

51

Int. Cl. 2:

G 21 F 9/02

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Behördenangabe

DT 27 08 005 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 08 005

21

Aktenzeichen: P 27 08 005.3

22

Anmeldetag: 24. 2. 77

43

Offenlegungstag: 1. 9. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

26. 2. 76 USA 661572

54

Bezeichnung: Verfahren zur Entfernung von Methyljodid¹³¹-Gas

71

Anmelder: U.S. Energy Research and Development Administration, Washington, D.C.

74

Vertreter: Wagner, K.H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder: Deitz, Victor Revel, Chevy Chase;
Blachly, Charles Howard, West Hyattsville; Md. (V.St.A.)

DT 27 08 005 A 1

ORIGINAL VERWALTUNG

A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Entfernung von Methyljodid¹³¹-Gas aus dem Abstrom eines Reaktors, der durch ein Holzkohle-Sorbiermittel geleitet wird, gekennzeichnet durch Inkontaktbringen der Holzkohle mit einer wässrigen Mischung einer ersten Komponente, die ein Salz der Jodsauerstoffsäuren umfaßt, und zwar ausgewählt aus der Gruppe aus Perjodat, Jodat und Hypojodit, und wobei die Mischung eine zweite Komponente enthält, die aus Jod oder Jodatsalz besteht, und wobei die wässrige Mischung auf einen pH-Wert von ungefähr 10 eingestellt ist, und worauf schließlich die sich ergebende imprägnierte Holzkohle mit einem tertiären Amin in Kontakt gebracht wird und der Reaktorabstrom durch die sich ergebende Holzkohle geleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der ausgewählten Verbindungen in einer Menge vorliegt, die ein Gesamtgewicht des Jods in der Holzkohle zwischen 0,5 bis 4 Gewichtsprozent der imprägnierten Holzkohle bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Amin aus der folgenden Verbindungsgruppe ausgewählt ist: Hexamethylentetramin, Triäthanolamin, N-methylmorpholin, N, N, N', N'-tetramethyläthylendiamin, 1, dimethylamino-2-propanol, N-methylpiperazin, N, N, N', N'-tetramethyl-1,4-butandiamin, 1,2-bis(trialkylamonium)äthan, N,N,N',N'-tetramethylmethandiamin, 1,2-bis(morpholino)äthan, 1,2-bis(dialkylamino)äthan und 1,3-bis(dialkylamino)propan.



77-R-2110

United States Energy Research And Development Administration,
Washington, D.C. 20545, V.St.A.

Verfahren zur Entfernung von Methyljodid¹³¹-Gas

Die Erfindung bezieht sich auf die Salze von Jod-Sauerstoff-
säuren bei der Imprägnierung von adsorbierender Holzkohle zum
Einfangen von radioaktivem Methyljodid.

Beim Betrieb von Kernreaktoren ist es wichtig, das radioaktive
Jodspaltprodukt und die organischen Abkömmlinge, die in den
Reaktorluftreinigungs-Systemen vorhanden sind, zu entfernen.
Dies erfolgt dadurch, daß man den Luftstrom durch Filter lei-
tet, welche adsorbierende Holzkohle enthalten, die in geeigne-
ter Weise mit Verbindungen imprägniert ist, welche sowohl ele-
mentares Jod als auch organisches Jodid entfernen. Die Holz-
kohle muß während ihrer langen Betriebslebensdauer einen hohen
Wirkungsgrad besitzen, und zwar auch dann, wenn schädliche Ver-
unreinigungen in der Luft auftreten.

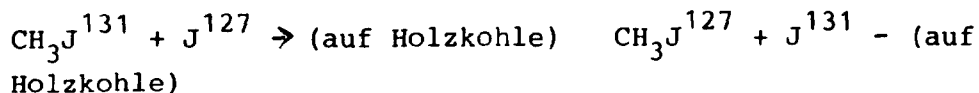
In Betten aus imprägnierten Holzkohlen zur Entfernung von
radioaktivem Jod und radioaktivem Methyljodid aus Luftströmen
wurden zwei Arten von chemischen Reaktionen verwendet. Bei der

709835/0930

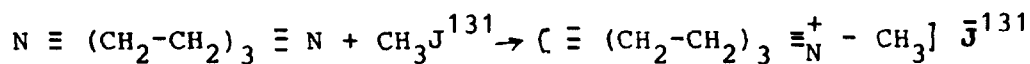
- 2 -

}

einen Art werden Jod enthaltende Imprägnierlösungen benutzt. Die Entfernung des radioaktiven Jods und des radioaktiven Methyljodids wird als auf einem dissoziationsgesteuerten Austausch basierend angesehen, d.h. der Austausch wird durch die Dissoziation einer der Arten oder Spezies gesteuert. Es sei das folgende Beispiel angegeben:



Bei der anderen Art der Imprägnierung tritt ein assoziationsgesteuerter Austausch auf. Die Reaktionselemente bilden einen labilen Assoziationskomplex, dessen Stabilität sich für unterschiedliche Systeme ändert. Ein Beispiel ist die Reaktion zwischen einem tertiären organischen Amin, wie beispielsweise Triäthylendiamin und radioaktivem Methyljodid:



Es sei nunmehr auf die Beschreibung der Erfindung eingegangen. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Mischungen in Wasser aus einem Salz der Jodsauerstoffsäuren mit einem Jodid und/oder freiem Jod, und zwar als Imprägnierlösungen für Holzkohlen. Die Wasserlösung der Mischung wird durch Hinzufügung einer anorganischen Base basisch gemacht. Die Mischungen reagieren zur Bildung von Hypojoditen, die über den obigen Mechanismus am Austausch mit radioaktivem Methyljodid teilnehmen. Diese Lösung wird der Holzkohle hinzugefügt, und zwar gefolgt von einer zweiten ein tertiäres Amin enthaltenden Lösung.

Vorzugsweise werden die Alkalisalze der Jodsauerstoffsäuren, beispielsweise KJO (Kaliumhypoiodit), KJO_3 (Kaliumjodat), KJO_4 (Kaliumperjodat) zusammen mit einem Alkalijodid, wie beispielsweise KJ (Kaliumjodid), und/oder elementarem Jod J_2 verwendet. Obwohl die Hypoiodit nicht besonders stabile Verbindungen sind, so hat sich herausgestellt, daß die in der obigen Mischung gebildete Hypoiodit-Gruppe bei Adsorption auf

709835/0930

- 2 -
4

Holzkohlen stabil ist, und zwar insbesondere bei Adsorption aus Lösungen mit einem pH-Wert von 10 und darüber.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann diese stabile Hypojodid-Gruppe in Austausch mit radioaktivem Methyljodid treten. Die Hypojodit-Gruppe bildet sich aus einer Wiederverteilung unter den Jodkomponenten der Mischung. Das heißt, die Hypojodit-Spezies wird gebildet und sogar erneut geliefert beim Stehen oder nach Austausch als ein Resultat der Verteilung des Jods in dieser Lösung mit den folgenden Ladungen: J^- , J^0 , J^{+1} , J^{+5} , J^{+7} . Dies geschieht in der Mischung, wenn eine der Reaktionsspezies chemisch oxydiert und die zweite Spezies oder Art chemisch reduziert wird, was eine Gleichgewichtsmischung mit unterschiedlichen Ladungen (Oxydationszuständen) am Jod bildet.

Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht in der Auswahl einer von mehreren spezifischen chemischen Verfahrensweisen, die reaktive Hypojoditspezies in der Imprägnierlösung ergibt, und auch in der Verwendung eines zweistufigen Imprägnierverfahrens, bei welchem darauffolgend auf den Kontakt der Holzkohle mit der reaktiven Mischung der Kontakt mit einem tertiären Amin erfolgt.

Das zweistufige Imprägnierverfahren hat eine minimale Durchdringung des radioaktiven Methyljodids durch das Holzkohlenbett zur Folge. Ein Beispiel ist die Verwendung von $KJO_3 + KJ$ (oder J_2) + KOH (zur Bildung der Hypojodit-Spezies) als ein erster Imprägnierschritt, und die Verwendung von Hexamethylentetramin (HMTA) als ein zweiter Imprägnierschritt. In diesem Beispiel wurde das gesamte Jod zwischen 0,5 bis 4 Gramm/100 Gramm Holzkohle gehalten; KOH wurde zur Bildung einer klaren Lösung mit einem pH-Wert von ungefähr 10 hinzugefügt. Das Amin wurde auf 5 Gramm/100 Gramm Holzkohle gehalten. Die Lösungen wurden in Tropfenform in Druckluft in ein sich langsam drehendes Bett aus Holzkohle in einem Zylinder geleitet, der mit geneigten Anhebelementen ausgestattet war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 für unabhängige Imprägnierungen dargestellt, und zwar unter Verwendung einer Holzkohle auf

Kohlebasis. Tabelle 1 gibt Zahlen an, welche eine Eindringung zeigen, die gut innerhalb der Regelerfordernisse liegt, wie sie im "Regulatory Guide 1.52" der Nuclear Regulatory Commission in den USA festgelegt sind. Diese Erfordernisse verlangen den Durchtritt von weniger als 5% des radioaktiven Methyljodids durch ein 2 Zoll-Versuchsbett.

Tabelle 1: Penetration von radioaktivem Methyljodid durch eine Holzkohle-auf-Kohlebasis.

Probe	Imprägniermittel für 100 Gramm Holzkohle		%Penetration
	<u>Schritt 1</u>	<u>Schritt 2</u>	
4250	KJO ₃ , Kj, KOH	HMTA, 1g	0.26
4251	KJO ₃ , J ₂ , KOH	HMTA, 2g	0.47
4254	KJO ₃ , KJ, KOH	HMTA, 1g	0.54
4260	KJO ₃ , KJ, KOH	HMTA, 2g	0.30
4264	KJO ₃ , KJ, KOH	HMTA, 2g	0.36
4266	KJO ₃ , KJ, KOH	HMTA, 2g	0.50
4267	KJO ₃ , KJ, KOH	HMTA, 2g	0.25
4268	KJO ₃ , J ₂ , KOH	HMTA, 2g	0.38
4269	KJO ₃ , J ₂ , KOH	HMTA, 2g	0.16
4271	KJO ₃ , J ₂ , KOH	HMTA, 2g	0.43
4272	KJO ₃ , J ₂ , KOH	HMTA, 2g	0.22
4273	KJO ₃ , J ₂ , KOH	HMTA, 2g	0.18

Testbedingungen: Bettdurchmesser: 2 Zoll; Höhe: 2 Zoll;
 Kontaktzeit: 0,26 Sekunden; Vorbefeuchtung:
 18 Stunden bei 96 % relativer Feuchtigkeit.

- 8 -
6

Eine Reihe von Imprägnierungen wurde durchgeführt, wobei die Jodquelle sich in den folgenden binären Mischungen befand: KJO_3 und KJ , KJO_3 und J_2 , KJO_4 und KJ , KJO_4 und J_2 . Eine zweistufige Imprägnierung wurde an der auf Kohle basierenden Holzkohle durchgeführt; das gesamte Jod wurde wiederum auf zwischen 0,5 und 4 Gewichtsprozent der Holzkohle gehalten. Der erste Schritt Imprägnierung erfolgte mit einer der obigen Mischungen und der zweite Schritt erfolgte mit 1% HMTA (in Gewicht) der Holzkohle. Um den Beitrag des tertiären Amins bei der Erfindung zu zeigen, wurde die Imprägnierung ohne HMTA wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Das tertiäre Amin nimmt durch eine Additionsreaktion bei der Entfernung des radioaktiven Methyljodids teil, und zwar entgegengesetzt zum Austausch des radioaktiven Methyljodids mit der Hypojodit-Spezies.

Tabelle 2: Imprägnierung mit binären Mischungen von Jodat oder Perjodat mit Jodid oder Jod

Probe	Schritt 1	Schritt 2	%Penetration
4250	KJO_3 und KJ	1% HMTA	0,26
4251	KJO_3 und J_2	1% HMTA	0,47
4252	KJO_4 und KJ	1% HMTA	0,18
4253	KJO_4 und J_2	1% HMTA	0,54
4254	KJO_3 und KJ	keiner	0,54
4255	KJO_3 und J_2	keiner	0,56
4256	KJO_4 und KJ	keiner	0,44
4257	KJO_4 und J_2	keiner	0,51

Testbedingungen: 2 Zoll Durchmesser; 2 Zoll Höhe; Kontaktzeit: 0,25 Sekunden; Vor-Befeuchtung: 18 Stunden bei 96 (%) relativer Feuchtigkeit.

- 8 - 3

Das Jod in allen Jod enthaltenden Verbindungen wurde von insgesamt 0,5 bis insgesamt 4 Gewichtsprozent der Holzkohle verändert; ungefähr 2% scheint das Optimum zu sein. Das tertiäre Amin wurde im Bereich von 1 bis 5 Gewichtsprozent der Holzkohle variiert, wobei die Quelle der Holzkohle ein wichtiger Faktor bei Festlegung der optimalen zu verwendenden Menge ist.

Die einen hohen Entzündungspunkt aufweisenden Amine, wie beispielsweise HMTA, liefern signifikante Beiträge für eine erfolgreiche Formulierung bezüglich Hochtemperatur-Desorption, bezüglich einer Erhöhung der Zündtemperatur und bei der Verhinderung eines Jodlecks im Falle der Zerlegung bei irgendeiner erhöhten Temperatur vor Erreichung der Zündung. Beispiele der einen hohen Entzündungspunkt aufweisenden Amine, die in dieser Erfindung verwendet werden können, sind die folgenden:

Hexamethylentetramin, Triäthanolamin, N-methylmorpholin, N, N, N', N'-tetramethyläthylendiamin, 1, dimethylamino-2-propanol, N-methylpiperazin, N, N, N', N'-tetramethyl-1,4-butandiamin, 1,2-bis(trialkylamonium)äthan, N,N,N',N'-tetramethylmethandiamin, 1,2-bis(morpholino)äthan, 1,2-bis-(dialkylamino)äthan und 1,3-bis(dialkylamino)propan.

Das effektive Einfangen des radioaktiven Methyljodids kann erreicht werden durch Verwendung einer Wassermischung von $KJ + J_2 + KOH$ für Schritt 1, da die Hypojodit-Gruppe auch in dieser Mischung gebildet wird, wobei aber eine größere Menge dieser reaktiven Spezies erzeugt wird durch Hinzufügung der Sauerstoffsäure anfänglich zur Lösung für Schritt 1.

Beispiel

100 Gramm von auf Kohle basierender Holzkohle, getrocknet bei $100^{\circ}C$, wurde darauffolgend mit den beiden folgenden Lösungen imprägniert: Lösung 1 bestand aus 1,29 Gramm KJO_3 (Kaliumjodat),

1,00 Gramm elementarem J_2 , 0,06 Gramm KOH und 25 ml Wasser. Lösung 2 enthielt 5 Gramm HMTA in 25 ml Wasser. Lösung 1 wurde als ein feiner Spray in das rotierende Bett aus Holzkohle eingesprüht und zwar unmittelbar gefolgt vom Einspritzen der zweiten Lösung als feiner Spray.

Auf diesen Vorgang folgte ein feiner Spray von 20 ml Wasser. Das Holzkohlenbett wurde für 20 Minuten weiter gedreht. Das sich ergebende Produkt war freifließend und besaß keinen offensichtlichen Flüssigkeitsfilm. Das Produkt wurde sodann über Nacht in einem offenen Ofen bei $95^{\circ}C$ getrocknet. Dieses getrocknete Produkt wurde in einem Filter von 2 Zoll Durchmesser und 2 Zoll Höhe angeordnet und mit Luft bei 96% relativer Feuchtigkeit bei einer Strömung von 25 Litern pro Minute vorbefeuchtet. (Dieser Schritt wurde ausgeführt, um den strengen geregelten Testverfahren zu entsprechen, daß nämlich Holzkohle unter extrem ungünstigen Feuchtebedingungen arbeiten soll.) Nach der Vor-Befeuchtung wurden 5,49 mg radioaktives Methyljodid in den Luftstrom mit Intervallen von 2 Stunden eingespritzt und die Luftströmung wurde für 2 Stunden fortgesetzt. (Der Durchlauf dieser Menge radioaktiven Methyljodids, nämlich von 5,49 mg, bildet eine sehr große Menge an radioaktiver Verunreinigung von einem Kernreaktor und es handelt sich dabei um eine von der Nuclear Regulatory Commission empfohlene Menge für das Testen der Geeignetheit von Filtern für die Wiedergewinnung dieser Art einer Verunreinigung.) Die Testholzkohle und die zusätzliche Holzkohle in den Unterstützungsbetten wurde sodann durch Zählen auf Radioaktivität hin untersucht und die Penetration wurde berechnet. Die Penetration in der Testholzkohle wurde mit 0,30% bestimmt. Obwohl das Beispiel auf HMTA beschränkt ist, so können doch auch andere, einen hohen Entzündungspunkt aufweisende tertiäre Amine verwendet werden.

Zum Stand der Technik sei auf die US-Patente 3 429 103 und 3 453 807 verwiesen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann radioaktives Jod und radioaktives Methyljodid zu mehr als 99,7% aus dem Luftstrom eines Kernreaktors entfernt werden, und zwar durch Hindurchleitung des Luftstroms durch ein 2 Zoll dickes Filter, welches aus imprägnierter (Holz)-Kohle besteht, und zwar hergestellt durch Kontaktieren der Holzkohle mit einer Lösung, die KOH, Jod oder ein Jodid und eine Sauerstoffsäure enthält, und zwar gefolgt durch Kontaktieren mit einer Lösung, die ein tertiäres Amin enthält.