

51

Int. Cl. 2:

**G 21 F 9/02**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DE 24 48 105 B 2**

11

# **Auslegeschrift 24 48 105**

21

Aktenzeichen: P 24 48 105.8-33

22

Anmeldetag: 9. 10. 74

43

Offenlegungstag: 22. 4. 76

44

Bekanntmachungstag: 1. 2. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

—

54

Bezeichnung: Verfahren zur Beseitigung von radioaktivem Krypton und radioaktivem Xenon aus der Abluft von Kernreaktoren

71

Anmelder: Bergwerksverband GmbH, 4300 Essen

72

Erfinder: Schröter, Hans-Jürgen, Dr.; Zündorf, Dieter;  
Jüntgen, Harald, Prof. Dipl.-Chem. Dr.;  
Knoblauch, Karl, Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; 4300 Essen

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

GB 13 10 100

Kerntechnik, 13. Jg., 1971, Nr. 5, S. 214-219

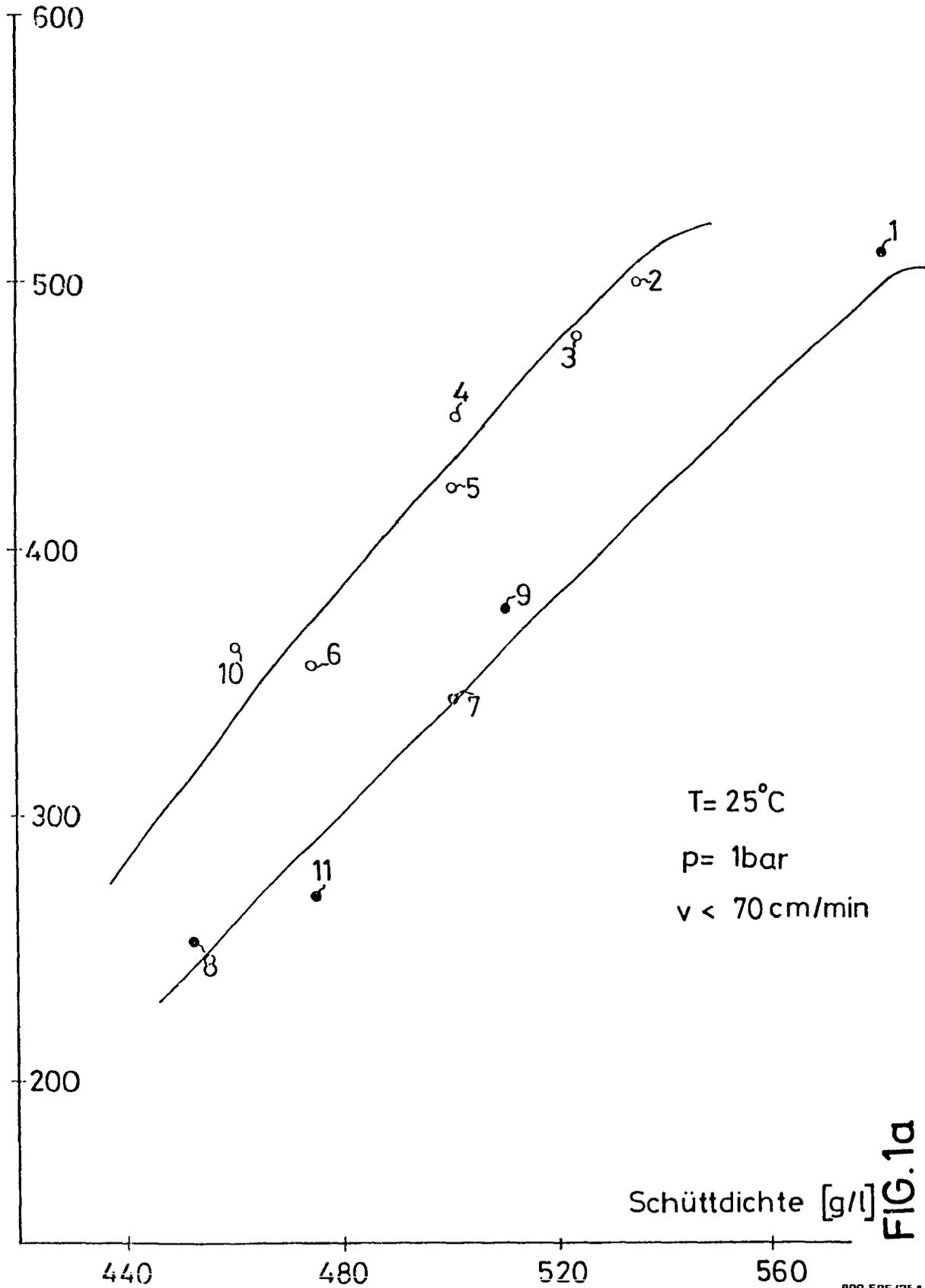
Ullmann: Encyclopädie der techn. Chemie, 4.

Aufl., Bd. 2, 1972, S. 601-604

**DE 24 48 105 B 2**

R (Xenon)  
[cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>]

Nummer: 24 48 105  
Int. Cl.2: G 21 F 9/02  
Bekanntmachungstag: 1. Februar 1979



T= 25°C  
p= 1bar  
v < 70 cm/min

Schüttdichte [g/l] FIG.1a

## Patentanspruch:

Verfahren zur Beseitigung von radioaktivem Krypton und radioaktivem Xenon aus der Abluft von Kernreaktoren, bei dem die Abluft durch mit Aktivkohle einer Schüttdichte zwischen 450 und 650 g/l gefüllte Säulen geleitet wird, wobei die lineare Strömungsgeschwindigkeit der Abluft zwischen einer maximalen linearen Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1000 cm/min bei Xenon und 10 000 cm/min bei Krypton und einer Mindestgeschwindigkeit von etwa 6 cm/min eingestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß Aktivkohle verwendet wird, deren Methanol-Adsorptionsisotherme so beschaffen ist, daß die Differenz der Methanolbeladungen bei den relativen Sättigungen  $p/ps=0,025$  und  $p/ps=0,007$  oberhalb  $15 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>3</sup> Methanol pro cm<sup>3</sup> Aktivkohleschüttvolumen liegt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beseitigung von radioaktivem Krypton und radioaktivem Xenon aus der Abluft von Kernreaktoren, bei dem die Abluft durch mit Aktivkohle einer Schüttdichte zwischen 450 und 650 g/l gefüllte Säulen geleitet wird, wobei die lineare Strömungsgeschwindigkeit der Abluft zwischen einer maximalen linearen Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1000 cm/min bei Xenon und 10 000 cm/min bei Krypton und einer Mindestgeschwindigkeit von etwa 6 cm/min eingestellt wird.

Die Abluft von Kernreaktoren enthält in der Regel kurzlebige Radionuklide der Edelgase Krypton und Xenon, die vor Abgabe der Abluft an die Atmosphäre beseitigt werden müssen. Hierzu genügt es, die Spaltedelgase vor ihrer Abgabe an die Atmosphäre eine gewisse Zeit zurückzuhalten, damit ihre Radioaktivität weitgehend abklingen kann.

Es ist bekannt, eine solche zeitliche Verzögerung der Edelgasemission dadurch zu erreichen, daß man die Abluft durch mit Aktivkohle gefüllte lange Säulen leitet. Der sogenannte Retentionsfaktor  $R$  gibt dabei an, um wieviel sich die Verweilzeiten in einer Verzögerungsanlage durch die Anwesenheit dieser Aktivkohlen gegenüber der leeren Anlage vergrößern. Er wird allgemein in der Weise bestimmt, daß man einem Luftstrom am unteren Ende einer mit Aktivkohlen gefüllten Verzögerungsstrecke eine Stoßmarkierung, z. B. durch Injektion von radioaktivem Krypton-85 oder Xenon-133 aufprägt, die am oberen Ende der Säule mit geeigneten Detektoren, z. B. einem Zählratenmeßgerät, nachgewiesen wird (Kerntechnik, 13. Jahrgang [1971] Nummer 5, Seiten 214 – 219).

Es ist weiter bekannt, daß als Füllmaterial sich solche Aktivkohlen bewährt haben, die eine Schüttdichte zwischen 450 und 650 g/l besitzen. Durch diese Aktivkohlen werden die Verweilzeiten dieser Edelgase gegenüber einer leeren Säule beträchtlich heraufgesetzt, da diese Aktivkohlen ein besonders langsames Hindurchwandern der Edelgase bewirken. Entsprechend hoch sind die Retentionsfaktoren. Die lineare Strömungsgeschwindigkeit der Abluft sollte in der Verzögerungsanlage zwischen einer maximalen Geschwindigkeit von etwa 1000 cm/min bei Xenon und 10 000 cm/min bei Krypton und einer Mindestgeschwindigkeit von etwa 6 cm/min liegen (GB-PS 13 10 100).

Es ist auch bekannt, daß bei der Auswahl geeigneter Aktivkohlen mit möglichst hohen Retentionsfaktoren in Verzögerungsanlagen nicht nur die Schüttdichte allein ausschlaggebend ist. Es kann daher vorkommen, daß sich das dynamische Adsorptionsgleichgewicht nicht an jeder Stelle der Verzögerungsanlage spontan einstellt, weil die Diffusion der Krypton- und Xenonmolekeln in den Aktivkohlekörnern diese Gleichgewichtseinstellung behindert. Es hat sich daher gezeigt, daß als weiteres Kriterium für die Verzögerung von radioaktiven Edelgasen die lineare Strömungsgeschwindigkeit der Abluft in der Verzögerungsanlage zu beachten ist (Carbon, Band 11 [1973] Seiten 93 bis 102).

Es ist schließlich auch bekannt daß Aktivkohlen Dämpfe, wie z. B. von Methanol adsorbieren, und zwar je nach der relativen Sättigung  $p/ps$  des Dampfes unterschiedlich viel. Die Abhängigkeit der adsorbierten Dampfmenge, d. h. der Beladung, von den relativen Sättigungswerten bezeichnet man als Adsorptionsisotherme (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, [1972] Seiten 601 – 604).

Dabei besteht ein Zusammenhang zwischen den relativen Sättigungen  $p/ps$  und den Porendurchmessern, unterhalb derer bei einer Methanolbeladung das Methanol kondensiert. Demzufolge entspricht die Methanolmenge, die von einer Aktivkohle bei einem bestimmten  $p/ps$ -Wert aufgenommen wird, dem Porenvolumen, das unterhalb eines mit dem betreffenden  $p/ps$ -Wert korrelierenden Porendurchmessers vorhanden ist. Die Umrechnung der Methanolisotherme von cm<sup>3</sup> Methanol, aufgetragen gegen  $p/ps$ , in cm<sup>3</sup> Porenvolumen, aufgetragen gegen den Porenradius, liefert daher eine integrale Porenradienverteilung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Krypton- und Xenonhaltigen Abluftstrom durch eine Verzögerungsstrecke, die mit Aktivkohlen definierter Porenstruktur, gekennzeichnet durch ihre Methanolbeladung, gefüllt ist, so zu leiten, daß längere Verzögerungszeiten oder, bezogen auf die Schüttvolumeneinheit, größere Retentionsfaktoren für Krypton und Xenon als die bisher bekannten erreicht werden, um auf diese Weise radioaktives Krypton und Xenon aus der Abluft zu beseitigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß beim eingangs geschilderten Verfahren dadurch gelöst, daß Aktivkohle verwendet wird, deren Methanol-Adsorptionsisotherme so beschaffen ist, daß die Differenz der Methanolbeladungen bei den relativen Sättigungen  $p/ps=0,025$  und  $p/ps=0,007$  oberhalb  $15 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>3</sup> Methanol pro cm<sup>3</sup> Aktivkohleschüttvolumen liegt.

Die Erfindung beruht demnach auf der Erkenntnis, daß für die Verzögerung gewisser strömender Edelgase mit Aktivkohlen nicht nur eine ausgesprochen niedrige innere Oberfläche, also eine höhere Schüttdichte sowie ein bestimmter Gasgeschwindigkeitsbereich von wesentlicher Bedeutung sind, sondern wegen des Einflusses des Mikroporensystems auch die Größe und Radienverteilung dieser Mikroporen selbst. Deren Messung wird bekanntlich durch Dämpfe-Adsorption, beispielsweise mit Methanoldampf, vorgenommen.

Überraschend ist, daß bei den Aktivkohlen mit einer höheren Schüttdichte ein Zusammenhang zwischen den Methanolisothermen einerseits und den Retentionsfaktoren und deren Abhängigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit andererseits besteht. Dieser Zusammenhang ist um so überraschender, als er allenfalls bei Aktivkohlen mit niedrigeren Schüttdichten zu erwarten gewesen wäre, weil die Auswertung von Methanoliso-

thrcmen auf den Gesetzmäßigkeiten der Kapillarkondensation beruht, die Kapillarkondensation aber in den Mikroporen, die mit zunehmender Schüttdichte immer enger werden, immer weniger stattfinden sollte. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ausgangsmaterialien für einige Aktivkohlen und ihre Schüttdichten aufgeführt:

Nr.	Aktivkohlen aus	Schüttdichte g/l
1	Steinkohle	580
2	Steinkohle	532
3	Steinkohle	522
4	Steinkohle	500
5	Steinkohle	500
6	Steinkohle	473
7	Steinkohle	502
8	Steinkohle	452
9	Kokosnußschalen	510
10	Kokosnußschalen	460
11	Holzkohle	475

Anhand der Zeichnung sei das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert. Es stellen dar

Fig. 1a und 1b in je einem Diagramm die Abhängigkeit der Retentionsfaktoren bei Xenon und Krypton von der Schüttdichte der Aktivkohlen,

Fig. 2 in einem Diagramm die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit der Abluft bei der Verzögerung für Krypton und Xenon von der Schüttdichte der Aktivkohlen und

Fig. 3a und 3b in je einem Diagramm die Abhängigkeit der Retentionsfaktoren bei Xenon und Krypton von der Differenz der Methanolbeladungen der Aktivkohlen.

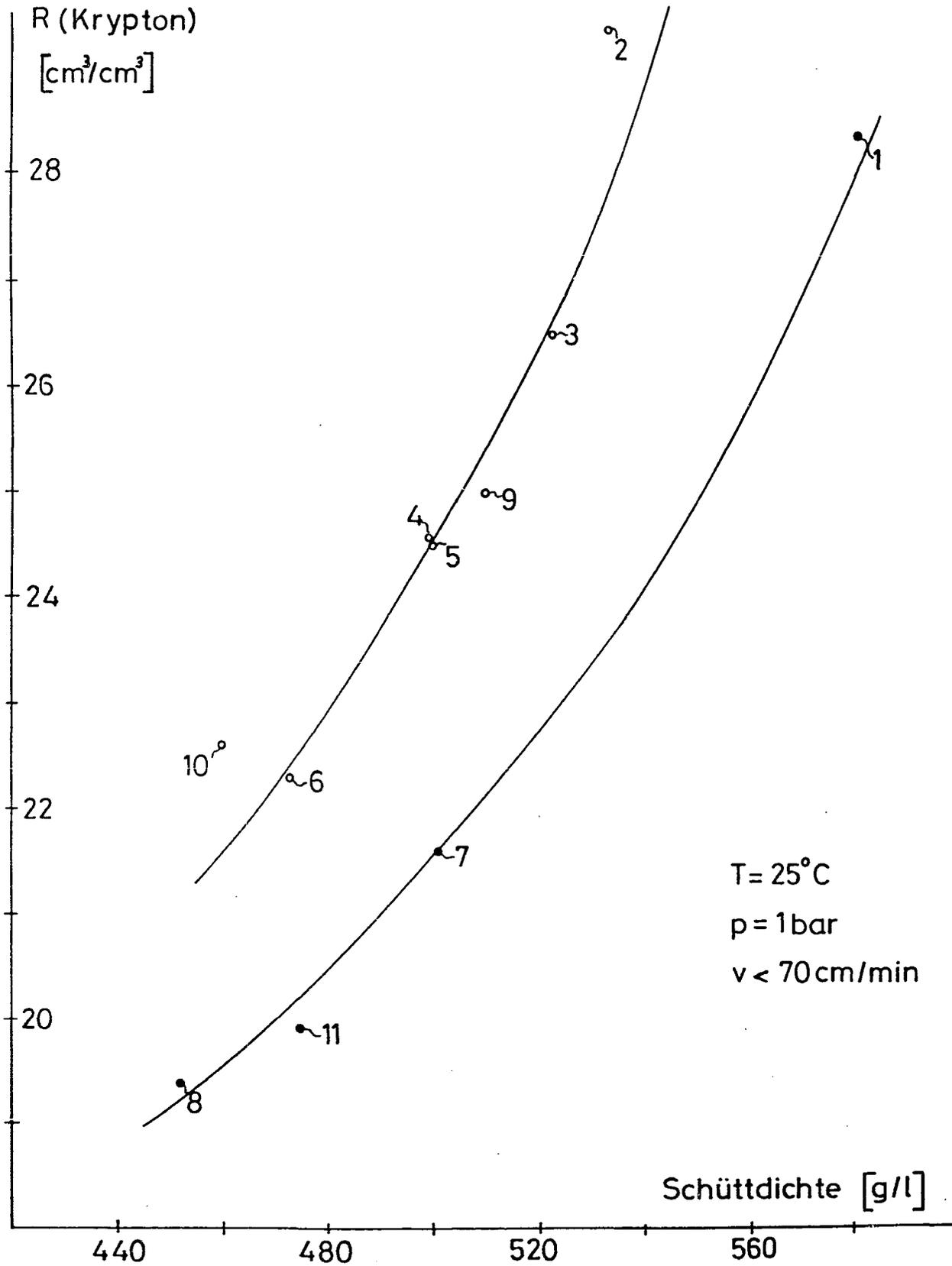
Wie Fig. 1a und 1b zeigen, steigen bekanntlich die Retentionsfaktoren für Krypton und Xenon mit steigender Schüttdichte der Aktivkohle zunächst stark an, um bei Krypton bei Schüttdichten oberhalb 650 g/l (in Fig. 1b außerhalb der Skala) und bei Xenon bereits bei Schüttdichten oberhalb etwa 580 g/l wieder abzufallen. Dieses Nachlassen der Verzögerungswirkung der Aktivkohlen ist bekanntlich von der linearen Gasströmungsgeschwindigkeit in der Verzögerungsanlage abhängig (vgl. Fig. 1a). Es setzt um so eher ein, je höher die Gasgeschwindigkeit ist. Insbesondere zeigen die Fig. 1a und 1b auch, daß bei Aktivkohlen mit gleicher Schüttdichte große Unterschiede in den Retentionsfaktoren auftreten können. Diese Unterschiede sind bei Aktivkohlen mit höheren Schüttdichten etwas stärker ausgeprägt als bei Aktivkohlen mit niedrigen Schüttdichten. Die Schüttdichte allein stellt somit kein ausreichendes Kriterium für die Auswahl von Aktivkohlen für die Edelgasverzögerung dar.

Wie Fig. 2 zeigt, ist die Verwendung von Aktivkohlen mit besonders großer Schüttdichte durch die maximal zulässigen Gasgeschwindigkeiten während der Verzögerung stark eingeschränkt. Die Kenntnis der maximalen Gasgeschwindigkeit in der Verzögerungsan-

lage ist daher gerade mit zunehmender Schüttdichte für die Auswahl geeigneter Aktivkohlen sehr wichtig. In der Regel werden im Kernkraftwerksbetrieb Abluftgeschwindigkeiten oberhalb 1000 cm/min kaum vorkommen und Abluftgeschwindigkeiten unterhalb etwa 6 cm/min wird man tunlichst vermeiden, da sonst eine zu starke Rückdiffusion in der durchströmten Aktivkohleschüttung eintritt. Die jeweils zweckmäßigste lineare Abluftgeschwindigkeit kann durch die Auswahl von Verzögerungsbehältern mit einer entsprechenden Querschnittsfläche eingestellt werden.

Entscheidend für die Auswahl einer geeigneten Aktivkohle für die Verzögerung von Edelgasen ist erfindungsgemäß neben den vorgenannten Faktoren jedoch die jeweilige Differenz der Methanolbeladungen der Aktivkohle bei bestimmten Methanolsättigungswerten  $p/ps$ , nämlich bei  $p/ps=0,025$  und  $p/ps=0,007$ . Wie überraschenderweise gefunden wurde (Fig. 3a und 3b), sind nur solche Aktivkohlen gut geeignet, bei denen die Differenz der Methanolbeladungen bei diesen Sättigungswerten oberhalb  $15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Methanol pro cm}^3 \text{ Aktivkohleschüttvolumen}$  liegt. Wie die Fig. 3a und 3b zeigen, steigen mit der Differenz der Methanolbeladung bei Methanolsättigungswerten von  $p/ps=0,025$  und  $p/ps=0,007$  die Retentionsfaktoren stark an, z. B. für Xenon von 240 auf  $580 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  und für Krypton von 19 auf  $30 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ . Wie gefunden wurde, sind jedoch nur solche Aktivkohlen geeignet, bei denen die Differenz der Beladungen oberhalb  $15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  liegt. Die Aktivkohlen Nr. 8 und 11 sind somit als ungeeignet für die Edelgasverzögerung zu bezeichnen. Ein Zahlenwert für die obere Grenze der nach der Erfindung geeigneten Differenz der Methanolbeladungen bei Methanolsättigungswerten von  $p/ps=0,025$  und  $p/ps=0,007$  läßt sich nur schwer angeben. Der obere Grenzwert für die Differenz der Methanolbeladungen bei diesen Sättigungswerten wird in der Praxis bei etwa  $35 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ Methanol pro cm}^3 \text{ Aktivkohleschüttvolumen}$  liegen. Er kann natürlich auch darüber liegen. Die obere Grenze richtet sich nach dem Verhalten der jeweils verwendeten Aktivkohle bei der Methanolbeladung. In gleichem Maße steigen auch die Retentionsfaktoren der verwendeten Aktivkohlen über 600 für Xenon und über 30 für Krypton an.

Bei größeren Abluftmengen wählt man unter denjenigen Aktivkohlen, die die gleiche Differenz der Methanolbeladungen bei  $p/ps=0,025$  und  $p/ps=0,007$  besitzen und die folglich die gleichen Retentionsfaktoren aufweisen, diejenige Aktivkohle aus, deren Schüttdichte gemäß der Fig. 2 die höhere Abluftgeschwindigkeit zuläßt. Beispielsweise kann bei einer Differenz der Methanolbeladung von  $23 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , entsprechend gemäß Fig. 3a einem gleichbleibenden Retentionsfaktor für Xenon von  $490 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  beim Übergang gemäß Fig. 1a von einer Schüttdichte von 575 g/l auf 525 g/l maximal gemäß Fig. 2 eine etwa viermal so große Abluftgeschwindigkeit als bei der Aktivkohle mit höherer Schüttdichte eingestellt werden. Dies ist ein besonderer Vorteil sowohl bei der Bewältigung besonderer großer Abluftmengen als auch bei größeren Schwankungen der durchgesetzten Abluftmengen.



$T = 25^\circ\text{C}$   
 $p = 1\text{ bar}$   
 $v < 70\text{ cm/min}$

FIG. 1b

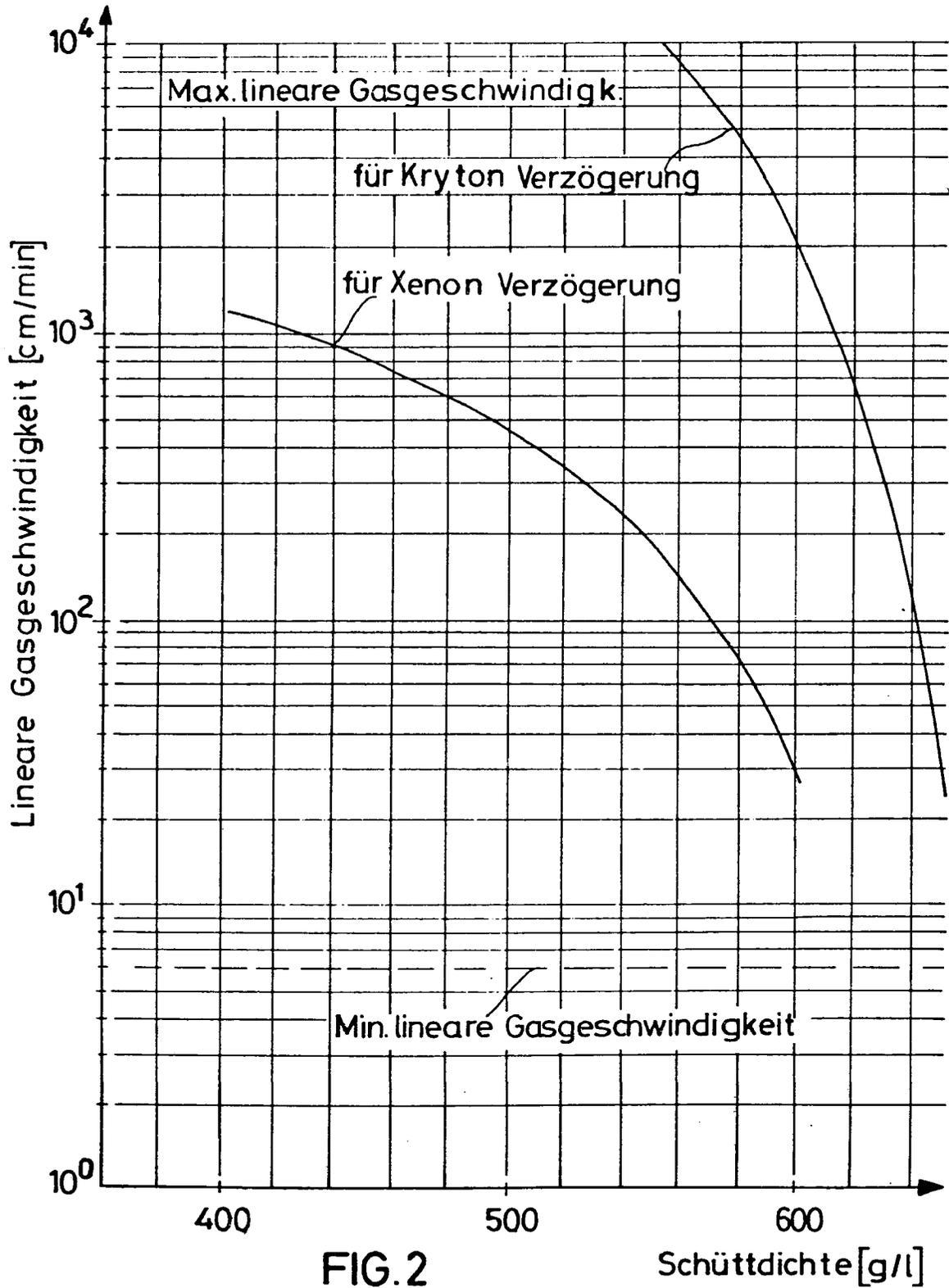


FIG. 2

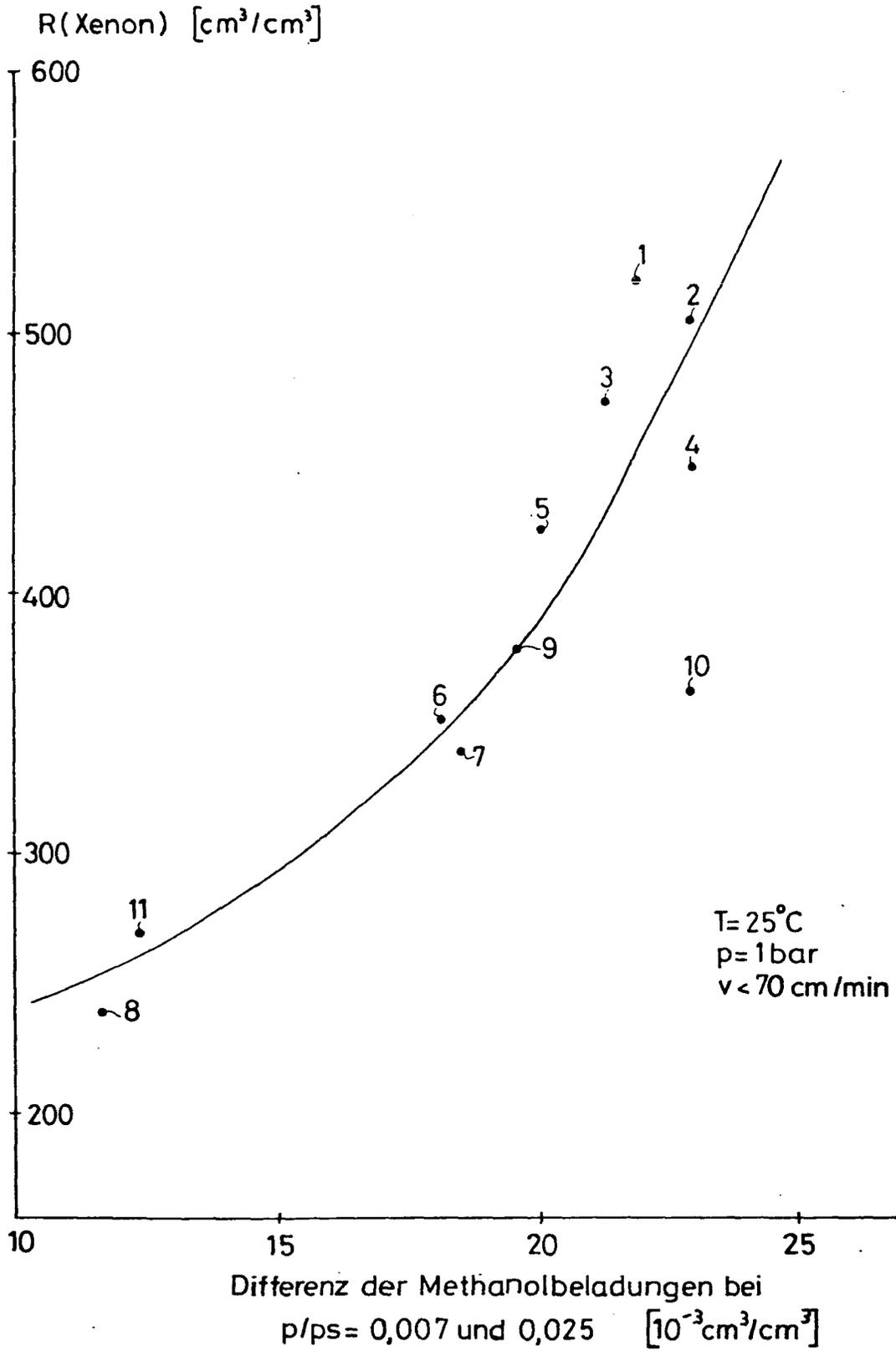


FIG.3a

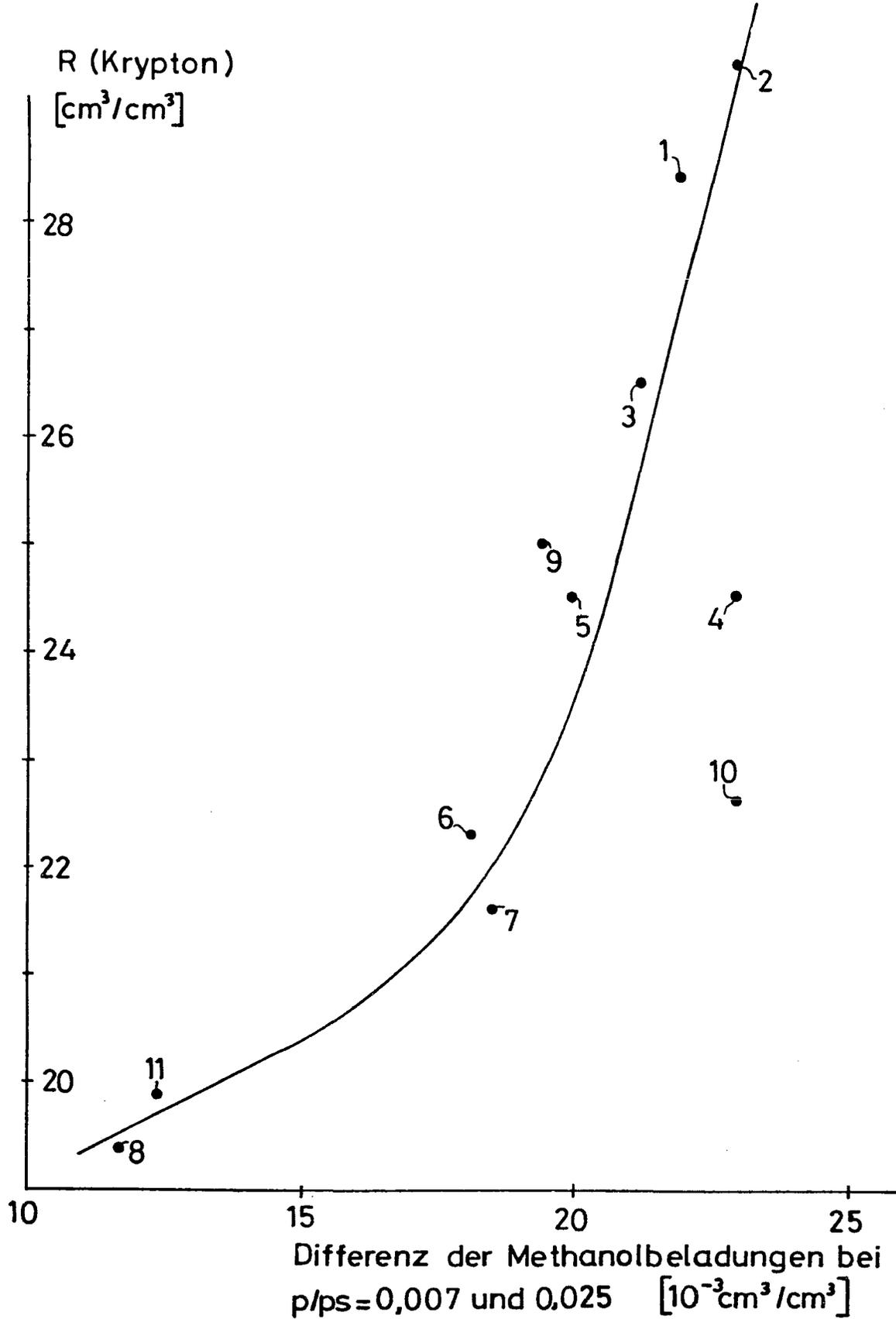


FIG.3b