

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2951339 C2

⑤① Int. Cl. 4:  
G21 C 19/46

②① Aktenzeichen: P 29 51 339.1-41  
②② Anmeldetag: 20. 12. 79  
④③ Offenlegungstag: 2. 7. 81  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 21. 11. 85

DE 2951339 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500  
Karlsruhe, DE; Nukem GmbH, 6450 Hanau, DE

⑦② Erfinder:

Henrich, Edmund, Dipl.-Chem. Dr., 7521 Dettenheim,  
DE; Schlich, Elmar, Dipl.-Ing. Dr., 7515 Linkenheim,  
DE

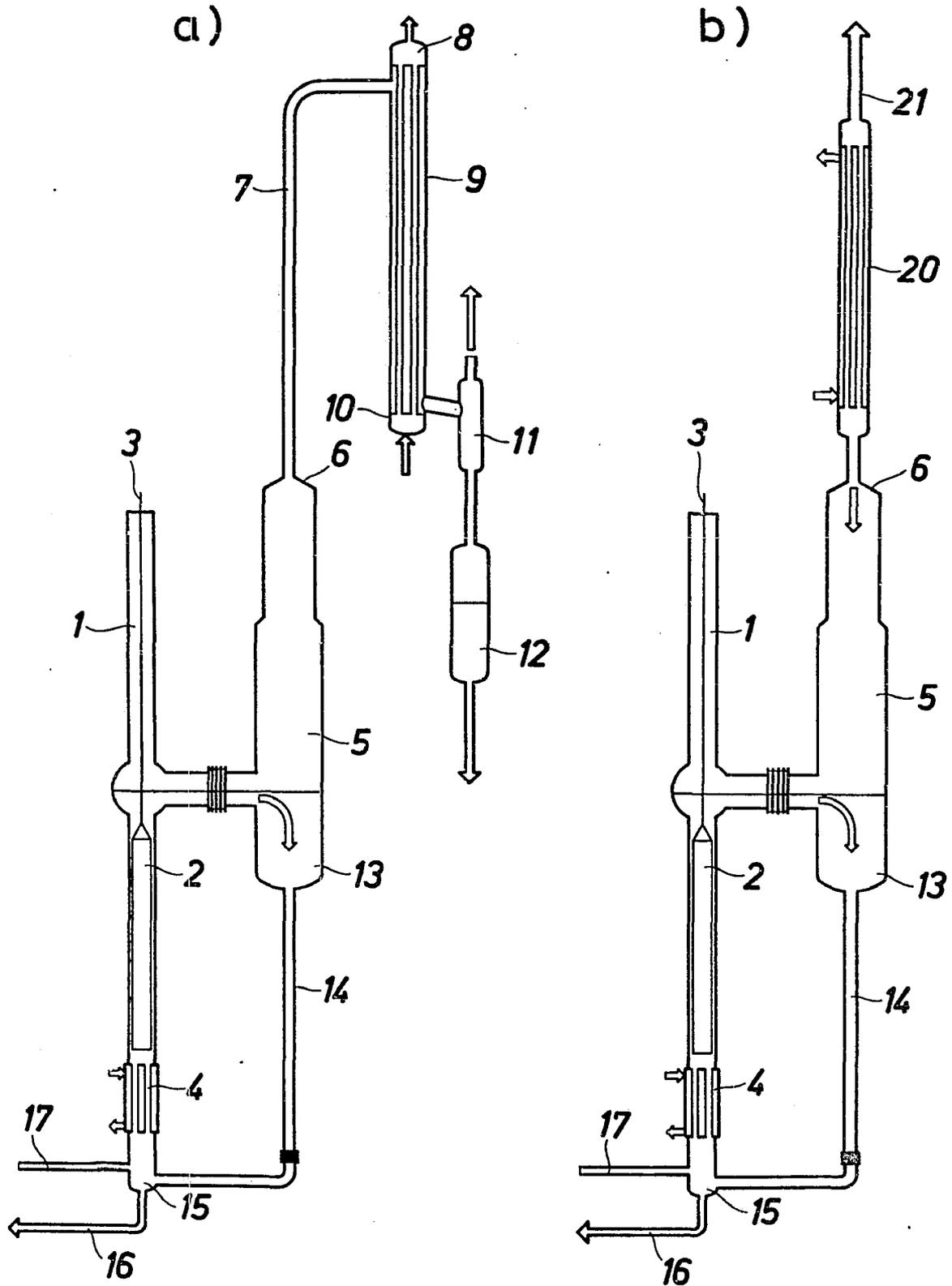
⑤⑥ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 24 43 520  
FR 22 77 415  
US 38 03 295

⑤④ Verfahren zum Desorbieren von Spaltjod aus salpetersaurer Brennstofflösung

DE 2951339 C2

Fig. 1



## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Desorbieren von Spaltjod aus einer salpetersauren, Kernbrennstoff enthaltenden Lösung, bei dem

- a) mindestens ein Teil der Lösung destilliert und anfallendes Destillat in den Auflöser zurückgeführt wird und/oder
- b) die Desorption vorzugsweise erwärmter Lösungen mit einem Gas erfolgt,
- c) zum Reduzieren von schwer oder nicht destillierbaren, oxidierten Jodspezies in der Brennstofflösung im Verlauf von einer bis einigen Stunden gegen und nach Ende der Auflösung Stickoxide  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NO}-\text{NO}_2$ -Mischungen eingeleitet werden und
- d) zum besseren und schnelleren Entfernen des Spaltjods inaktives Trägerjod gegen Ende der Destillation zugesetzt wird,

gekennzeichnet durch folgende Merkmale,

- e) zur Einhaltung einer ausreichenden Volumenkonzanz der Lösung wird das beim Kochen der Lösung verdampfende Lösungsmittel in einem Rückflußkühler kondensiert und das Kondensat im Gegenstromkontakt zum aufsteigenden Dampf in die Lösung zurückgeführt (Kochen unter Rückfluß),
- f) während des Desorptionsvorganges wird zum Abführen des Jodes aus dem Kondensator eine vorbestimmte möglichst geringe Menge eines Transportgases eingesetzt, wobei die obere Grenze dieser Menge unterhalb der Menge liegt, die zur vollständigen Oxidation der beim Auflösen des Kernbrennstoffes entstehenden Stickoxide ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) durch Luft erforderlich ist,
- g) die Temperatur der aus dem Kondensator abgeführten Transportgasphase (Kondensatoraustrittstemperatur) ist in einem Bereich zwischen  $40^\circ\text{C}$  und unterhalb der durch den Betriebsdruck bestimmten Siedetemperatur des Wassers eingestellt,
- h) für eine effektive Joddesorption ist das Produkt aus der Siederate in Prozent je Stunde und der Siededauer in Stunden während und nach der Auflösung auf einen Wert größer als 20% eingestellt,
- i) die eingespeiste Stickoxidmenge ist größer als  $0,4 \text{ Mol/t Uran}$ , aber kleiner als  $4 \text{ Mol/t Uran}$ ,
- j) gegen Ende des Desorptionsprozesses nach Absinken des Spaltjodgehaltes auf einige Promille bis Prozent wird die Desorption in bekannter Weise durch Zugabe von inaktivem Trägerjod beschleunigt und der Desorptionsgrad verbessert,
- k) die Menge des zugesetzten Trägerjods liegt vorzugsweise in der Größenordnung von 5 bis 20% des Gesamtspaltjodgehaltes im aufgelösten Kernbrennstoff.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickoxidmenge vorzugsweise bei einer wenig unterhalb des Siedepunktes liegenden Temperatur eingespeist wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerjod Jodat nach Unterbrechung der Stickoxideinspeisung in die Brennstofflösung eingeleitet wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der aus dem Kondensat abgeführten Gasphase zwischen  $60$  und  $95^\circ\text{C}$  eingestellt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Desorbieren von Spaltjod nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Die Rückhaltung radioaktiven Jods und dessen Verbindungen ist ein Sicherheitsproblem kerntechnischer Anlagen. Das Jod ist ein flüchtiges Spaltprodukt und wird in den Brennstoffpellets der Leichtwasser-Reaktor-Brennelemente und von der Brennelementhülle zurückgehalten. Bei der Wiederaufarbeitung eines Brennelementes ist bei Kühlzeiten  $> 1\text{a}$  das Jod 129 von radiologischer Bedeutung, das sich aufgrund seiner großen Halbwertszeit von  $1,57 \times 10^7 \text{ a}$  in der Biosphäre anreichern kann.

Auch ohne besondere Maßnahmen kann bereits beim Lösen des Brennstoffes ein großer Teil des Spaltjods durch die wasserdampfgesättigten Stickoxide und evtl. eingeführte Rührluft in das Auflöserabgas desorbiert werden. Das in der Brennstofflösung zurückbleibende Restjod wird bei den folgenden Prozeßoperationen über eine Vielzahl verschiedener Prozeßströme verteilt und muß aus den Behälterabgasen der Aufarbeitungs- und Abfallbehandlungsanlage zurückgehalten werden.

Zum Austreiben des Spaltjods aus der Brennstofflösung ist es bekannt, einen Teil der Brennstofflösung unter Anfall von Destillat zu destillieren und/oder mit Hilfe größerer Rührgasmengen aus der erwärmten Brennstofflösung zu desorbieren.

Die Nachteile dieser bekannten Verfahren bestehen insbesondere darin, daß zur Sicherstellung einer Austreibung des Spaltjods aus der Brennstofflösung bis auf einen Rest von wenigen Promille etwa bis zu 50% der Brennstofflösung abdestilliert und gehandhabt werden muß, daß bei direkter Rückführung des Destillats in den Auflöser wesentlich größere Gasdurchsätze erforderlich werden und daß die dadurch bewirkte Verdünnung der im Auflöserabgas enthaltenen Schadstoffe einen erheblichen Mehraufwand an Einrichtungen und Filtern erfordert und das Sicherheitsrisiko erhöht.

Bei Destillieren der Brennstofflösung ist es bekannt (FR-PS 22 77 415), den Wasserdampf durch einen Kondensator weitgehend aus dem Auflösergas zu entfernen und dabei einen Teil des Jodes mit dem Destillat auszukondensieren.

Es ist weiterhin bekannt (DE-OS 24 43 520), das Jod durch Zugabe von Wasserstoffperoxid als Wasserstoffjodid zu destillieren, wobei ein jodhaltiges Destillat anfällt, dessen Handhabung mit einem zusätzlichen Aufwand verbunden ist.

Bei einem anderen bekannten Verfahren (US-PS 38 03 295) wird die Brennstofflösung zusätzlich mit Ozon behandelt.

Dadurch wird ein geringer Teil des hochradioaktiven Spaltrutheniums zu flüchtigem  $\text{RuO}_4$  oxidiert und gelangt in das Abgas. Dort verursacht es durch Zersetzung

zu unlöslichem RuO<sub>2</sub> schwerentfernbare Großflächenkontaminationen in den Abgassystemen, welche die Interventionsfreundlichkeit erheblich herabsetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem eine hohe Effektivität der Austreibung des Spaltjods aus einer Kernbrennstofflösung erreichbar ist und gleichzeitig eine starke Reduzierung der anfallenden Destillatmenge und eine wesentliche Herabsetzung der Menge des Transportgases ermöglicht wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 angegebene Verfahren gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind den Unteransprüchen 2 bis 4 zu entnehmen.

Die mit dem vorgeschlagenen Verfahren erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß die Handhabung jodhaltiger Destillate entfällt, daß infolge der wesentlich verringerten Gasmenge des Reinigen der Abgase beträchtlich erleichtert wird, und daß die Konstanthaltung des Flüssigkeitsniveaus im Auflöser sichergestellt ist.

Das vorgeschlagene Verfahren wird anhand der Zeichnung näher erläutert.

Es zeigt

Fig. 1a schematische Darstellung einer Einrichtung zum Desorbieren von Jod aus einer Brennstofflösung durch Destillation,

Fig. 1b schematische Darstellung einer Einrichtung zum Desorbieren von Jod aus einer Brennstofflösung durch Kochen unter Rückfluß,

Fig. 2 Prozeßführung einer Joddesorption durch Destillation,

Fig. 3 Prozeßführung einer Joddesorption durch Kochen unter Rückfluß.

Die in Fig. 1 dargestellte Einrichtung zum Desorbieren von Jod besteht im wesentlichen aus einem Auflöser 1, in den ein Korb 2 mit einem Seilzug 3 einführbar ist. Der Korb 2 ist mit mechanisch, z. B. durch eine Schere zerkleinerten abgebrannten Reaktorbrannelementen gefüllt. Der Auflöser 1 enthält z. B. Salpetersäure zum Auflösen des Kernbrennstoffes. Eine Heizeinrichtung 4 erwärmt die Salpetersäure und beschleunigt dadurch den Lösungsvorgang. In den Auflöser kann außerdem zum Intensivieren des Prozesses Rührluft eingeleitet werden. Die im Auflöser sich bildende Dampfphase sammelt sich in einem dem Auflöser 1 nachgeordneten Brüdenraum 5, dessen oberes Ende 6 über eine erste Rohrleitung 7 mit dem oberen Ende 8 eines rohrförmigen Kondensators 9 verbunden ist, in dem das Kühlwasser von unten nach oben und die kondensierende Dampfphase von oben nach unten strömt (absteigender Kondensator). Am das untere Ende 10 des Kondensators 9 ist über einen Phasentrenner 11 eine Vorlage 12 zum Aufnehmen des Kondensates angeschlossen.

Der Umlaufbehälter 13 des Auflösers 1 ist über eine zweite Rohrleitung 14 zum Zurückführen der heißen Salpetersäure mit dem unteren Ende 15 des Heizbeines des Auflösers 1 verbunden. Die das Uran enthaltende Lösung wird über einen Auslaß 16 abgeführt. Über eine ebenfalls am unteren Ende 15 des Heizbeines des Auflösers 1 angeschlossene dritte Rohrleitung 17 werden neben der Rührluft auch Stickoxide in den Auflöser 1 eingeleitet.

Die Joddestillation erfordert jedoch eine zusätzliche Behandlung des jodhaltigen, der Vorlage 12 zu entnehmenden Destillats, sowie geeignete Maßnahmen zur ausreichenden Konstanthaltung des Niveaus im Auflö-

ser 1.

Diese Nachteile werden vermieden, wenn weitgehend jodfreies Destillat direkt in den Auflöser 1 zurückgeführt werden kann.

Würde der Ausgang der Vorlage 12 der in Fig. 1a dargestellten Einrichtung direkt in die Brennstofflösung zurückgeführt, so müßte die in den abströmenden Kondensator 9 einzuleitende Spülgasmenge wesentlich erhöht werden, damit das Jod abgeführt werden könnte. Das kann z. B. durch Einspeisen großer Rührluftmengen in die Brennstofflösung und/oder durch Einspeisen von Spülluft in die Abgasphase zwischen Brennstofflösung und Kondensator erreicht werden.

Diese nachteilige Erhöhung der anfallenden Gasmenge wird vermieden durch Kochen der Kernbrennstofflösung unter Rückfluß des Kondensates in den Auflöser, z. B. unter Verwendung einer in Fig. 1b dargestellten Einrichtung.

Die Anordnung des Auflösers 1 und des Brüdenraumes 5 ist im wesentlichen identisch mit Fig. 1a. An das obere Ende 6 des Brüdenraumes 5 ist jedoch ein Rückflußkühler 20 angeschlossen, so daß aus dem Rückflußkühler austretendes Kondensat direkt durch den Brüdenraum 5 in den Umlaufbehälter 13 gelangt und über die zweite Rohrleitung 14 zum Heizbein 15 des Auflösers 1 zurückgeführt wird und dessen Flüssigkeitsniveau konstant hält.

Der in den Rückflußkühler 20 eintretende Dampf desorbiert das Jod aus dem zurücklaufenden Kondensat. Die geringe Spülgasmenge hat lediglich die Aufgabe, am Ausgang 21 des Rückflußkühlers 20 einen kondensationsfreien Jodtransport sicherzustellen. Je höher die Austrittstemperatur liegt, desto kleiner ist die erforderliche Transportgasmenge.

Die Prozeßführung einer Joddesorption durch Destillation mit einer Anordnung nach Fig. 1a ist in Fig. 2 als Funktion der Zeit dargestellt.

Das Diagramm 30 zeigt den zeitlichen Verlauf des Restjodgehaltes der Brennstofflösung. Um die Spaltjodfreisetzung bei Lösen des Kernbrennstoffes zu simulieren, wird entsprechend Diagramm 31 eine Siederate von ca. 12% je Stunde eingestellt und mit J-123 markiertes Kaliumjodid entsprechend Diagramm 32 in die siedende Salpetersäure eindosiert. Insgesamt werden 40 g KJ-123 über 2 Stunden verteilt untergebracht. Dabei steigt der Jodgehalt an, erreicht nach Ende der Joddosierung einen Wert von 9,5% und würde dann entsprechend dem Kurvenzug 34 innerhalb von ca. 4 Stunden auf einen Restjodgehalt von ca. 6% sinken, der im wesentlichen aus nicht mehr destillierbaren Jodspezies wie Jodat besteht. Durch Einblasen von etwa 5 kg je Stunde Stickstoffdioxid entsprechend Diagramm 33 wird dieses Jod zu destillierbarem Jod reduziert.

Bei Beginn der Zugabe von Stickstoffdioxid wird die Wärmezufuhr eingestellt. Dies geschieht auch im praktischen Betrieb, weil zu diesem Zeitpunkt eine schnelle Zersetzung der bei der Absorption von NO<sub>2</sub> gebildeten salpetrigen Säure vermieden wird. Etwa 20 Minuten nach Beginn der Stickstoffdioxideinleitung sind Teile des nicht mehr destillierbaren Jods zu destillierbarem Jod reduziert, so daß der Restjodgehalt innerhalb von ca. 1 Stunde von 7% auf 0,7% abfällt. Trotz Erhöhung der Siederate und weiterer Einleitung von Stickstoffdioxid erniedrigt sich der Restjodgehalt nur langsam. Eine Zugabe von 5 kg Kaliumjodat als inaktives Trägerjodat ermöglicht die Entfernung des Restjods auf rund 0,3%. Das Volumen des Auflösers VA hatte eine Größe von 0,44 m<sup>3</sup>, es wurden 0,2 m<sup>3</sup>/h Rührluft RL eingeleitet.

Die Prozeßführung einer Joddesorption durch Kochen unter Rückfluß mit einer Anordnung entsprechend Fig. 1b ist in Fig. 3 als Funktion der Zeit dargestellt. Das Diagramm 40 zeigt den zeitlichen Verlauf des Restjodgehaltes der Brennstofflösung. Zur Simulation der Spaltjodfreisetzung beim Lösen des Kernbrennstoffes wird entsprechend Diagramm 41 zunächst eine Siederate *SR* von null % je Stunde eingestellt und über 3 Stunden verteilt nach Diagramm 42 60 g mit Jod-123 markiertes Kaliumjodid eingeleitet und etwa 2 kg Stickstoffdioxid je Stunde gemäß Diagramm 43 eingespeist. Der Jodgehalt steigt zunächst auf 13% an, um nach etwa 1 Stunde beim Ansteigen der Siederate auf 10% je Stunde auf ca. 2,5% steil abzufallen. Der bei unveränderten Prozeßbedingungen in den folgenden zwei Stunden auftretende Anstieg des Jodgehaltes auf ca. 3,5% endet gleichzeitig mit der Einspeisung des Kaliumjodids nach Diagramm 42.

Durch insgesamt etwa dreistündiges Kochen, gegen Ende des Prozesses nach Diagramm 43 erhöhte Stickstoffdioxideinspeisung und zweimalige Zugabe von je 5 g Kaliumjodat als inaktives Trägerjodat wird ein Restjodgehalt von rund einer Größenordnung unter den erforderlichen 0,2% erreicht.

Der Jodtransport nach dem Rückflußkondensator erfolgt vor allem durch Stickoxide, die nur etwa zur Hälfte in der Brennstofflösung im Rückflußkühler absorbiert werden. Die Kondensatorausgangstemperatur betrug im Mittel rund 80°C. Die simulierte Brennstofflösung enthielt etwa 10 mg/l an organischen Verunreinigungen.

Das Volumen des Auflösers *VA* hatte auch in diesem Fall eine Größe von 0,44 m<sup>3</sup>, es wurden jedoch weniger als 0,2 m<sup>3</sup>/h Rührluft *RL* eingeleitet.

In beiden Fällen war die simulierte Brennstofflösung zusammengesetzt aus einnormalem Uranylнитrat  $UO_2(NO_3)_2$  und drei- bis viernormaler Salpetersäure  $HNO_3$ .

Der abschließende Teil der Operationen zur Joddesorption wird zweckmäßigerweise nach dem Entfernen noch ungelöster Brennstoffreste aus der Brennstofflösung durchgeführt. Das kann entweder durch Entfernen der noch ungelösten Brennstoffreste aus dem Auflöser mit dem Brennstoffkorb oder durch Transfer der reinen Brennstofflösung in einen nachfolgenden zur weiteren Joddesorption ausgelegten Behälter erfolgen.

Bezugszeichenliste

Fig. 1a Einrichtung zur Joddesorption durch Destillation 50

1 Auflöser  
 2 Korb  
 3 Seilzug  
 4 Heizeinrichtung 55  
 5 Brüdenraum  
 6 oberes Ende von 5  
 7 erste Rohrleitung  
 8 oberes Ende von 9  
 9 Kondensator 60  
 10 unteres Ende von 9  
 11 Phasentrenner  
 12 Vorlage  
 13 Umlaufbehälter  
 14 zweite Rohrleitung 65  
 15 unteres Ende von 1  
 16 Auslaß von 1  
 17 dritte Rohrleitung

Fig. 1b Einrichtung zur Joddesorption durch Kochen unter Rückfluß

Position 1 bis 17 wie unter Fig. 1a  
 20 Rückflußkühler  
 21 Ausgang von 20

Fig. 2 Joddesorption durch Destillation

30 Restjodgehalt in %  
 31 Siederate in % je h  
 32 Joddosierung  
 33 Stickstoffdioxiddosierung  
 33 Rest an nicht destillierbarem Jod

Fig. 3 Joddesorption durch Kochen unter Rückfluß

40 Restjodgehalt in %  
 41 Siederate in % je h  
 20 42 Joddosierung  
 43 Stickstoffdioxiddosierung  
 VA Auflöservolumen  
 SR Siederate  
 25 RL Rührluft

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

Fig. 2

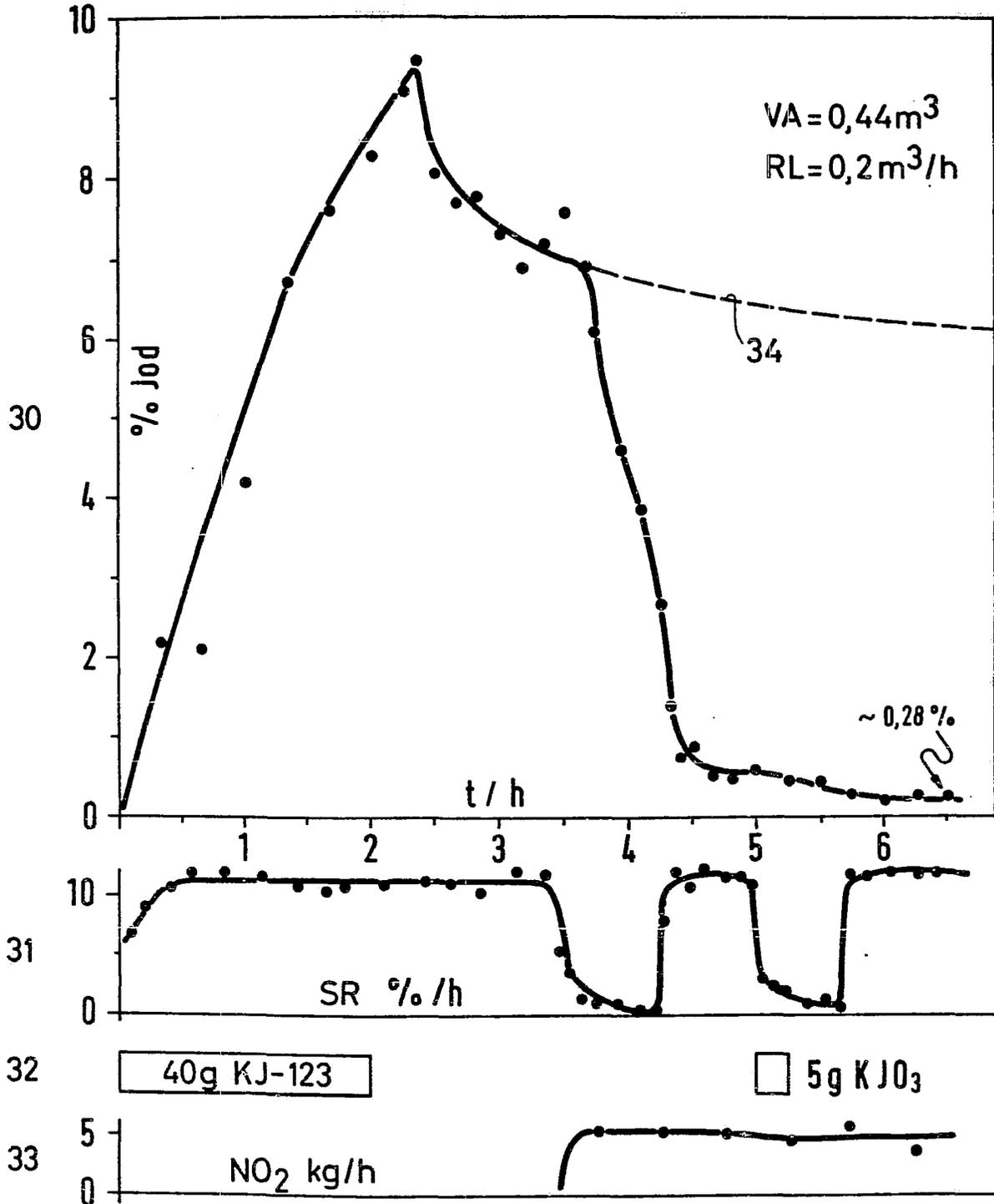


Fig. 3

