. Die Bedingungen in den Labortests sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Zu Methyljodid ($\text{CH}_3^{131}\text{I}$) ist zu sagen, daß dieses üblicherweise als Modellsubstanz für organische Iodverbindungen in Abscheidetests verwendet wird und in der Regel in großen Anteilen in der Abluft von Kernkraftwerken auftritt /12, 21, 22/.

Die Tests mit $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ wurden mit frischer und gealterter Aktivkohle durchgeführt. Im letzten Fall wurde die Aktivkohlestrecke unverändert eingesetzt, d. h. die Schichtung der Aktivkohle wurde nicht verändert. Damit konnte der geometrische Verlauf der Alterung erfaßt werden. Bei der gealterten Aktivkohle wurde, wie in Tab. 2 angegeben, eine Vorbefeuchtungszeit von nur einer Stunde gewählt, um eine mögliche Desorption von Schadstoffen zu minimieren.

Angaben zur Durchführung der Tests mit $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ finden sich in der Literatur /7, 12/. Die Reproduzierbarkeit in diesen Tests ist ausgezeichnet /23/. Je nach Höhe der eingesetzten Aktivität betrug die Nachweisgrenze bei Messung mit NaI-Detektoren 10^{-5} bis 10^{-4} % des eingesetzten ^{131}I pro Bett. Diese Werte entsprechen einem minimal nachweisbaren Durchlaßgrad von ebenfalls 10^{-5} bis 10^{-4} %.

Nach der Alterungsperiode von drei Monaten wurde vor dem Test mit $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ das auf den Betten abgeschiedene anlageneigene, aus der Abluft stammende ^{131}I bestimmt. Die Messung erfolgte mit Ge(Li)-Detektoren. Wegen der niedrigen ^{131}I -Konzentration in der Abluft lag die Nachweisgrenze bei 1 % des abgeschiedenen ^{131}I pro Bett.

Zur Klärung der Ursache für die Alterung wurde während der Alterungsperiode von drei Monaten zusätzlich zu den fünf Aktivkohlestrecken eine weitere mit der Aktivkohle 207B (KI) betrieben. Bei dieser wurde nach Abschluß der Alterung die Beladung mit organischen Substanzen und - über die Alkalinität - mit anorganischen Substanzen bestimmt. Im ersten Falle wurden die CCl_4 -Extrakte der Aktivkohle gaschromatographisch analysiert /14, 24/. Im zweiten Fall wurde der pH-Wert der entsprechenden H_2O -Extrakte ermittelt /25/.

Tab. 1: Daten der untersuchten Aktivkohlen

Bezeichnung	Imprägnans	Grundkohle	Korngröße ^a [mesh]	Hersteller	K-Wert für CH ₃ ¹³¹ I ^b [s ⁻¹]
207B (KI)	KI	Steinkohle	8 - 12	Sutcliffe Speakman (GB)	7,3 ± 0,1
727	KI ₃	Kokosnußschale	8 - 16	Barnaby + Cheney (USA)	4,5 ± 0,2
207B (KI, TEDA)	KI, TEDA	Steinkohle	8 - 12	Sutcliffe Speakman (GB)	9,5 ± 0,5
Kiteg II	KI, Amin u.a.	Kokosnußschale	8 - 16	Nucon (USA)	3,0 ± 0,4 ^c
207B (TEDA)	TEDA	Steinkohle	8 - 12	Sutcliffe Speakman (GB)	12,5 ± 0,4

^a 8 - 12 mesh: BS 410 /29/; 8 - 16 mesh: ASTM D2862 /30/

^b Mittelwert von bis zu 20 hintereinandergeschalteten Betten von 2,5 cm Tiefe und Standardabweichung des Mittelwertes; 98 - 100 % r. F.; weitere Testdaten: s. Tab. 2

^c K-Wert der in Strömungsrichtung vorderen Betten bei 98 - 100 % r. F. sehr gering (Hygroskopizität)

Tab. 2: Parameter der Tests mit $\text{CH}_3^{131}\text{I}$

Parameter	Einheit	Wert
Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	30 ^a
relative Luftfeuchte	%	40 ^a
Luftdurchsatz	m^3/h	0,88 ^a
lineare Luftgeschwindigkeit	cm/s	50 ^a
Vorbefeuchtungszeit	h	≥ 16 bzw. 1 ^b
Einleitzeit	h	1
Spülzeit	h	2
Bettiefe	cm	25 bzw. 50 ^{a,b,c}
Verweilzeit	s	0,5 bzw. 1 ^{a,b}
eingeleitetes ^{131}I	mCi	0,01 - 0,1
eingeleitetes ^{127}I	mg	ca. 1

^a Werte weitgehend identisch mit denjenigen bei der Beaufschlagung im KKW

^b erster Wert: frische Aktivkohle;
zweiter Wert: gealterte Aktivkohle

^c unterteilt in Betten von 2,5 cm Tiefe; Reihenfolge der Betten wie bei der Beaufschlagung im KKW (Bettdurchmesser: 2,5 cm)

4. Ergebnisse

4.1 Tests mit ^{131}I

Im folgenden werden die mit $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ erzielten Ergebnisse weitgehend in Form von Durchlaßgraden wiedergegeben. Aus diesen lassen sich andere Größen (z. B. der in Tab. 1 verwendete K-Wert) leicht berechnen /7, 12/.

Die bei den einzelnen Aktivkohlen ermittelten Durchlaßgrade für $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, bei verschiedenen Bettiefen und Alterungszeiten, sind in Tab. 3 und in den Abb. 1 bis 13 dargestellt. Bei den frischen Aktivkohlen ergab sich mit steigender Bettiefe in der gewählten Darstellung (Abb. 1 - 10) der übliche lineare Abfall des Durchlaßgrades /23, 26/. Bei den gealterten Aktivkohlen ergab sich ein nichtlinearer, bei geringer Bettiefe flacher Verlauf der Durchlaßkurve. Dieser Verlauf entspricht einer abnehmenden Alterung mit zunehmender Bettiefe.

Aus den mit $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ erzielten Ergebnissen geht insbesondere folgendes hervor (30 °C, 40 % r. F.):

- a) Im Neuzustand waren die Durchlaßgrade bei Aktivkohlen, die nur mit KI_x imprägniert sind, viel größer als bei denen, die zusätzlich oder ausschließlich mit einem Amin imprägniert sind (Abb. 11). Bei einer Bettiefe von 12,5 cm betrug der Unterschied der Durchlaßgrade bis zu drei Größenordnungen. Der höchste Durchlaßgrad wurde bei 207B (KI) gefunden, der geringste bei 207B (TEDA). (Bei 30 °C und 98 % r. F. zeigt 207B (KI) entsprechend Tab. 1 eine relativ hohe Leistung.)
- b) Nach Alterung waren die Durchlaßgrade der Aktivkohlen je nach Bettiefe und Alterungszeit und mit teilweiser Ausnahme der Aktivkohle 727 relativ ähnlich (Abb. 12). Bei einer Bettiefe von 12,5 cm und einer Alterungszeit von drei Monaten betrug der Unterschied maximal nur etwas mehr als eine Größenordnung. Der höchste Durchlaßgrad wurde bei der Aktivkohle 727 ermittelt, der geringste wieder bei 207B (TEDA).

c) Bei gleicher Alterungszeit waren die Durchlaßgrade in der Revision geringer als im Leistungsbetrieb. In letzterem unterschieden sich die Durchlaßgrade bei verschiedenen Alterungszeiten (1,5 oder 3 Monate) relativ wenig (Abb. 13).

Der festgestellte geringe Durchlaßgrad von aminimprägnierten Aktivkohlen für $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ im Neuzustand ist in Einklang mit in der Literatur zu findenden Ergebnissen /27/, ebenso der gleiche Befund nach Alterung /17, 18/. Es ist allerdings zu beachten, daß, wie hier gefunden, die Alterung bei aminimprägnierten Aktivkohlen stärker sein kann als bei KI-imprägnierten. (Der geringe Durchlaßgrad nach Alterung ist also auf einen niedrigen Wert im Neuzustand zurückzuführen.) Es sei hier vermerkt, daß, wegen des niedrigen Flammpunktes und der hohen Flüchtigkeit von TEDA, Aktivkohlen, die mit TEDA imprägniert sind, für Iodfilter in Kernkraftwerken nicht empfohlen werden /31/.

Die ermittelte schwache Alterung während der Revision ist nach den Erfahrungen in einem anderen DWR /15/ ein unerwarteter Befund. Der beobachtete geringe Unterschied der Durchlaßgrade bei verschiedener Alterungszeit während des Leistungsbetriebs kann darauf zurückgeführt werden, daß anfänglich (bei relativ frischer Aktivkohle) die Alterung am stärksten ist.

Die bei der Aktivkohle 207B (KI) während drei Monaten hinsichtlich der Abscheidung von $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ beobachtete Alterung entspricht weitgehend der früher bei derselben Aktivkohle in derselben Abluft während zwei Monaten ermittelten Alterung /12/.

Die Ergebnisse, die mit anlageneigenem ^{131}I erzielt wurden, sind in den Abb. 14 bis 18 wiedergegeben. Diese enthalten die nach dreimonatiger Beaufschlagung mit Abluft gemessenen Anteile des insgesamt abgeschiedenen ^{131}I pro Bett. Die im anschließenden Test mit $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ ermittelten Anteile sind ebenfalls aufgeführt.

Aus den Abb. 14 bis 18 geht folgendes hervor:

- a) Bei anlageneigenem ^{131}I bleibt mit steigender Bettiefe der Anteil pro Bett zuerst meistens etwa konstant oder nimmt zu. Dann fällt er langsam ab und nähert sich einem Wert von etwa 1 % (Nachweisgrenze). Bei den einzelnen Aktivkohlen ist kein entscheidender Unterschied in der Verteilung des anlageneigenen ^{131}I festzustellen.
- b) Bei $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ steigt der Anteil pro Bett zuerst relativ stark an und fällt dann relativ stark ab.

Der Befund bei $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ ist auf die oben erwähnte zunächst starke, mit steigender Bettiefe abnehmende Alterung der Aktivkohle zurückzuführen.

Zur Verteilung des anlageneigenen ^{131}I auf die Aktivkohlebetten ist folgendes zu sagen: Die im Vergleich zu $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ starke Abscheidung von ^{131}I bei kleinen Bettiefen kann auf zusätzliche Abscheidung von ^{131}I in Form von I_2 zurückgeführt werden. Diese ist auch bei Alterung relativ stark /12, 21/. Die im Vergleich zu $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ schwache Abscheidung von ^{131}I bei großen Bettiefen dürfte durch ^{131}I in stärker penetrierender Form bedingt sein. Nach früheren Messungen ist mit kleinen Anteilen an penetrierendem ^{131}I in der Abluft von DWR zu rechnen /12, 28/. Eine Wanderung des ^{131}I in der Aktivkohle ist bei Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls unter den vorliegenden Bedingungen als unbedeutend anzunehmen /21/.

Tab. 3: Durchlaßgrade verschiedener imprägnierter Aktivkohlen für $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ bei verschiedenen Bettiefen und Alterungszeiten

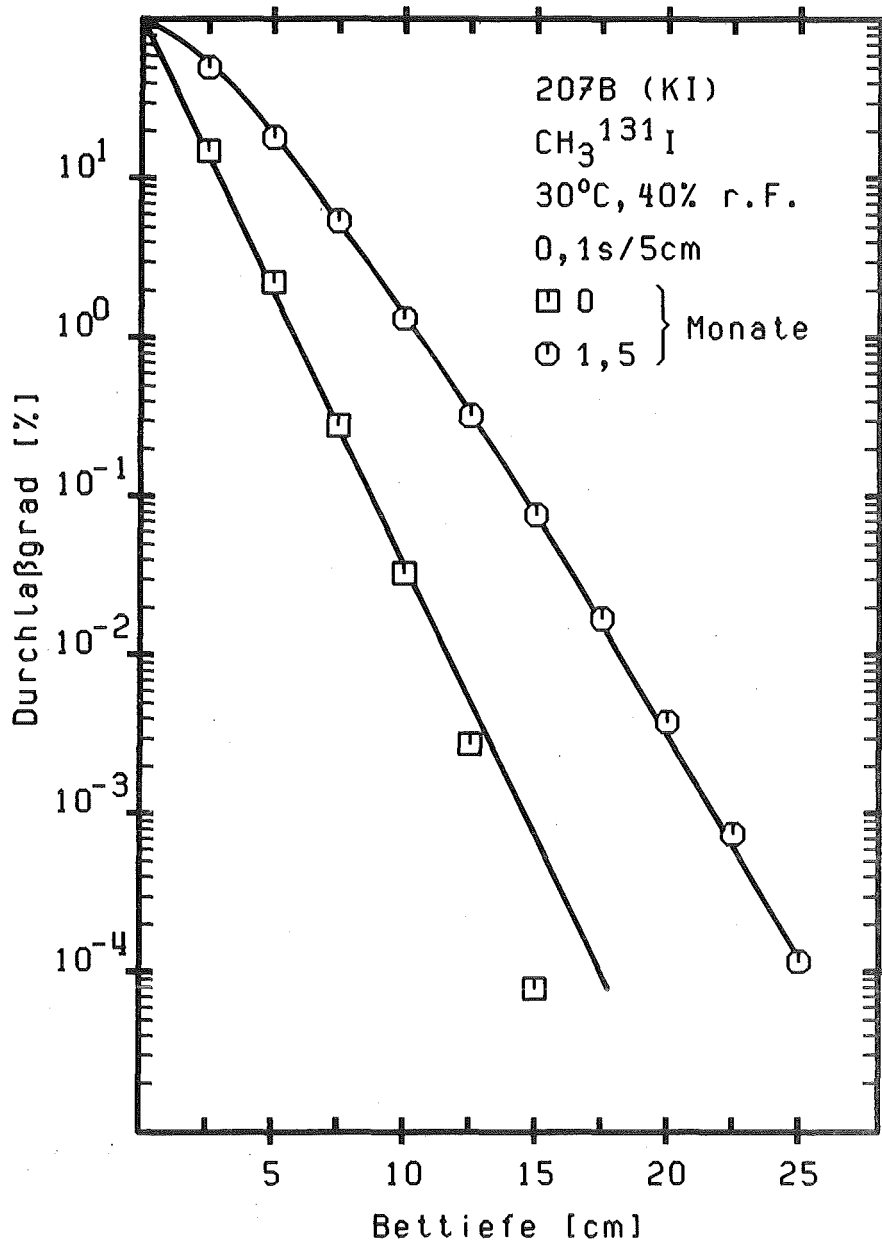
Aktivkohledaten: s. Tab. 1; Testdaten: s. Tab. 2

Aktivkohle	Bettiefe $\overline{\text{cm}}$	Durchlaßgrad $\overline{\%}$ ^a			
		0 Monate	1,5 Monate (R)	1,5 Monate (L)	3,0 Monate (L)
207B (KI)	12,5	2,77 (-3)	3,23 (-1)	?	4,65 (0)
	25,0	-	1,16 (-4)	?	1,21 (-3)
727	12,5	1,52 (-3)	4,78 (-1)	1,90 (+1)	3,67 (+1)
	25,0	-	3,53 (-4)	2,87 (-1)	5,35 (-1)
207B (KI, TEDA)	12,5	2,60 (-6) ^b	6,70 (-3)	1,36 (0)	5,20 (0)
	25,0	-	-	4,23 (-4)	1,77 (-3)
Kiteg II	12,5	3,61 (-5)	1,52 (-1)	4,39 (0)	1,21 (+1)
	25,0	-	-	5,82 (-3)	2,23 (-2)
207B (TEDA)	12,5	1,10 (-6) ^b	2,76 (-4) ^c	1,15 (-1) ^c	1,12 (0)
	25,0	-	-	-	5,80 (-5)

^a 0 Monate: frische Aktivkohle; R: Revision; L: Leistungsbetrieb;
 Zehnerpotenzen durch Exponenten in Klammern wiedergegeben;
 ?: keine belastbaren Ergebnisse erzielt;
 -: minimal nachweisbarer Durchlaßgrad (10^{-5} - 10^{-4} %) unterschritten

^b extrapoliert;

^c 1,0 Monate bzw. 1,3 Monate (Gerätedefekt)

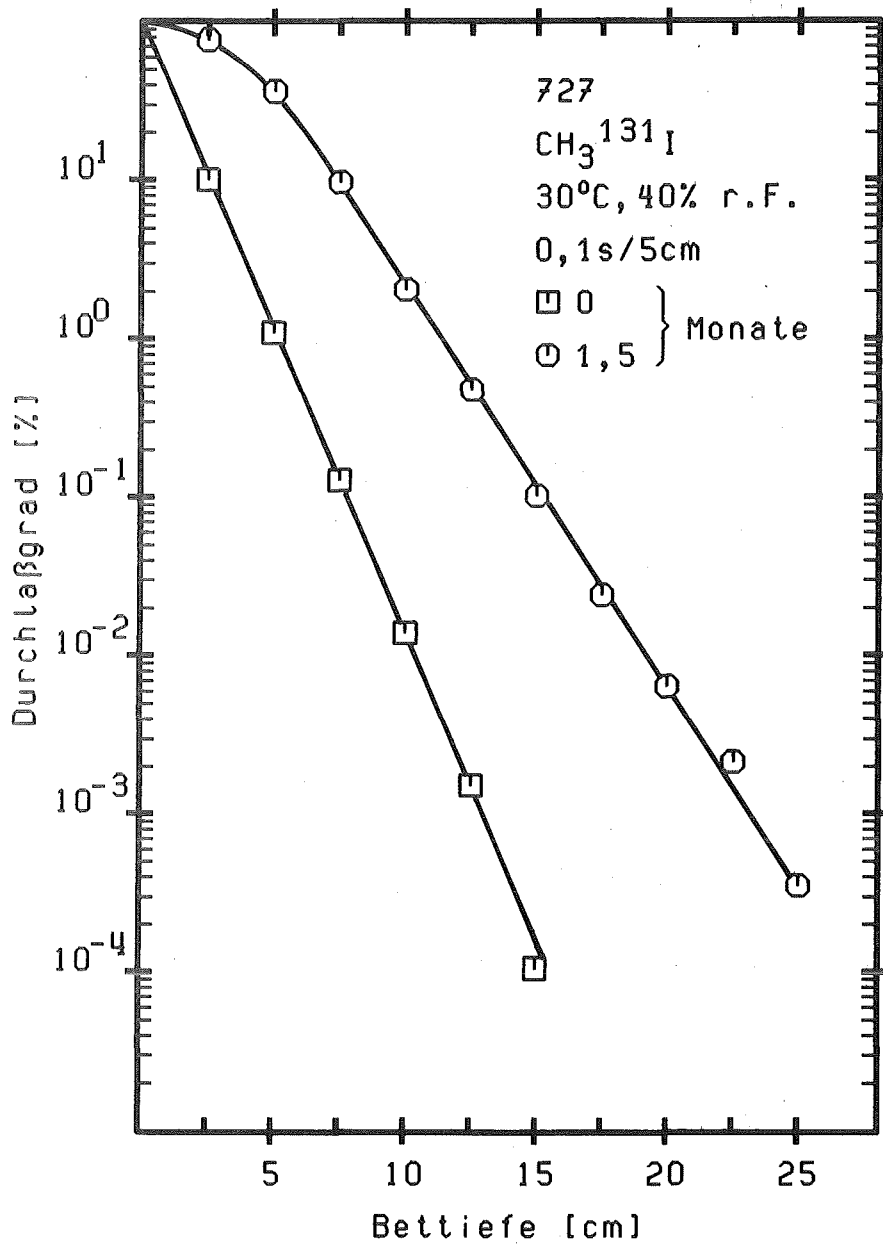


KfK LAF II 083116

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe
bei verschiedenen Alterungszeiten (R)

Abb. 1

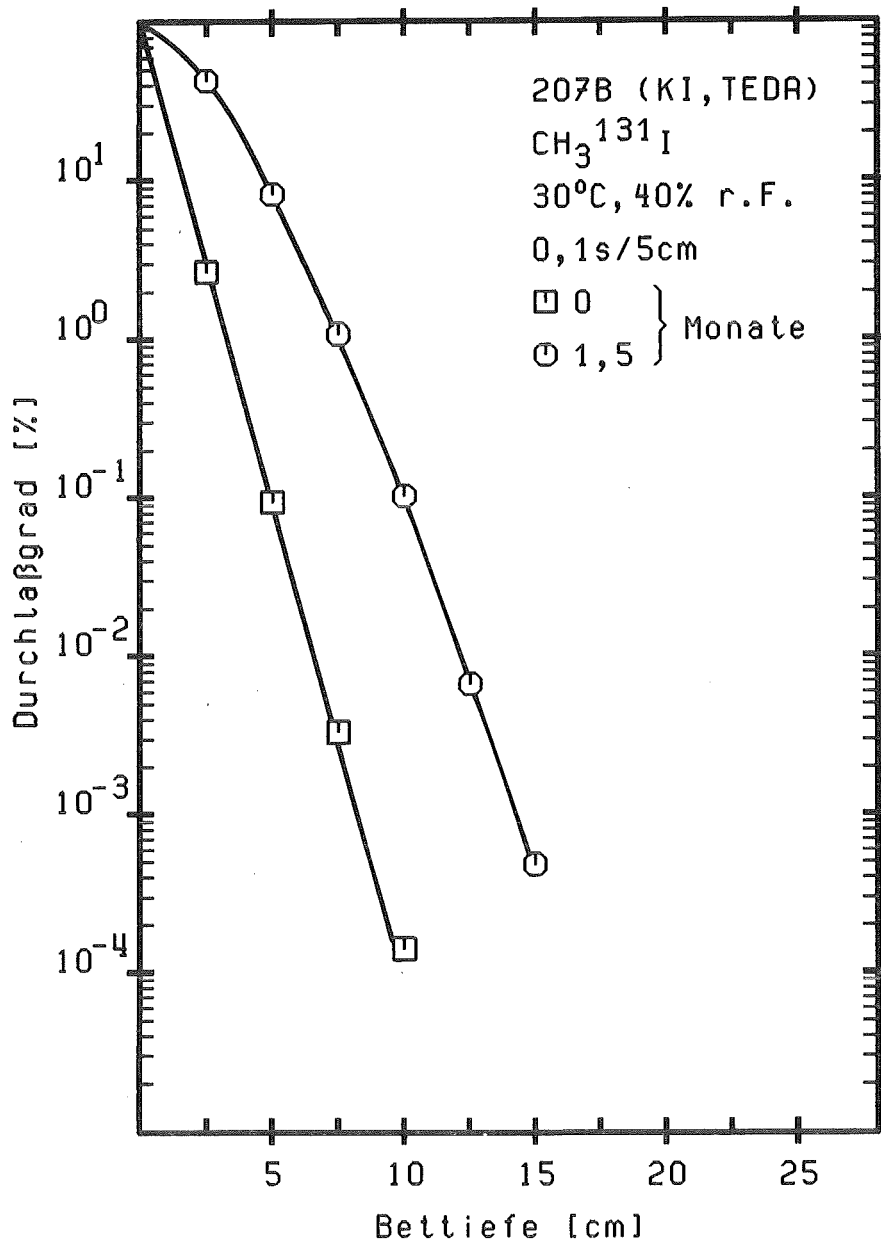
R: Revision (auch für die Abb. 2 - 5 geltend)



LAF II D83117

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe
bei verschiedenen Alterungszeiten (R)

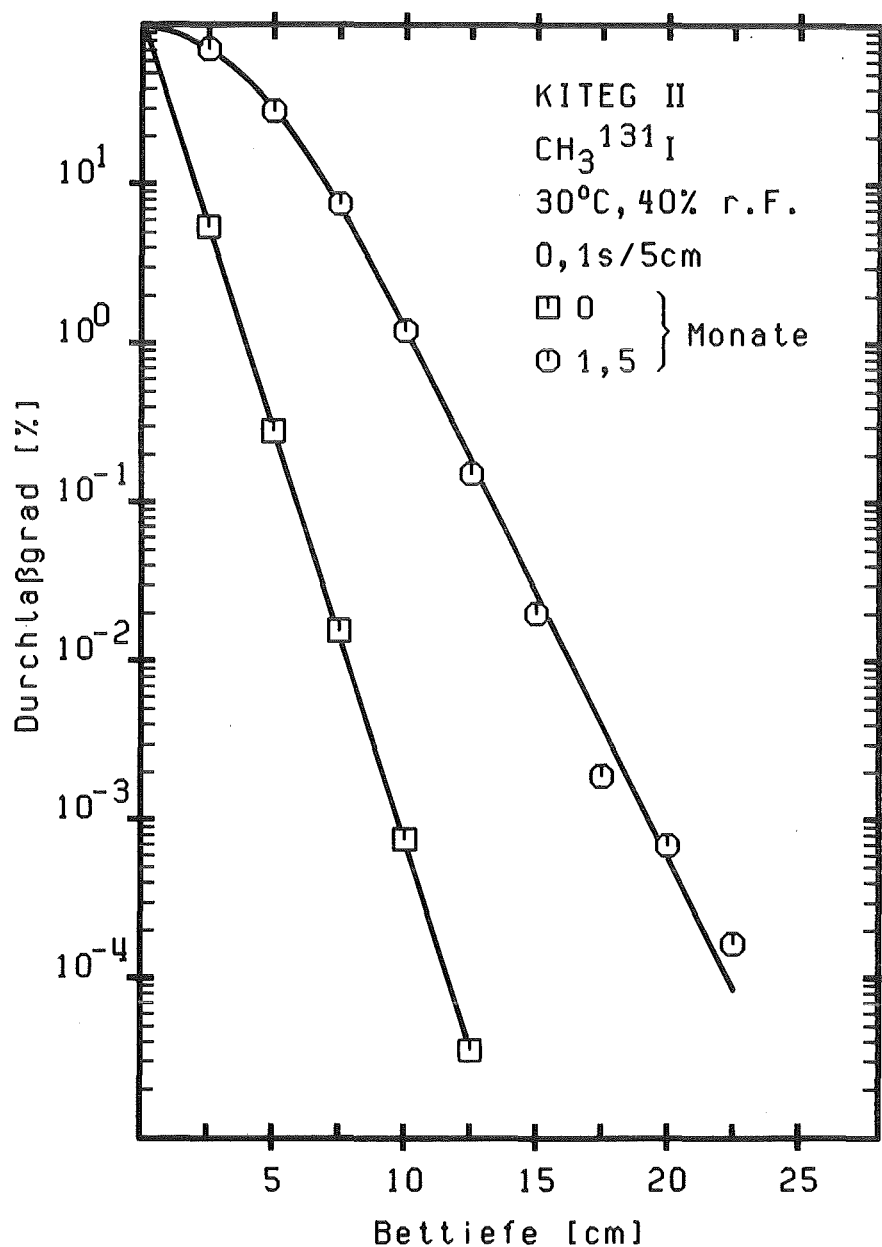
Abb. 2



KfK LAF II D83118

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe
bei verschiedenen Alterungszeiten (R)

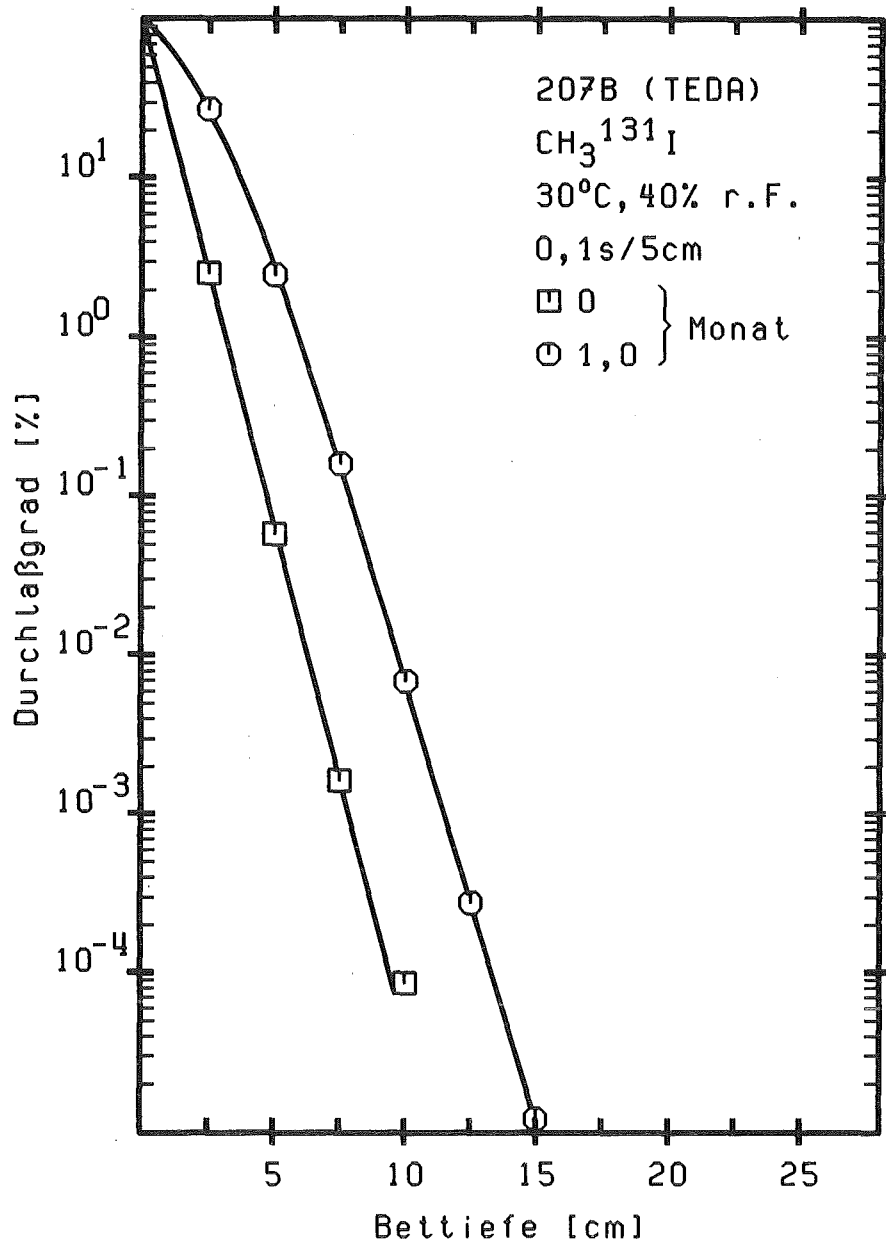
Abb. 3



KfK LAF II DB3119

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe bei verschiedenen Alterungszeiten (R)

Abb. 4

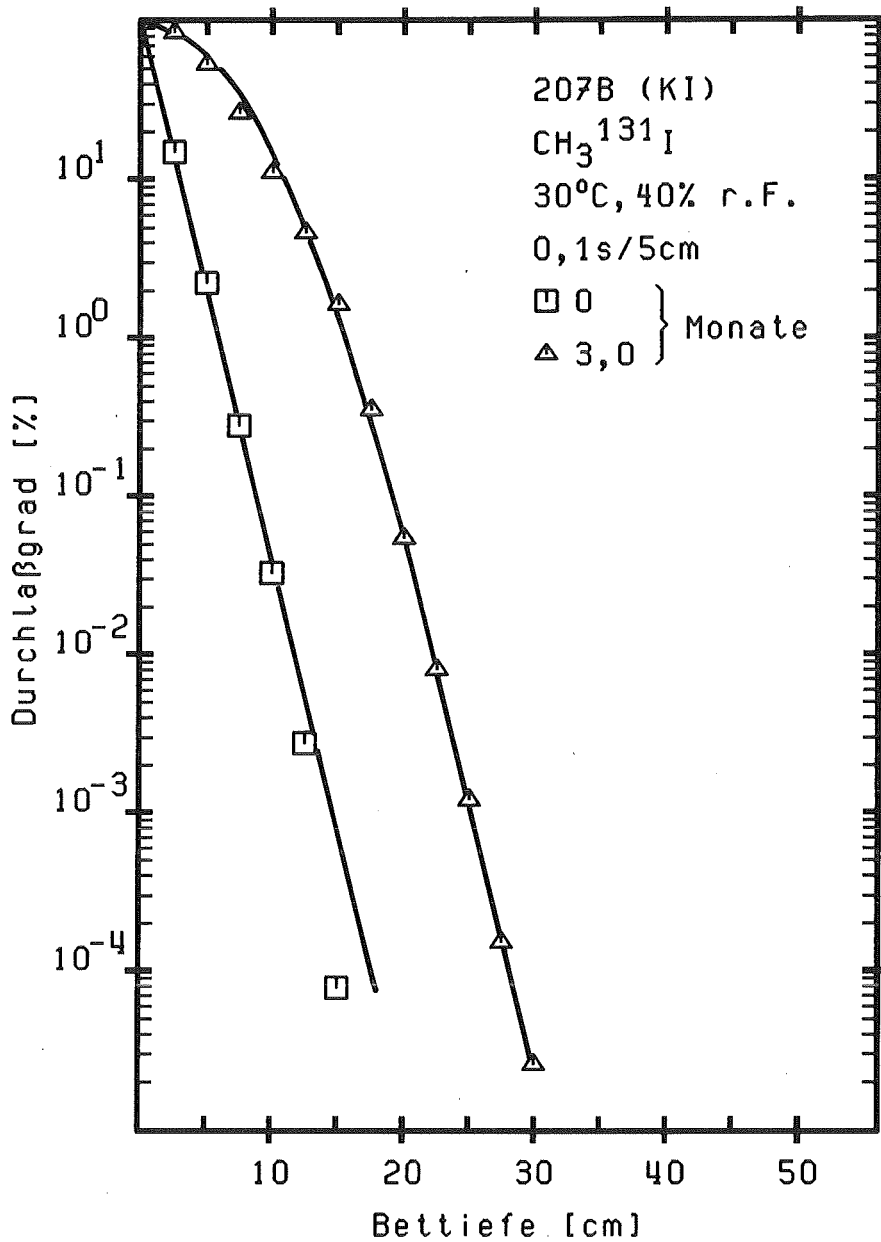


KfK LAF II D83120

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe
bei verschiedenen Alterungszeiten (R)

Abb. 5

Alterungszeit von 1,0 statt 1,5 Monaten wegen Gerätedefekts

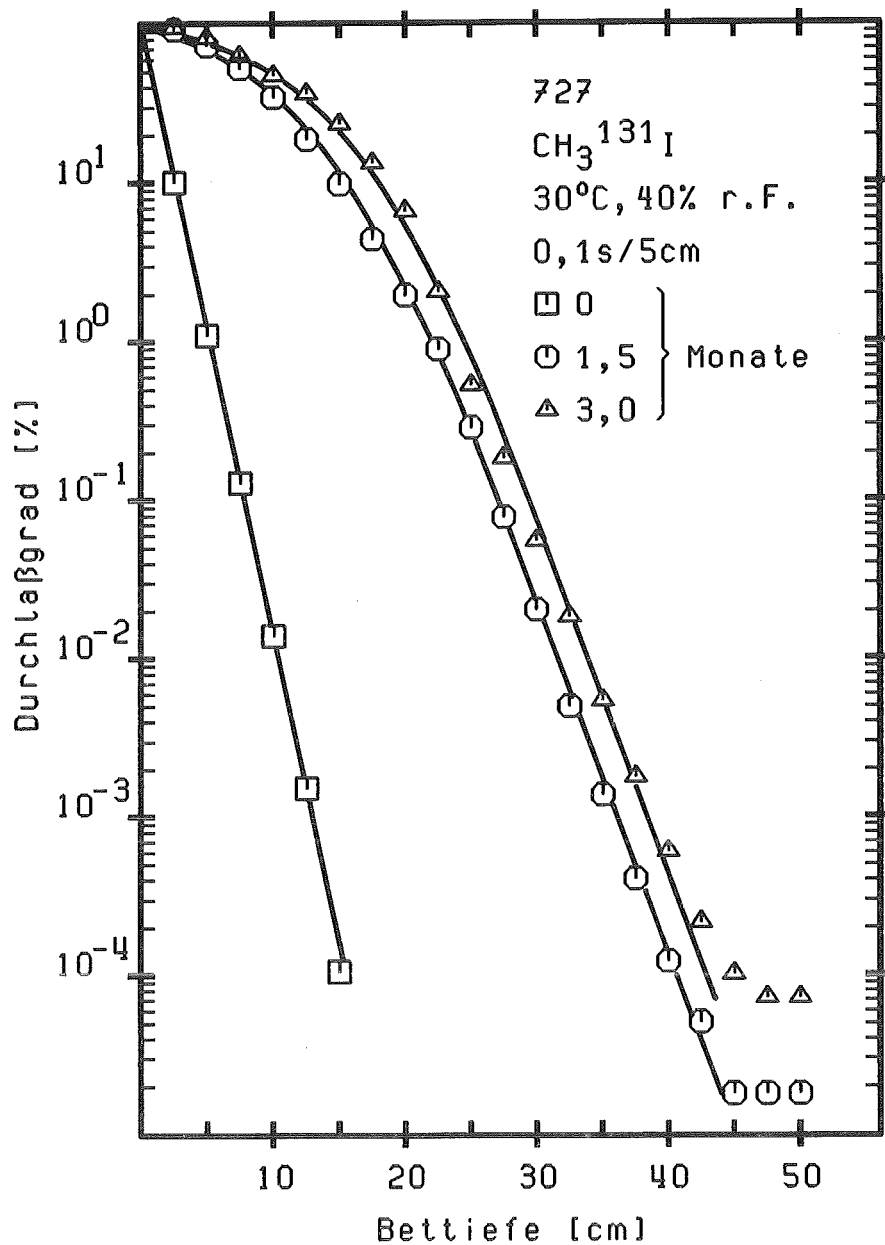


KfK LAF II DB3121

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe bei verschiedenen Alterungszeiten (L)

Abb. 6

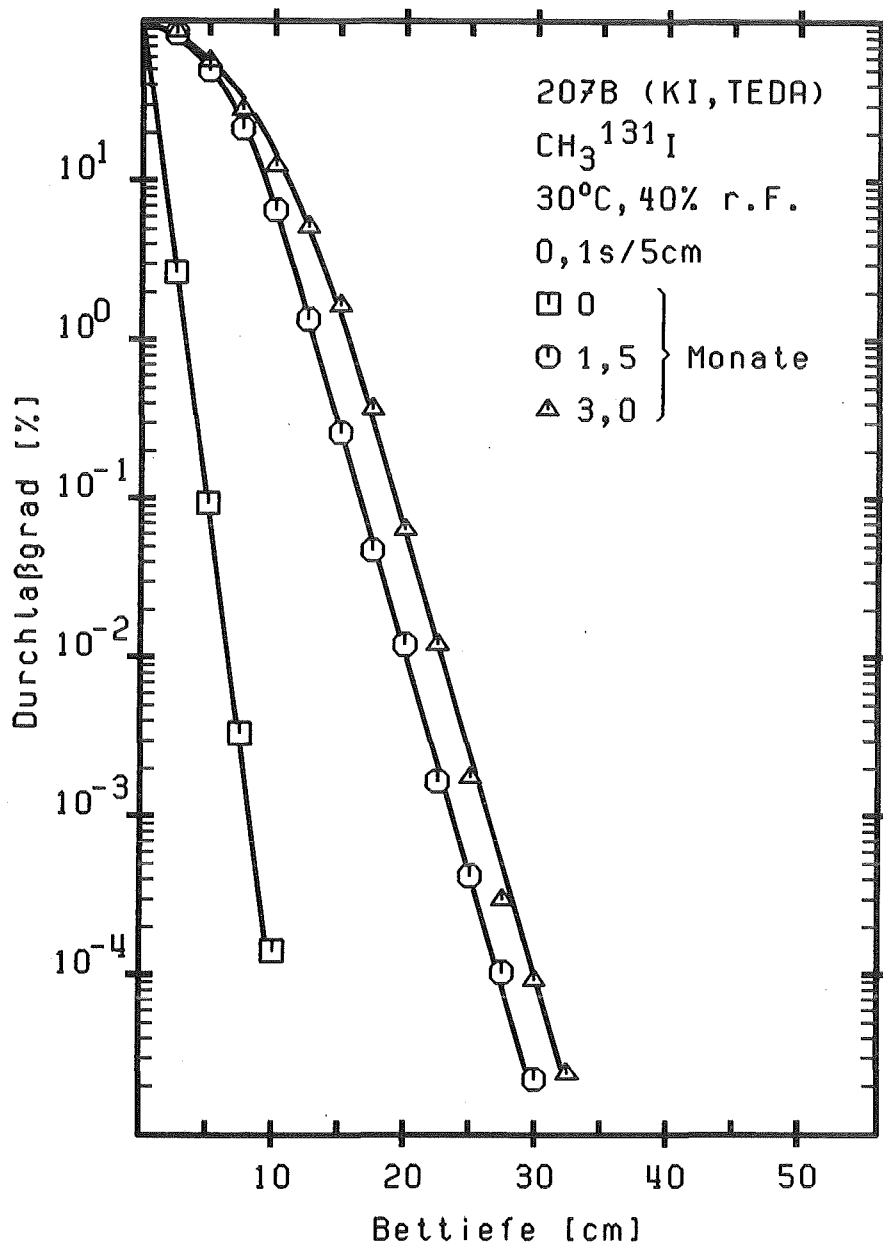
L: Leistungsbetrieb (auch für die Abb. 6 - 10 geltend)



KfK LAF II D83122

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe bei verschiedenen Alterungszeiten (L)

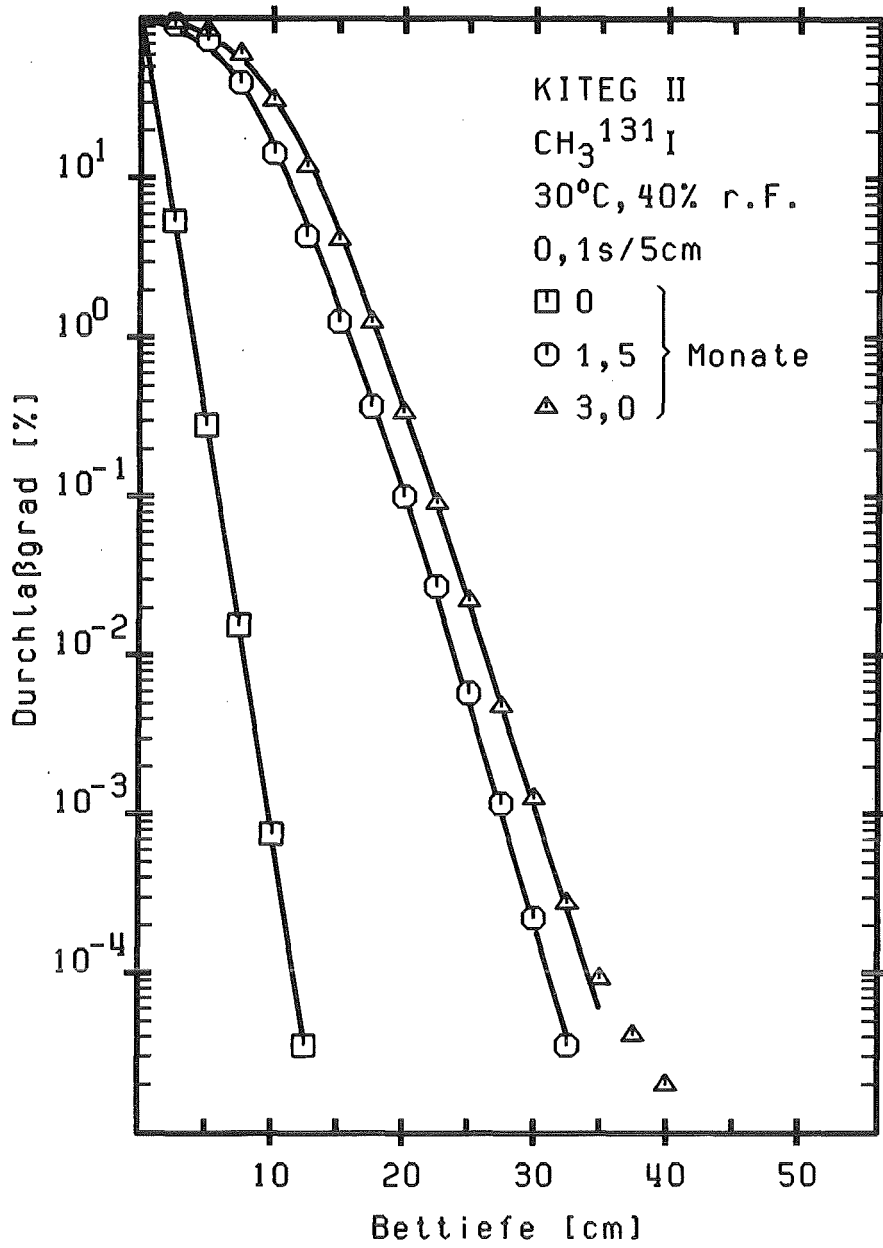
Abb. 7



KfK LAF II D83123

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe bei verschiedenen Alterungszeiten (L)

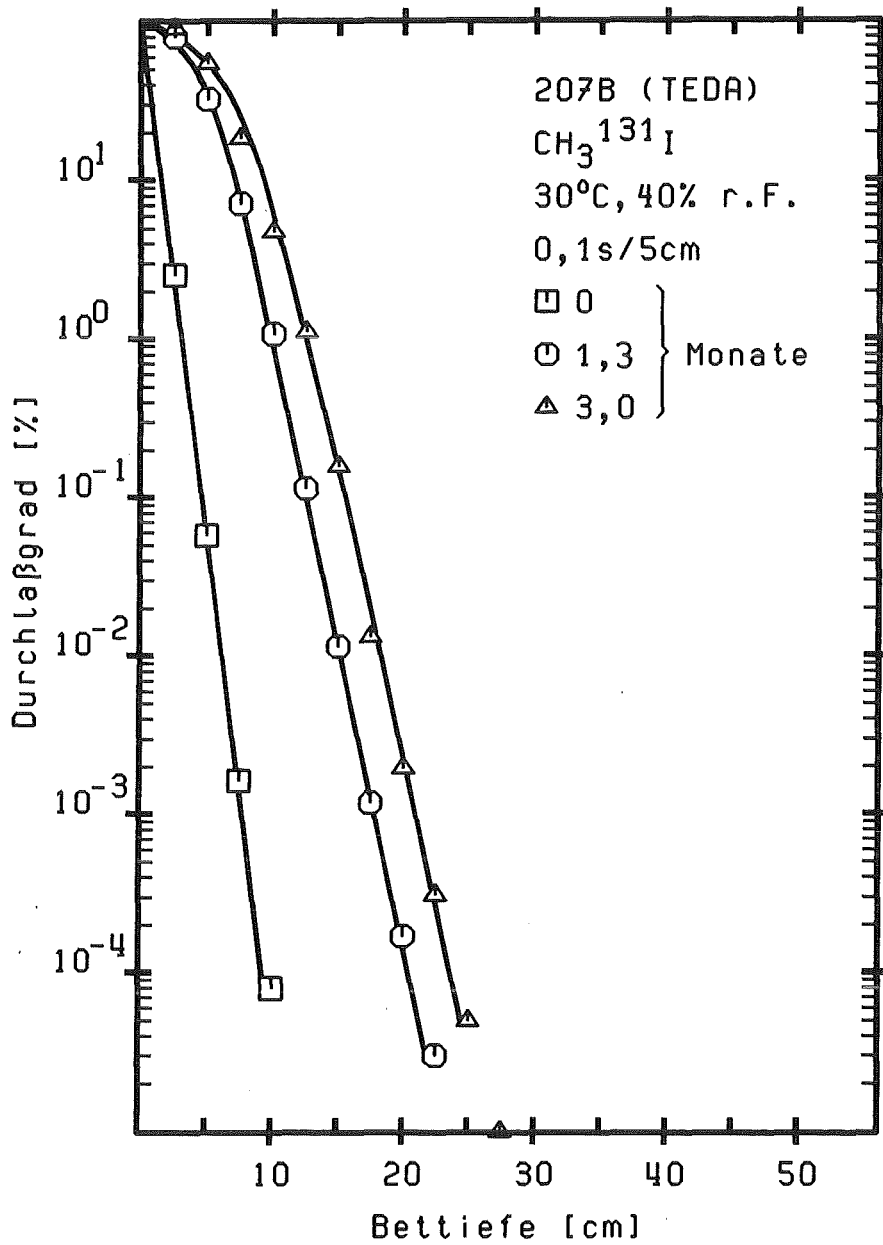
Abb. 8



KfK LAF II D83124

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe bei verschiedenen Alterungszeiten (L)

Abb. 9

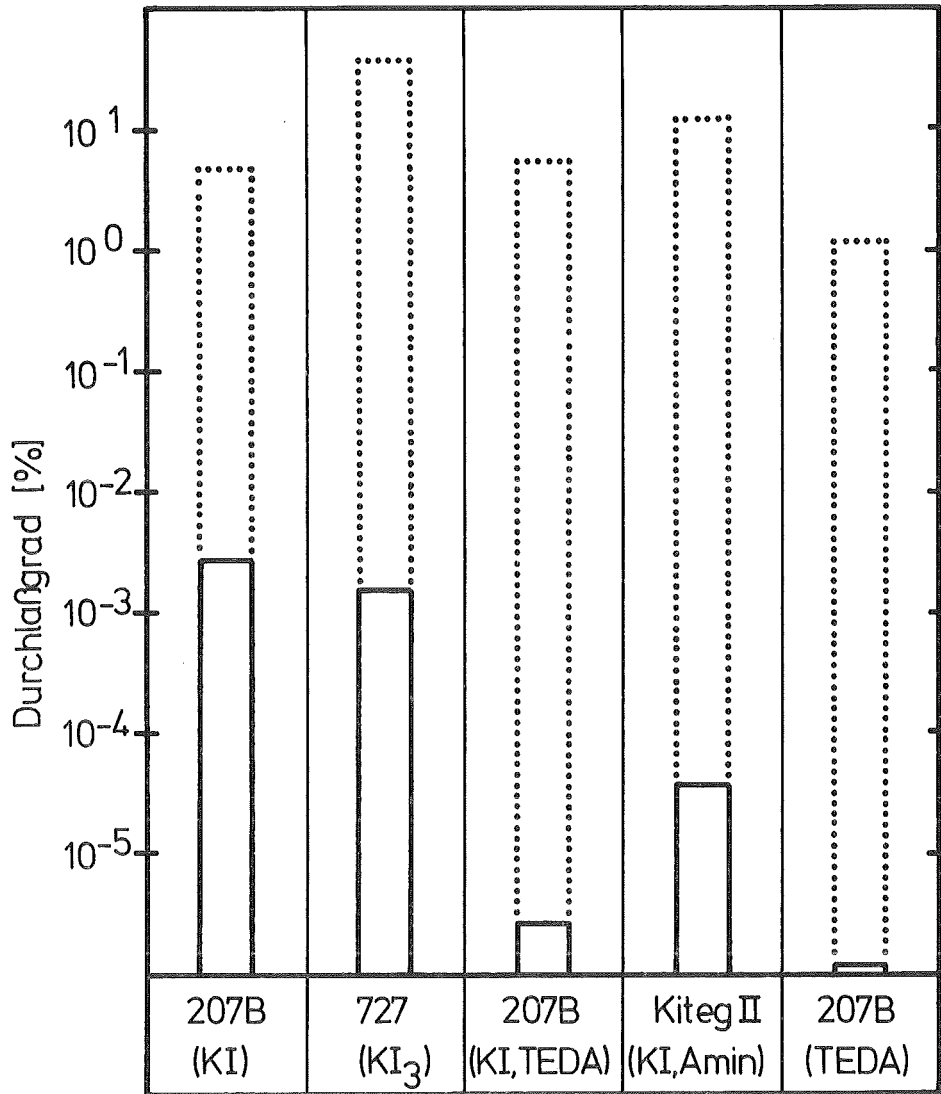


KfK LAF II D83125

Durchlaßgrad als Funktion der Bettiefe bei verschiedenen Alterungszeiten (L)

Abb. 10

Alterungszeit von 1,3 statt 1,5 Monaten wegen Gerätedefekts

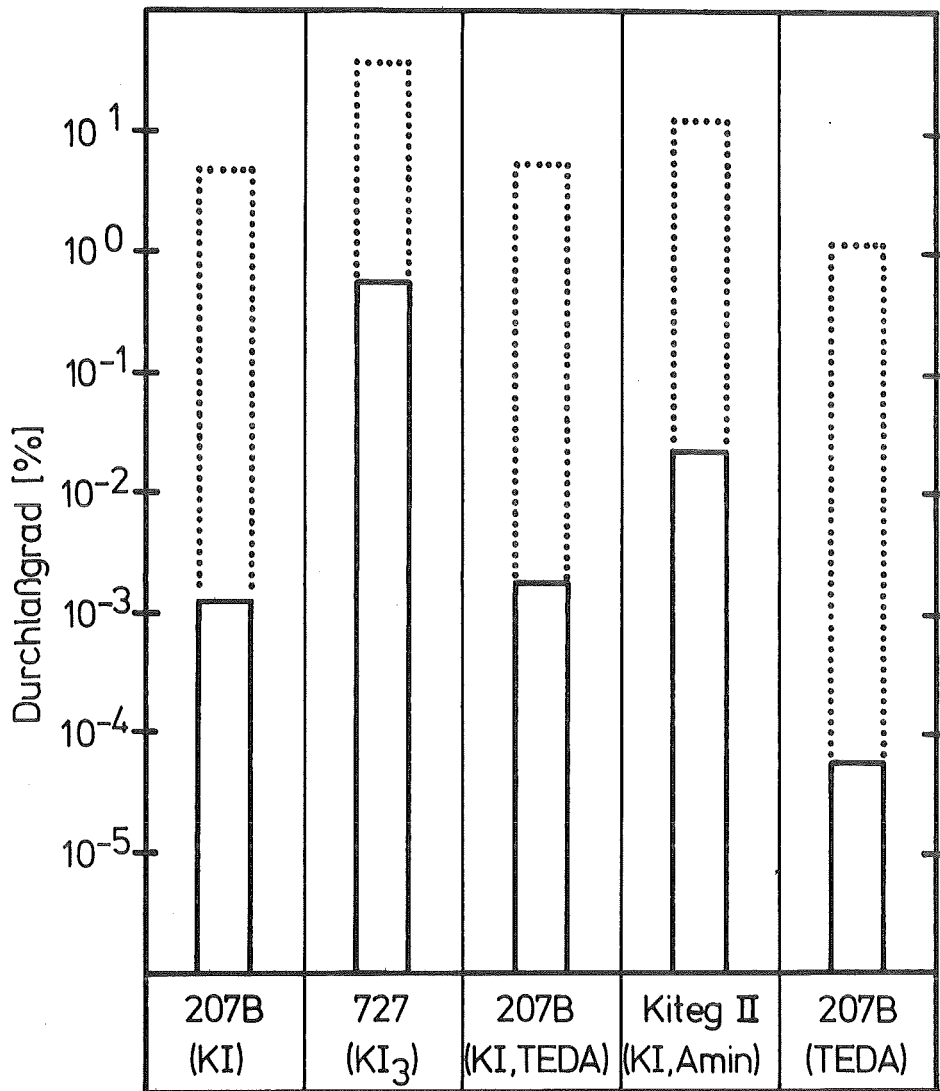


— 0 Monate; 3 Monate (L)
30°C; 40% r.F.; 0,1s/5cm; 12,5 cm



Durchlaßgrad verschiedener imprägnierter Aktivkohlen für $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ bei verschiedenen Alterungszeiten (L : Leistungsbetrieb)

Abb. 11



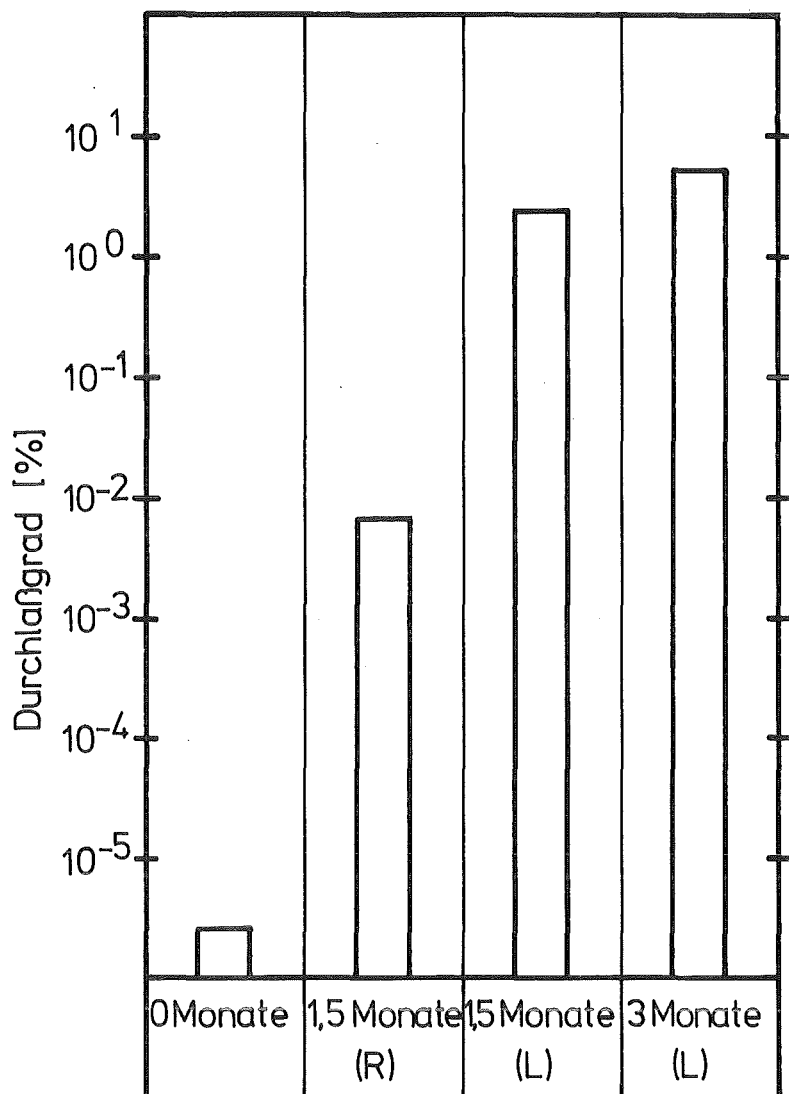
..... 12,5 cm ; — 25,0 cm

30 °C; 40 % r.F. ; 0,1s/5cm; 3 Monate (L)



Durchlaßgrad verschiedener imprägnierter Aktivkohlen für CH₃¹³¹I bei verschiedenen Bettiefen (L: Leistungsbetrieb)

Abb. 12

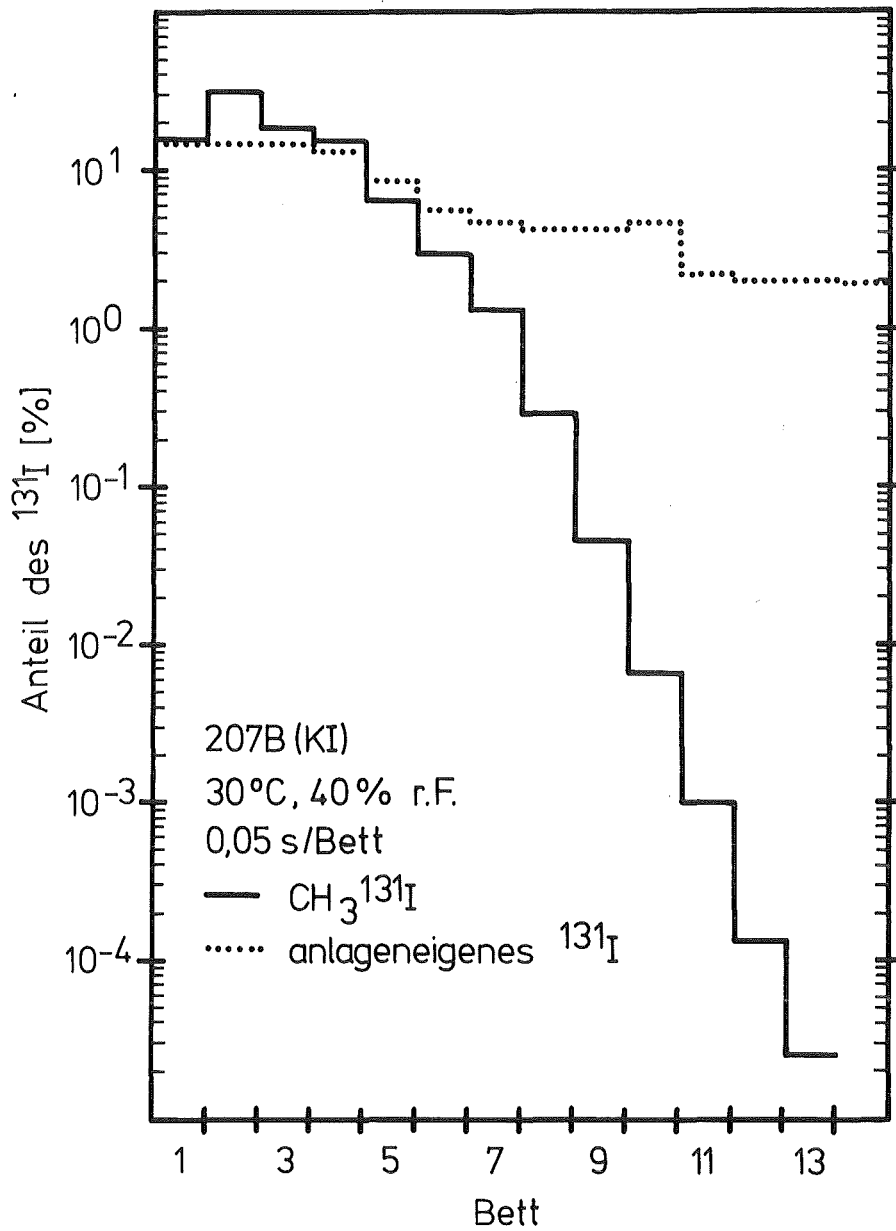


R: Revision ; L : Leistungsbetrieb
30 °C ; 40 % r.F. ; 0,1 s/5 cm ; 12,5 cm

KfK LAF II D844

Durchlaßgrad der Aktivkohle 207B (KI, TEDA)
für $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ bei verschiedenen Alterungszeiten

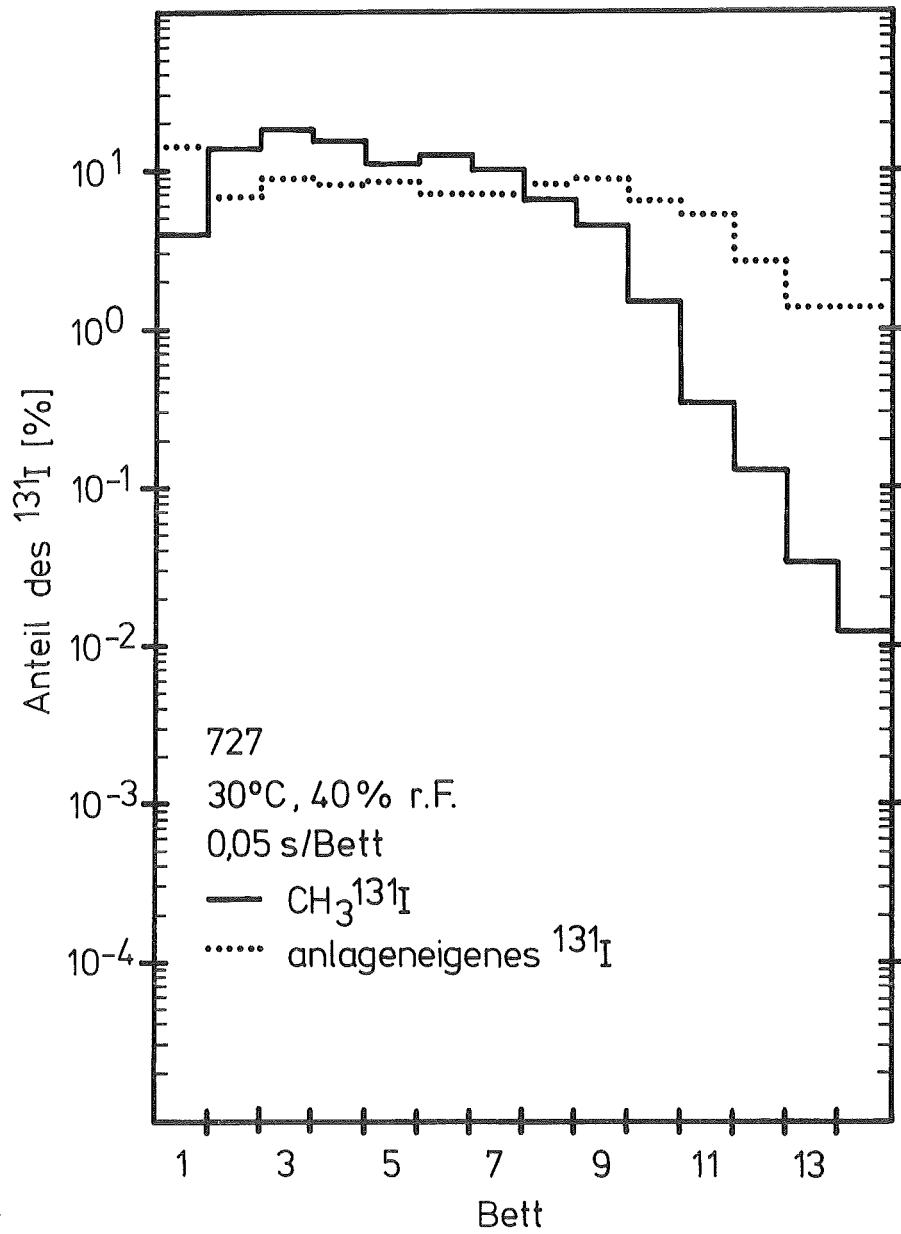
Abb. 13



KIK LAF II D845

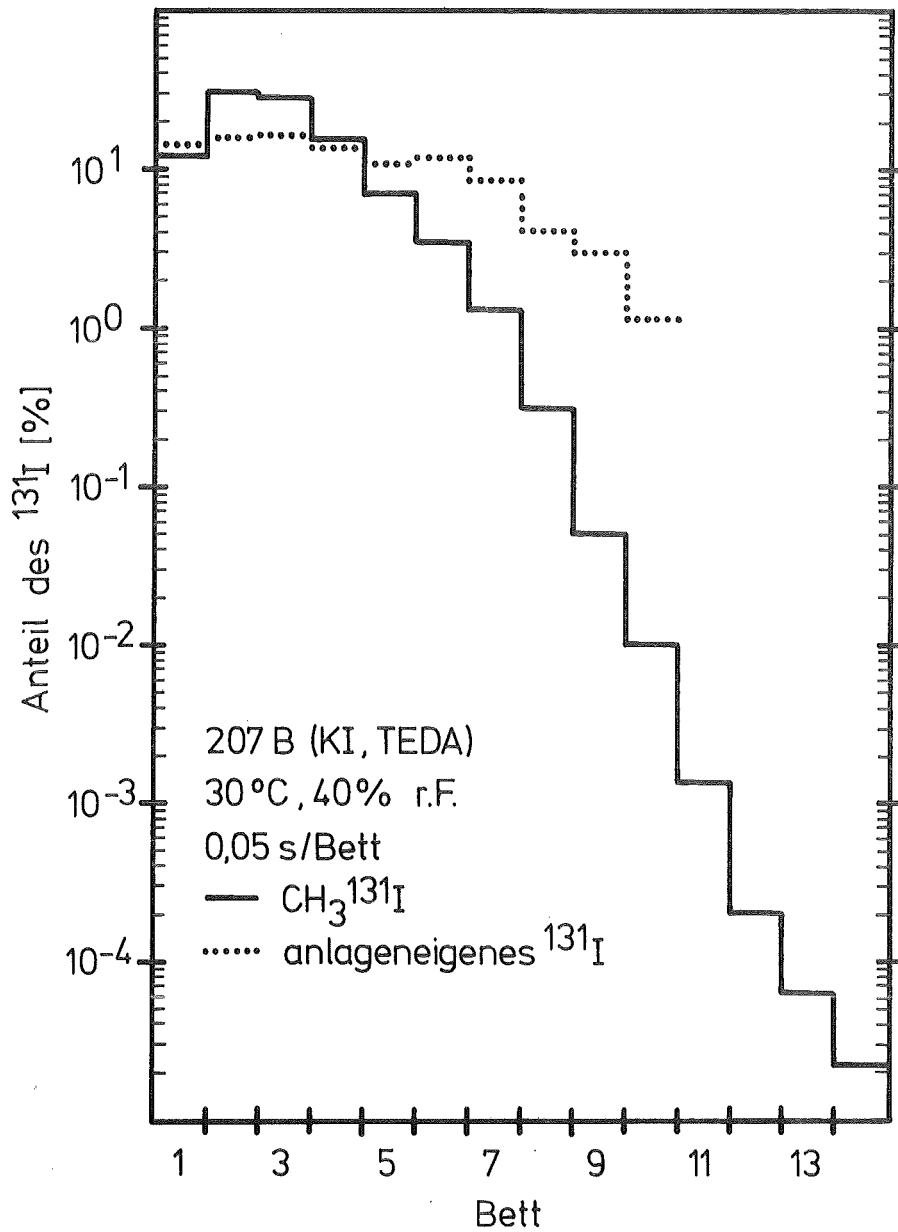
Verteilung des ^{131}I auf die Aktivkohlebetten
bei einer Alterungszeit von 3 Monaten (Leistungsbetrieb)

Abb. 14



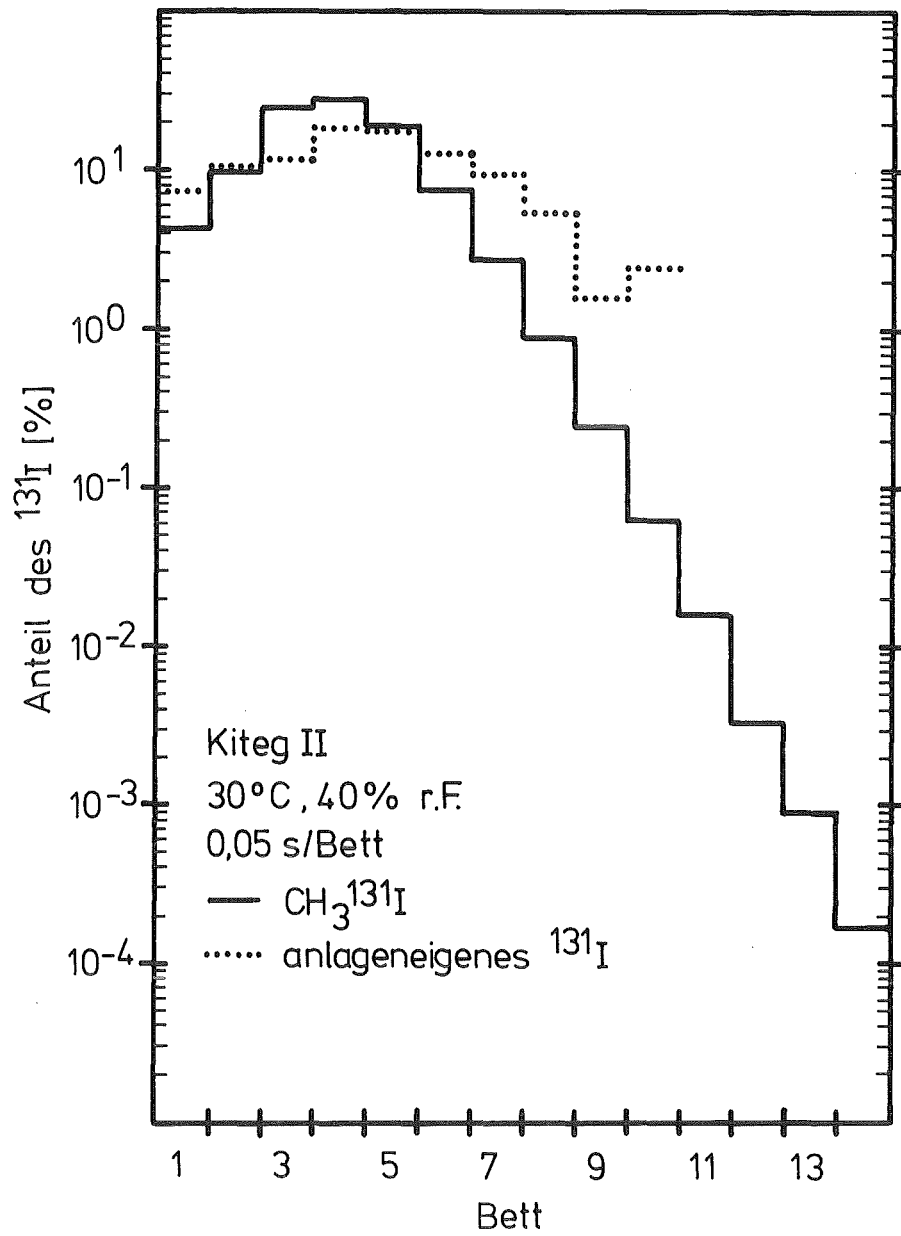
Verteilung des ^{131}I auf die Aktivkohlebetten
bei einer Alterungszeit von 3 Monaten (Leistungsbetrieb)

Abb. 15



Verteilung des ^{131}I auf die Aktivkohlebetten
bei einer Alterungszeit von 3 Monaten (Leistungsbetrieb)

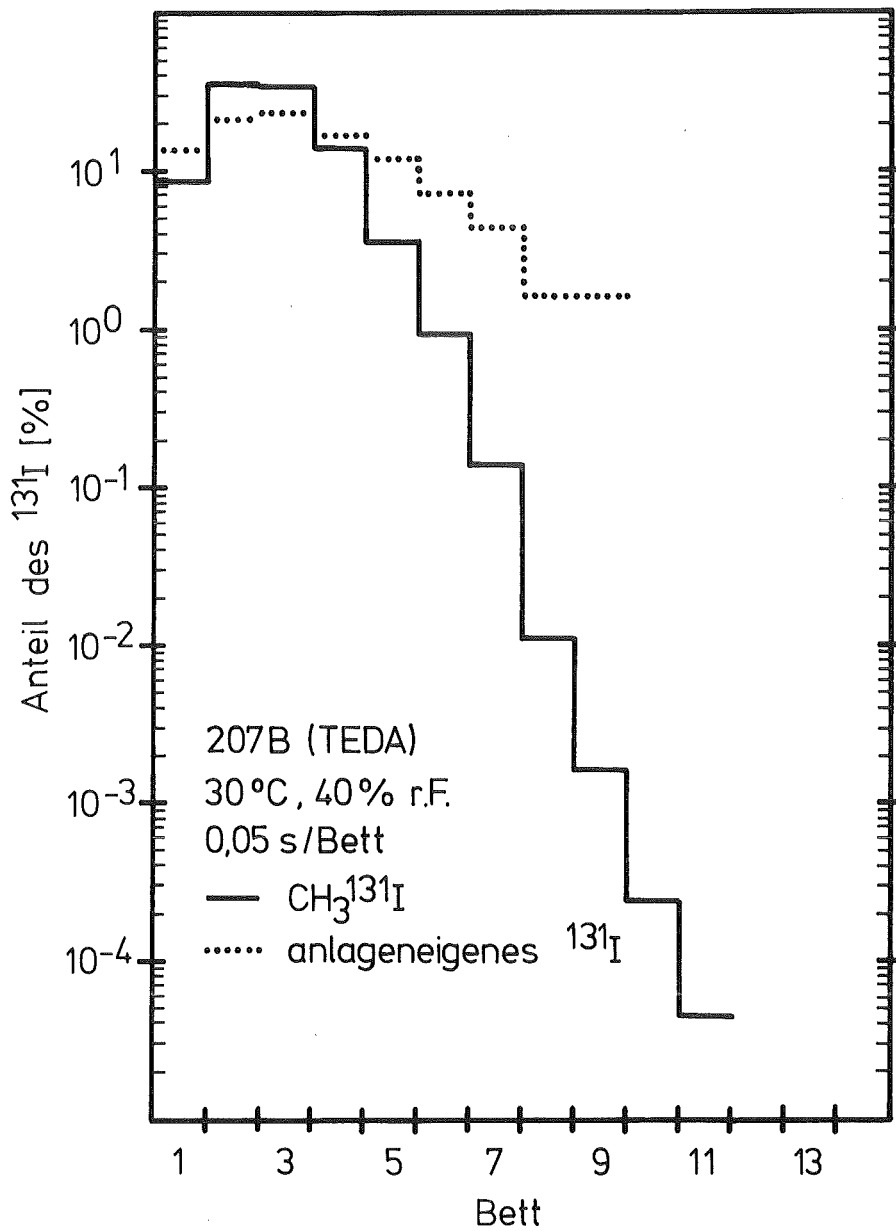
Abb. 16



KIK LAF II D848

Verteilung des ^{131}I auf die Aktivkohlebetten
bei einer Alterungszeit von 3 Monaten (Leistungsbetrieb)

Abb. 17



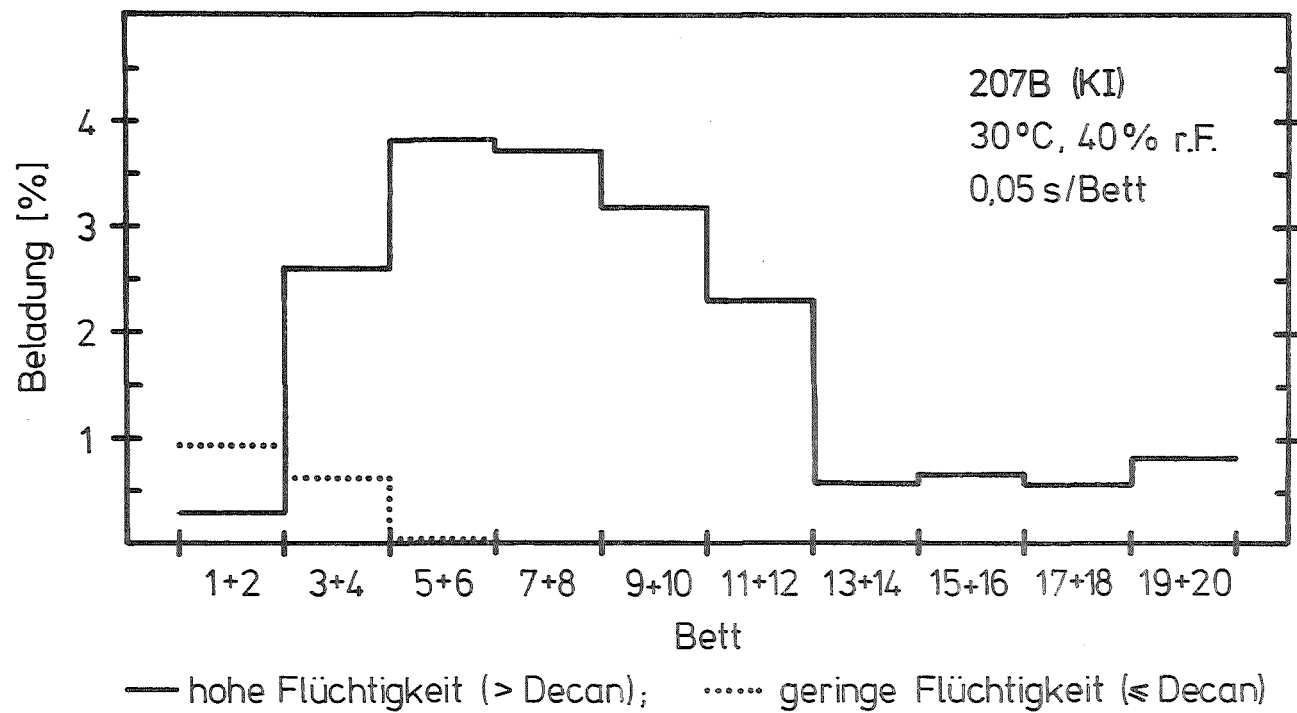
Verteilung des ^{131}I auf die Aktivkohlebetten.
bei einer Alterungszeit von 3 Monaten (Leistungsbetrieb)

4.2 Weitere Untersuchungen

Wie erwähnt, wurde bei der Aktivkohle 207B (KI) nach einer Alterung von drei Monaten ebenfalls die Beladung mit organischen Substanzen und die Alkalinität untersucht. Abb. 19 zeigt die Beladung der Betten mit organischen Substanzen. (Die Beladung wurde auf das Gewicht der beladenen Aktivkohle bezogen.) Es wird zwischen Substanzen hoher und niedriger Flüchtigkeit unterschieden. Erstere bestanden insbesondere aus Toluol, Xylol und Nonan, letztere aus Decan und Dodecan. Die leichtflüchtigen Stoffe wurden auf allen Betten beobachtet, vor allem auf den Betten 3 bis 12. Die schwerflüchtigen Stoffe dagegen wurden fast ausschließlich auf den Betten 1 bis 4 festgestellt. Das sind die Betten, die eine besonders niedrige Abscheidung von $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ aufwiesen (Abb. 6, 14).

Die pH-Wert-Messungen im H_2O -Extrakt der gealterten Aktivkohle ergaben im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderung gegenüber der frischen Aktivkohle.

Die Befunde hinsichtlich der Beladung der gealterten Aktivkohle mit organischen Substanzen und der Alkalinität zeigen, daß, in Übereinstimmung mit früheren Messungen im DWR 4 /12/, die Alterung vorwiegend auf Adsorption von schwerflüchtigen organischen Stoffen (Decan, Dodecan) beruhte.



KIK LAF II D8410

Beladung der Betten mit organischen Substanzen verschiedener Flüchtigkeit bei einer Alterungszeit von 3 Monaten (Leistungsbetrieb)

Abb. 19

5. Zusammenfassung

Es wurden Untersuchungen zur Alterung von fünf verschiedenen imprägnierten Aktivkohlen in der Anlagenraumabluft eines deutschen Druckwasserreaktors (DWR 4) während Zeiten von bis zu drei Monaten durchgeführt. Neben der Abscheidung von Methyliodid ($\text{CH}_3^{131}\text{I}$) wurde die Abscheidung von anlageneigenem, in der Abluft vorhandenem ^{131}I bestimmt. Außerdem wurde die Ursache der Alterung untersucht.

Es wurden folgende wesentlichen Ergebnisse erzielt:

a) Abscheidung von $\text{CH}_3^{131}\text{I}$:

Bei Aktivkohlen, die nur mit KI_x imprägniert sind, war die Alterung geringer als bei Aktivkohlen, die zusätzlich oder ausschließlich mit einem tertiären Amin (z. B. TEDA) imprägniert sind. Infolge besserer Werte im Neuzustand wurde bei reiner TEDA-Imprägnierung trotzdem die höchste Abscheidung festgestellt.

b) Abscheidung von anlageneigenem ^{131}I :

Bei den verschiedenen Aktivkohlen ergaben sich keine entscheidenden Unterschiede.

c) Ursache der Alterung:

Die Alterung beruhte vorwiegend auf Adsorption von organischen Stoffen geringer Flüchtigkeit (Decan, Dodecan).

6. Literatur

- /1/ Reaktorsicherheitskommission,
RSK-Leitlinien für Druckwasserreaktoren,
Gesellschaft für Reaktorsicherheit (1981)
- /2/ Normenausschuß Kerntechnik im DIN,
Lüftungstechnische Anlagen in Kernkraftwerken, DIN 25 414 (1983)
- /3/ Der Bundesminister der Justiz,
Bekanntmachung von Empfehlungen der Reaktor-Sicherheitskommission
und der Strahlenschutzkommission (Störfallberechnungsgrundlagen für
die Leitlinien des BMI zur Beurteilung der Auslegung von Kernkraft-
werken mit DWR gemäß § 28 Abs. 3 StrlSchV),
Beilage zum Bundesanzeiger 245 (1983) 10
- /4/ Wilhelm, J.G. et al.,
Behavior of gasketless deep bed charcoal filters for radioiodine removal
in LWR power plants,
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego, 20 - 23 Oct. 1980,
CONF - 801 038, p. 465
- /5/ Wilhelm, J.G. et al.,
Operational experience with iodine filters at German LWRs,
CEC Seminar on Iodine Removal from Gaseous Effluents in the
Nuclear Industry, Mol, 21 - 24 Sept. 1981,
V/5283/82, p. 625
- /6/ Kovach, J.L.,
The evaluation and current state of radio-iodine control,
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego, 20 - 23 Oct. 1980,
CONF - 801 038, p. 417
- /7/ Wilhelm, J.G.,
Iodine filters in nuclear installations,
Commission of the European Communities,
V/2110/83 (1982)
- /8/ Billings, B.H.M. et al.,
The desorption of chemisorbed oxygen from activated carbons and its
relationship to ageing and methyl iodide retention efficiency,
Carbon 22 (1984) 83
- /9/ Ben-Haim, Y.,
Design against weathering of iodine filters,
Nucl. Techn. 47 (1980) 110

- /10/ Underhill, D., Laskie, J.,
Modified TEDA impregnants for methyl iodide removal,
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference,
San Diego, 20 - 23 Oct. 1980,
CONF - 801 038, p. 531
- /11/ Kovach, J.L. et al.,
TEDA vs. quinuclidine: evaluation and comparison of two tertiary
amine impregnants for methyl iodide removal from flow air stream,
17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Denver, 2 - 5 Aug. 1982,
CONF - 820 833, p. 652
- /12/ Deuber, H.,
Untersuchungen zur Abscheidung von ^{131}I durch ein Iodfilter eines
Druckwassereaktors,
KfK 3594 (1983)
- /13/ Holladay, D.W.,
A literature survey: methods for the removal of iodine species from
off-gases and liquid waste streams of nuclear power and nuclear fuel
reprocessing plants, with emphasis on solid sorbents,
ORNL/TM - 6350 (1979)
- /14/ Furrer, J. et al.,
Alterung und Vergiftung von Iod-Sorptionsmaterialien in Kernkraftwerken/
Ageing and poisoning of iodine filters in nuclear power plants,
Kerntechnik 18 (1976) 313
- /15/ Wilhelm, J.G. et al.,
Untersuchung zur Ertüchtigung von Iodsorptionsfiltern zur Reinigung
der Abluft von Kernkraftwerken,
KfK 3194 B (1981)
- /16/ Wilhelm, J.G. et al.,
Alterung von Spaltiod-Sorptionsmaterialien,
KfK 2050 (1974) 84
- /17/ Deitz, V.R.,
Effects of weathering on impregnated charcoal performance,
NUREG / CR - 2112 (1981)
- /18/ Kovach, J.L., Rankovic, L.,
Evaluation and control of poisoning of impregnated carbons used for
organic iodide removal,
15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Boston, 7 - 10 Aug. 1978,
CONF - 780 819, p. 368

- /19/ Collins, R.D. et al.,
The ageing of charcoals used to trap radioiodine,
IAEA/NEA (OECD) Symposium on Management of Gaseous Wastes from
Nuclear Facilities,
Vienna, 18 - 22 Feb. 1980, STI/PUB/561, p. 571
- /20/ Hillary, J.J. et al.,
The ageing of European charcoals used to trap radio-iodine,
CEC Seminar on Iodine Removal from Gaseous Effluents in the
Nuclear Industry, Mol, 21 - 24 Sept. 1981, V/5283/82, p. 167
- /21/ Deuber, H.,
Die physikalisch-chemischen Radioiodkomponenten in der Abluft eines
Druckwasserreaktors (DWR 3),
KfK 3207 (1981)
- /22/ Deuber, H.,
Die physikalisch-chemischen ^{131}I -Komponenten in der Abluft eines
Siedewasserreaktors (SWR 5),
KfK 3666 (1984)
- /23/ Deuber, H., Gerlach, K.,
Laboratory tests of activated carbon for methyl iodide retention:
influence of various parameters,
IAEA Seminar on the Testing and Operating of Off-Gas Cleaning Systems
at Nuclear Facilities,
Karlsruhe, 3 - 7 May 1982, IAEA - SR - 72/34
- /24/ Furrer, J. et al.,
Alterung und Vergiftung von IodSORPTIONSMATERIALIEN,
KfK 2600 (1978) 126
- /25/ American Society for Testing and Materials,
Standard test method for pH of activated carbon,
ASTM D 3838 (1980)
- /26/ Shiomi, H. et al.,
A parametric study on removal efficiency of impregnated activated
charcoal and silver zeolite for radioactive methyl iodide,
17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Denver, 2 - 5 Aug. 1982,
CONF - 820 833, p.199
- /27/ Hillary, J.J., Taylor, L.R.,
The performance of commercially prepared impregnated charcoals for the
trapping of methyl iodide,
TRG 2906 (W) (1977)

- /28/ Deuber, H., Wilhelm, J.G.,
Occurrence of penetrating iodine species in the exhaust air of
PWR power plants,
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego, 20 - 23 Oct. 1980,
CONF - 801 038, p. 1354

- /29/ British Standard Institution,
Specification for test sieves,
BS 410 (1976)

- /30/ American Society for Testing and Materials,
Standard test method for particle size distribution of granular
activated carbon,
ASTM D 2862 (1970)

- /31/ Wilhelm, J. G.,
Kernforschungszentrum Karlsruhe,
persönliche Mitteilung (1984)

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des
Bundesministers des Innern gefördert.

An der Durchführung und Auswertung der Messungen waren beteiligt:
R. Butz, A. Hengst, A. Ladanyi, R. Sommerlatt und S. Winkler.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden von R. Kaempfer
durchgeführt.