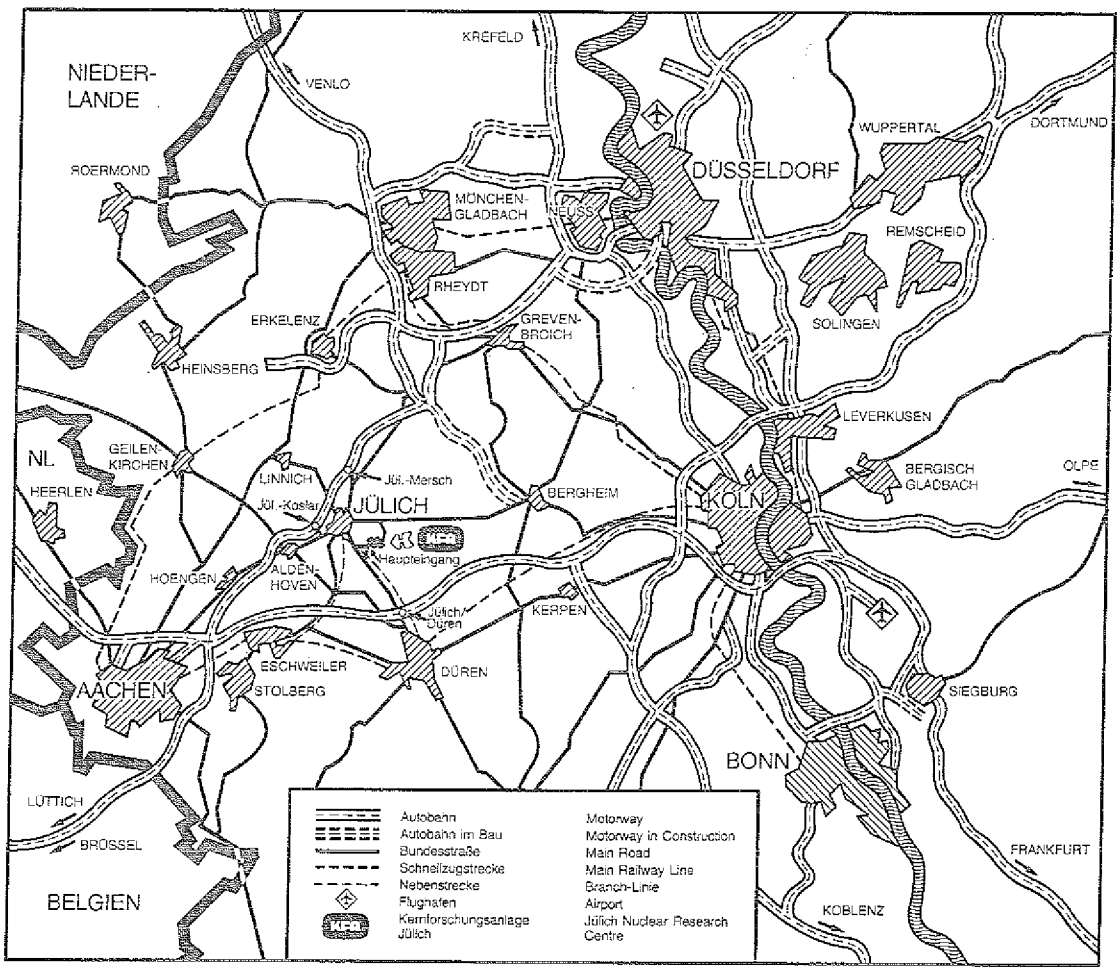
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH
Institut für Chemische Technologie
der Nuklearen Entsorgung

Entwicklung eines Verfahrens zur adsorptiven Abtrennung von Krypton-85

von

M. Meßler

Jül - 1988
März 1985
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1988

Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung Jül - 1988

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Entwicklung eines Verfahrens zur adsorptiven Abtrennung von Krypton-85

von

M. Meßler

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

DEVELOPMENT OF A PROCESS FOR THE ADSORPTIVE SEPARATION OF KRYPTON-85

by

Martin Meßler

ABSTRACT

In the final process step of dissolver waste gas purification in a reprocessing facility, the radioactive noble gas Kr-85 is separated by physical separation processes. In the present study investigations have been undertaken into one of the principles under consideration, namely adsorption on solids.

The experiments showed that the available gas mixture of air/Kr/Xe can be appropriately separated by chromatography. In principle, the adsorption column is loaded with the waste gas and subsequently regenerated by purging with a carrier gas. A complete separation of the waste gas components can thus be achieved. Due to its weak tendency towards adsorption, helium suggests itself as a purge gas. Fine-grained activated charcoals are to be preferred as adsorbing agents.

Among the adsorptive process alternatives studied, one variant in which the adsorber was split into two halves and loaded at - 130 °C or - 160 °C proved to be particularly suitable. From the test results it can be seen that a total of only 0.2 m^3 of activated charcoal would be required for a commercial facility with a waste gas throughput of 100 Nm^3/h. The helium flux required only amounts to 4 % of the waste gas flow to be purified. If valuable xenon is also to be recovered then this value increases to 7 %. In this case the quantity of activated charcoal necessary would be 0.28 m^3.

A comparison with alternative process principles indicated that the adsorptive concept has advantages with respect to process engineering and especially regarding high safety standards in nuclear engineering facilities.

Kernforschungsanlage Jülich GmbH - ICT März 1985 JÜL-1988 Dissertation

ENTWICKLUNG EINES VERFAHRENS ZUR ADSORPTIVEN ABTRENNUNG VON KRYPTON-85

von

Martin Meßler

KURZFASSUNG

Im letzten Verfahrensschritt der Auflöserabgasreinigung einer Wiederaufarbeitungsanlage wird das radioaktive Edelgas Kr-85 durch physikalische Trennprozesse abgetrennt. In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zu einem der in Frage kommenden Prinzipien, der Adsorption an Feststoffen, durchgeführt.

Die Experimente zeigten, daß das vorliegende Luft/Kr/Xe Gasgemisch vorteilhaft chromatographisch zu trennen ist. Prinzipiell wird dabei die Adsorptionssäule mit dem Abgas beladen und anschließend unter Spülung mit einem Trägergas regeneriert. Dadurch kann eine vollkommene Trennung der Abgaskomponenten erreicht werden. Als Spülgas bietet sich, aufgrund seiner schwachen Adsorptionsneigung, Helium an. Feinkörnige Aktivkohlen sind als Adsorbenzien zu bevorzugen.

Von den untersuchten adsorptiven Verfahrensalternativen erwies sich eine Variante, bei der der Adsorber in zwei Hälften unterteilt und bei -130 °C bzw. -160 °C beladen wurde, als besonders geeignet. Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß für eine großtechnische Anlage mit einem Abgasdurchsatz von 100 Nm^3/h eine Aktivkohlemenge von insgesamt nur 0.2 m^3 benötigt würde. Der erforderliche Heliumfluß beträgt lediglich 4 % des zu reinigenden Abgasstroms. Soll zusätlich das wertvolle Xenon gewonnen werden, steigt dieser Wert auf 7 % an. Die notwendige Aktivkohlemenge wäre in diesem Fall 0.28 m^3.

Der Vergleich mit alternativen Verfahrensprinzipien ergab, daß das adsorptive Verfahrenskonzept in verfahrenstechnischer Hinsicht und im besonderen bezüglich der hohen Sicherheitsansprüche in kerntechnischen Anlagen vorteilhaft ist.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG

1.1. Emission und Rückhaltung von Krypton-85

In Kernreaktoren entstehen bei der Spaltung von Uran-Brennstoff unter anderem radioaktive Isotope der Edelgase Krypton und Xenon. Während die beiden langlebigsten Xe-Isotope Xe-131m und Xe-133 relativ schnell zerfallen sind und damit bei der Wiederaufarbeitung kein radiologisches Umweltproblem verursachen, nimmt das Kryptonisotop mit der Masse 85 in sicherheitstechnischer Hinsicht eine Sonderstellung ein. Spalt-Krypton besteht zu 7 % aus dem ß-Strahler Kr-85. Zwar macht das Krypton lediglich 10 Vol.% der Gesamtmenge der Edelgase aus, weist jedoch eine verhältnismäßig lange Halbwertszeit von 10.76 Jahren auf. Selbst längere Abklingzeiten von mehreren Jahren vor einer Wiederaufarbeitung helfen also nicht, das radioaktive Inventar nennenswert herabzusetzen. Bei mittleren Abbränden beträgt die in einer Tonne LWR-Brennstoff enthaltene Kr-85-Aktivität etwa 12000 Ci.
Während des normalen Kernkraftwerkbetriebes werden nur 0.1 % der bei der Uranspaltung erzeugten Edelgasisotope, insbesondere aus defekten Brennstäben, freigesetzt (1). Die Abgabe an die Atmosphäre erfolgt mit dem Abluftstrom über mit Aktivkohle gefüllte Verzögerungsstrecken. Das Verzögerungsprinzip ist wirksam für relativ kurzlebige Nuklide, für Kr-85 ist es ungeeignet (2). Aufgrund der außerordentlich geringen freiwerdenden Mengen besteht jedoch keine Notwendigkeit, weitere Maßnahmen zu dessen Abtrennung vorzusehen.
Bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen werden die zu 99.9 % in den Brennelementen zurückgehaltenen Edelgasisotope vollständig in das Auflöserabgas abgegeben. Wird hier das Kr-85 nicht aus dem Abgas abgetrennt, so treten Belastungen der Umwelt auf, deren Bedeutung vom Nutzungsgrad der Kernenergie abhängig ist. In allen bisher betriebenen Wiederaufarbeitungsanlagen wird das Kr-85 mit dem von Aerosolen und sonstigen flüchtigen Radioisotopen gereinigten Abgas in die Atmosphäre emittiert.
Von der deutschen Strahlenschutzverordnung wird die aus der Abluft einer Wiederaufarbeitungsanlage entstehende jährliche Ganzkörperhöchstdosis für die Allgemeinheit auf 30 mrem/a begrenzt

(zum Vergleich: die natürliche Strahlenbelastung des Menschen in Deutschland beträgt im Mittel etwa 120 mrem/a (3)). Betrachtet man diesen Grenzwert, sind die radioökologischen Auswirkungen des freigesetzten Kr-85 von mäßiger Bedeutung . Die globale Hautdosis durch Kr-85 liegt heute bei 0.1 mrem/a. Sie kann je nach Nutzung der Kernenergie in den mrem/a-Bereich ansteigen. Die lokale maximale Hautdosis in der Nähe einer Wiederaufarbeitungsanlage durch Kr-85 ß-Strahlung kann ohne Rückhaltung im Bereich von 10 mrem/a liegen. Die Ganzkörperdosen liegen, infolge der geringen Eindringtiefe der ß-Strahlung, jeweils etwa um den Faktor 75 niedriger (4).
Dennoch ergeben sich eine Reihe von Gesichtspunkten, die für die Rückhaltung von Kr-85 sprechen:

- Bei den in §45 der deutschen Strahlenschutzverordnung vorgeschriebenen Grenzwerten für die Freisetzung an einem Standort handelt es sich um Maximalwerte, die möglichst erheblich zu unterschreiten sind. Besteht die technische Möglichkeit, die Strahlenbelastung zu reduzieren, gilt das Minimierungsgebot, das in §28 StrlSchV festgeschrieben ist.
- Die Emission von Krypton-85 hat eine Änderung der Isotopenzusammensetzung der natürlichen Edelgase zur Folge. Der normale Kr-85-Pegel von 3.5 E^{-6} pCi Kr-85/Nm^3 Luft wurde durch die Kernwaffenexperimente bereits auf 0.7 pCi/Nm^3 erhöht. Durch die Kernindustrie ist der Kr-85-Luftgehalt heute auf etwa 30 pCi/Nm^3 gestiegen. Der extrem hohe Anstieg macht die Handhabung und die Anwendung von hochkonzentriertem Krypton, das bei der Luftzerlegung (Kr-Anteil der Luft : 1 ppm) gewonnen wird, problematisch. Bereits heute sind in einem Nm^3 reinem Krypton 30 uCi Kr-85 enthalten. Im Vergleich dazu ist die Freigrenze von 100 uCi zu nennen.
- über dem Festland ist die Kr-85-Aktivität der natürlichen Radium-Emanation (Ra-222 10-100 pCi/Nm^3 Luft) vergleichbar. In der Höhe und in landfernen Gebieten ist Kr-85 zum dominierenden radioaktiven Bestanteil der Luft geworden (5).
- Die Freisetzung von Kr-85 erfolgt nahezu ausschließlich bei der Wiederaufarbeitung des Kernbrennstoffs. Eine Wiederaufarbeitungsanlage, in der die Brennelemente vieler Kraftwerke bearbeitet werden, ist eine Sammelstelle für Kr-85. Ohne Rückhal-

tung würde das bereits gesammelte Kr-85 in die Atmosphäre verdünnt.

Die Empfehlungen der Strahlenschutzkommission sagen aus, daß beim Betrieb einer Wiederaufarbeitungsanlage bis zu einem Jahresdurchsatz von 1000 Tonnen Schwermetall die Rückhaltung von Kr-85 aus radiologischen Gründen nicht notwendig ist. Um zukünftig bei verstärkter Nutzung der Kernenergie eine dem Stand von Wissenschaft und Technik entsprechende Technologie zur Kr-85-Abscheidung und Endlagerung zur Verfügung zu haben, wird jedoch die Entwicklung und Erprobung eines Kr-85-Abtrennverfahrens bis zur technischen Reife ("heißer Betrieb") vorgeschlagen (6).
Da die radioökologischen Auswirkungen einer Kr-85-Freisetzung überschaubar sind, müssen an ein Kr-85-Abtrennverfahren keine extremen Anforderungen gestellt werden. Von der Strahlenschutzkommission wurde z.B. für die eigentliche Kr-Abtrennanlage ein Dekontaminationsfaktor von 100 genannt, um einen Gesamtanlagen-DF von etwa 20 zu erreichen.
Bei der Verfahrensauswahl ist darauf zu achten, daß das Kr-Abtrennverfahren keine womöglich höheren Risiken bewirkt als ein Verzicht auf die Kr-Abtrennung. Ein erhöhtes Risiko ist z.B. für das Bedienungspersonal sowie die nähere Umgebung denkbar, falls durch einen plötzlichen Störfall die Freisetzung einer großen, in der Abtrennanlage angesammelten Menge Kr-85 erfolgt. Ebenso sollte das Bedienungspersonal durch die Kr-85-Abtrennung keine wesentlich erhöhte Routine-Strahlenbelastung erhalten.

1.2. Ziele der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung eines im Institut für chemische Technologie der nuklearen Entsorgung in der KFA Jülich konzipierten Verfahrens zur Abtrennung von Kr-85 aus dem Auflöserabgas. Dieses Verfahren basiert auf der Adsorption von Gasen an Feststoffen.
Das Konzept sieht zunächst die Beseitigung von restlichen Stickoxiden, H_2O und C-14 aus dem Abgas vor. Die Abtrennung des Kryptons soll anschließend zweistufig erfolgen. Zunächst soll das Xenon abgetrennt und gleichzeitig das Krypton angereichert werden. Anschließend ist geplant, das verbleibende Krypton-Luft-

Gemisch durch präparative Gaschromatographie zu trennen. In dieser Arbeit soll zunächst die erste Stufe entwickelt werden. Das Ziel dabei ist , das Xenon vollkommen abzutrennen und das Krypton möglichst hoch anzureichern. Gegebenenfalls sollen daneben Alternativen zum ursprünglichen zweistufigen Konzept untersucht werden.

Ausgehend von orientierenden Vorversuchen, in denen die grundsätzliche Machbarkeit nachgewiesen wurde, sind vertiefende und detaillierte Untersuchungen zu Abhängigkeiten und Mechanismen von Adsorptionsprozessen durchzuführen. Das Verhalten von Kr, Xe und Luft an verschiedenen Adsorbenzien soll experimentell untersucht werden. Weiterhin sind Parameterstudien zur Adsorptionsprozeßführung durchzuführen. Auf dieser Basis ist eine Adsorptionsversuchsanlage zu planen und zu errichten. Die Ergebnisse aus den Basisversuchen sind zu überprüfen, die Prozeßführung ist während des Versuchsbetriebes zu optimieren.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen ist ein Konzept für eine Kryptonabtrennanlage mit einem Durchsatz von 100 Nm^3/h zu entwickeln. Abschließend soll ein Vergleich mit alternativen Verfahrenskonzepten hinsichlich Trennleistung, Anlagensicherheit und ungefähren Kosten durchgeführt werden.

2. STAND DER TECHNIK

2.1. Auflöserabgasreinigung

Ziel der Brennelementwiederaufarbeitung ist die Rückgewinnung von Kernbrennstoff durch die Abtrennung der störenden Spaltprodukte und der durch Brutvorgänge erzeugten Spaltstoffe. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die sichere Endlagerung der radioaktiven Abfallprodukte.
Beim ersten Verfahrensschritt der Wiederaufarbeitung, dem Zerschneiden der Brennelemete und dem Auflösen des Brennstoffs in Salpetersäure, werden die gasförmigen und leichtflüchtigen Spaltprodukte nahezu vollständig freigesetzt und in die Auflöserspülluft verdünnt. Der notwendige Spülstrom wird von verfahrens- und sicherheitstechnischen Gesichtspunkten bestimmt.
Hinsichtlich der Verfahrenstechnik ist für die Abgasdekontamination eine möglichst geringe Schadstoffverdünnung anzustreben. Die Mindestspülluftmenge ist so groß zu wählen, daß möglichst alle flüchtigen Schadstoffe aus Schere und Auflöser ausgetragen werden. Bestimmende Komponete ist der Jodtransport. Um die Kondensation von Jod zu verhindern, muß die Trägergasmenge so groß gewählt werden, daß der Jodsättigungsdampfdruck an der kältesten Stelle des Abgassystems nicht erreicht wird. Daneben sollen aus sicherheitstechnischen Gründen eine genügende Wärmeabfuhr und eine ausreichende Verdünnung des durch das Aktivitätsinventar der Brennstofflösung gebildeten Radiolysewasserstoffs unter die Explosionsgrenze eines N_2, O_2, H_2-Gemischs gewährleistet sein (7).

2.1.1. Zusammensetzung des Auflöserabgases und Anforderungen an die Abgasreinigung

Nach dem Einsatz im Reaktor werden die abgebrannten Brennelemente mindestens 1 Jahr in Abklingbecken gelagert. Zum Zeitpunkt der Wiederaufarbeitung ist die Radioaktivität der flüchtigen Radionuklide bereits stark abgeklungen. Wie Abb.1 verdeutlicht, ist nur noch die Aktivität von Kr-85, H-3, C-14 und J-129 bedeutend. Daneben fallen radioaktive α- und β-Aerosole an. Zusätzlich enthält das Abgas nichtradioaktive, aber giftige Stickoxide, Säure-

dämpfe und Wasserdampf.

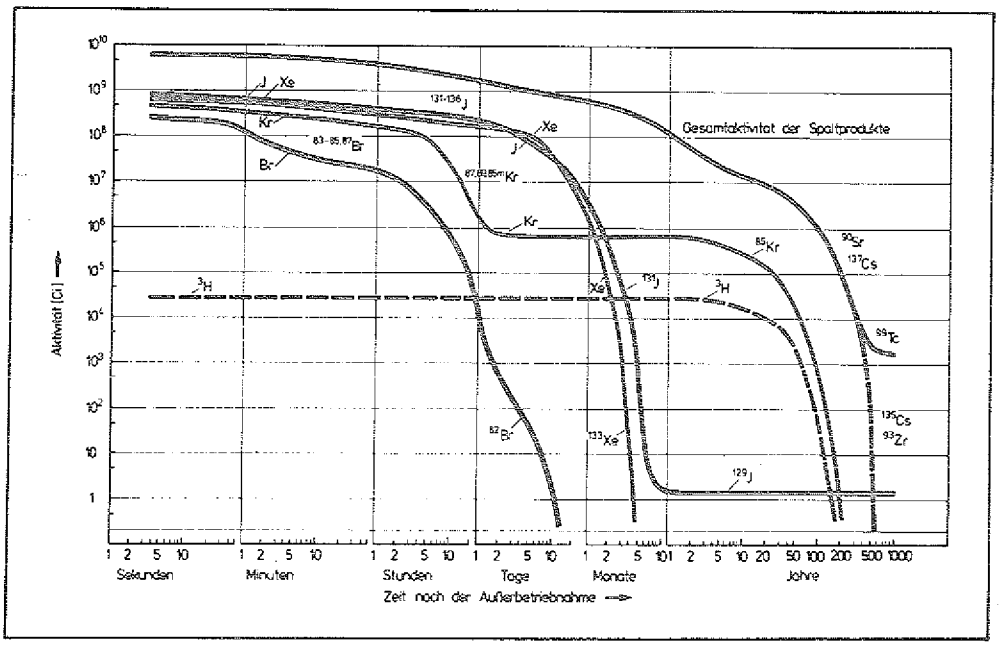


Abb. 1: Abklingen der flüchtigen radioaktiven Spaltprodukte aus einem 1000 MW Kernkraftwerk (8)

In Tab.1 sind die in einer großen Wiederaufarbeitungsanlage anfallenden Mengen und Kennwerte der flüchtigen radioaktiven Schadstoffe und Aerosole zusammengestellt.

Nuklid bzw. Substanz	Halbwerts-zeit (a)	max. Zerfalls-energie (MeV)	Chemische Spezies im Abgas	Aktivität im unger. Abgas (Ci/a)	gesamte Elementmenge (kg/a)
Tritium H-3 (T)	12.3	0.018	HTO (HT)	E^6	geträgert
Kohlenstoff C-14	$5.7*E^3$	0.16	CO_2	1100	geträgert
Edelgas Kr-85	10.8	0.67	Kr	$16*E^6$	535
Halogen J-129	$1.7*E^7$	0.2	J_2 (RJ)	57	388
α-Strahler	-	-	Aerosole	200	
β-Strahler	-	-	Aerosole	$2*E^6$	> 14

Tab. 1: Zusammenstellung der flüchtigen radioaktiven Schadstoffe im Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage mit einem Jahresdurchsatz von 1400 t Kernbrennstoff (9)

Durch die Strahlenschutzverordnung wird die bei der Ableitung der Abluft auftretende Strahlenexposition außerhalb der Anlage auf jährlich 30 mrem für den gesamten Körper sowie auf 90 mrem für die Schilddrüse begrenzt. Um die Einhaltung dieser Grenzwerte am ungünstigsten Auftreffpunkt der Abgasfahne in der Umgebung einer WAA zu gewährleisten, ist die Abtrennung der im Auflöserabgas enthaltenen Spaltprodukte notwendig. Die Rückhaltefaktoren (DF) für die einzelnen Schadstoffe ergeben sich aus deren Radiotoxizität und dem Standort der WAA (Wetterverhältnisse). Im folgenden sind die relevanten Nuklide, ihre kritischen Belastungspfade sowie die notwendigen Dekontaminationsfaktoren für eine 1400 jato-Anlage aufgeführt (7,10,11).

- Tritium (H-3) entsteht im Reaktor durch ternäre Spaltung. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von 12.26 Jahren unter Abgabe von ß-Strahlung in He-3. Seine spezifische Aktivität beträgt 9720 Ci/g. Beim Auflösen des Brennstoffs geht Tritium in Form von HTO zum größten Teil in die Lösung des Auflösers über. Nur ein kleiner Teil gelangt in die mit Wasserdampf gesättigte Abluft.
  Seine radioaktive Bedeutung ergibt sich daraus, daß es anstelle von normalem Wasserstoff in Wasser und organischen Verbindungen eingebaut wird. Die Belastungspfade sind die Inhalation tritiumhaltiger Atemluft und die Ingestion von kontaminiertem Trinkwasser. Die biologische Halbwertszeit von Tritium wird mit 10-20 Tagen angegeben.
  Die Abtrennung der kleineren im Auflöserabgas enthaltenen Tritiummenge (z.B. durch adsorptives Trocknen der Abluft) ist zur Einhaltung des geforderten Gesamtanlagen-DF von mindestens 5 nicht zwingend notwendig.

- Kohlenstoff (C-14) ist ebenfalls ein ß-Strahler. Er entsteht durch Kernreaktion aus C-13, N-14 und O-17. Die Halbwertszeit beträgt 5730 Jahre. Bei der Brennstoffauflösung wird C-14 zu $^{14}CO_2$ oxidiert, welches mit geringem Aufwand z.B. adsorptiv zurückgehalten werden kann.
  C-14 wird anstelle des normalen Kohlenstoffs in allen Teilen der lebenden Zelle gebunden. Die biologische Halbwertszeit beträgt 12 Tage, die spezifische Radioaktivität 4.46 Ci/g.

Aufgrund der kleinen freiwerdenden Menge und der daraus resultierenden geringen Dosisingestionswerte ist eine gezielte Rückhaltung von C-14 nicht erforderlich.

- Krypton (Kr-85) ist ein Spaltprodukt des eingesetzten Brennstoffs. Es zerfällt unter Abgabe von ß-Strahlung zu Rb-85. Die Halbwertszeit beträgt 10.76 Jahre. Seine spezifische Aktivität liegt bei 389 Ci/g.
  Da Krypton als Edelgas nicht in den Körper aufgenommen wird, ist der wesentliche Belastungspfad die Bestrahlung von außen. Kritisches Organ ist somit die Hautoberfläche.
  Zur Abtrennung von Kr-85 sind verschiedene Rückhaltemethoden entwickelt worden. Es wird ein Anlagen-DF von 20 gefordert.

- Jod (J-129) ist mit einer Halbwertszeit von $1.7*E^7$ Jahren extrem langlebig. Aufgrund der geringen spezifischen Radioaktivität von $1.6*E^{-4}$ Ci/g sind jedoch nur 41 mCi dieses Spaltprodukts in einer Tonne abgebrannten Brennstoffs enthalten.
  Seine radioökologische Bedeutung ergibt sich durch die starke Anreicherung in der Schilddrüse, wo es eine biologische Halbwertszeit von 139 Tagen hat. Wegen der geringen Masse der Schilddrüse sind Kleinkinder besonders stark gefährdet. Die Belastung durch Jod erfolgt vornehmlich über den Weide-Kuh-Milch-Pfad.
  Geeignete Verfahren zur Rückhaltung von Jod sind die Adsorption an Feststoffen, die Absorption in Flüssigkeiten und im besonderen die Chemisorption an mit Silbernitrat imprägniertem Trägermaterial. Für die Rückhaltung von Jod ist ein DF von mindestens 100 erforderlich.

- α- und ß-Aerosole sind feine Flüssikkeitsnebel und Staubteile, die radioaktive Partikeln enthalten. Sie werden beim Lösen des Brennstoffs und bei der Destillation ausgetragen. Die Menge der anfallenden Aerosole wird durch die Auslegung und den Betrieb von Brennelementschere und Auflöser bestimmt.
  α-Aerosole enthalten vornehmlich Aktiniden. Aufgrund der hohen Qualitätsfaktoren sowie der langen biologischen Halbwertszeiten ergibt sich bereits für geringe Aktivitäten eine hohe Äquivalenzdosis. Die Aufnahme in den Körper erfolgt vornehmlich

auf dem Inhalationsweg. ß-Aerosole sind nichtflüchtige Spaltprodukte wie z.B. Co-60, Sr-90, Ru-103 und Cs-137. Durch Ingestion gelangen sie über Milch, Fleisch und Pflanzen in den Körper.

Ein Bruchteil von E^{-4} bis E^{-6} der nichtflüchtigen Radionuklide gelangt in die Gasphase. In einer Größenordnung von 99 % werden sie im Kondensator und in der Waschkolonne niedergeschlagen, so daß etwa der E^{-4} bis E^{-8}te Teil mit der Abluft ausgetragen wird.

Zur Zurückhaltung von Aerosolen werden spezielle mehrstufige Aerosolfiltertechniken eingesetzt. Der DF soll größer als E^{5} sein.

Tab.2 vermittelt eine Übersicht über die Auslegungsdaten eines geplanten großen Entsorgungszentrums. In Abhängigkeit vom Dekontaminationsfaktor sind die einzelnen Schadstoffabgaben und die sich daraus maximal ergebenden Strahlenbelastungen an ihrer ungünstigsten Einwirkungsstelle aufgeführt.

Nuklid bzw. Substanz	Dekontaminationsfaktor	Abgabe (Ci/a)	Dosisfaktor (rem*m3/Ci*s)	Kritisches Organ	Strahlenbelastung an ungünstigster Einwirkungsstelle (mrem/a)
H-3	4	0.25*E6	0.031	Ganzkörper	0.24
C-14	20 *1	55	42	Ganzkörper	0.05
Kr-85	20	0.80*E4	0.043	Haut	1.0
J-129	100	0.57	2*E6	Schilddrüse	34
α-Aerosole	> 1000	0.1	< E3	Knochen	1.9
ß-Aerosole	> 1000	6.5	6.4*E5	Ganzkörper	0.16

*1 geschätzt

Tab. 2: Abgabe von radioaktiven Schadstoffen und resultierende Strahlenbelastung einer Wiederaufarbeitungsanlage mit 1400 t/a Kernbrennstoff-Durchsatz (9)

2.1.2. Verfahrenstechnischer Überbick

Die Reinigung des Auflöserabgases erfolgt in mehreren Schritten durch aufeinanderfolgende Anwendung geeigneter Rückhaltemethoden. Das Anlagenfließbild in Abb.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines dem Auflöser nachgeschalteten Abgasreinigungssystems einer Wiederaufarbeitungsanlage.

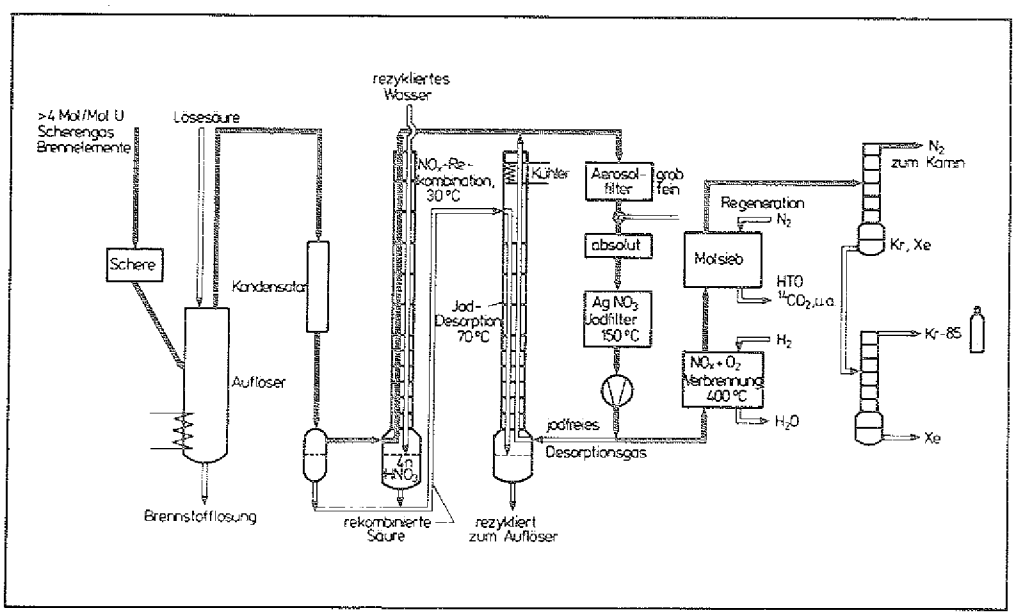


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau eines Auflöserabgasreinigungssystems (7)

Da sie wegen ihrer hohen Konzentration und ihrer chemischen Reaktivität die Wirkung anderer Reinigungsschritte nachteilig beeinflussen würden, werden zunächst die Stickoxide abgetrennt. Die Reihenfolge der Rückhalteschritte für die flüchtigen radioaktiven Bestandteile ist entsprechend deren spezifischer Toxizität und chemischer Reaktivität angeordnet. Damit ergibt sich folgende Anordnung der Abgasreinigungsschritte:

1. NO_x-Wäsche in einer H_2O-Waschkolonne. Die Stickoxide werden teilweise in Salpetersäure zurückverwandelt. Dadurch können 25 % der benötigten Lösungssäure wiedergewonnen werden. Außerdem gehen 99 % der Aerosole wieder in die flüssige Phase über.

2. Abgestufte Aerosolfilterstrecke, um die stark toxischen α-Strahler zurückzuhalten und um unnötige Kontaminationen der

Abgasreinigungsanlage zu vermeiden.

3. Jodfilter aus mit $AgNO_3$-imprägniertem Silikagel zur Entfernung des toxischsten der noch verbliebenen Schadstoffkomponenten.

4. Vorreinigen des Abgases für die Krypton-Abtrennung. In jedem Fall müssen die restlichen Stickoxide und das kleine Mengen H-3 enthaltende Wasser abgetrennt werden. Abhängig vom nachfolgenden Krypton-Rückhalteverfahren kann zusätzlich die Abtrennung von weiteren störenden Komponenten, wie z.B. CO_2 und sogar O_2, erforderlich sein.

5. Abtrennung des letzten verbliebenen Schadstoffs, des Kryptons, durch geeignete Abtrennverfahren. (In Abb.2 ist als Beispiel die Tieftemperatur-Rektifikation eingezeichnet.)

Die Schritte 1,2 und 3 werden als Abgashauptreingung, die Schritte 4 und 5 als Abgasnachreinigung bezeichnet.

2.2. Abtrennung von Kr-85 aus dem vorgereinigten Auflöserabgas

Um den für Krypton geforderten Gesamtanlagen-DF von 20 erreichen zu können, soll der DF der Kr-Abtrennstufe mindestens 100 betragen. Es müssen also mindestens 99 % des Kryptons aus dem vorgereinigten Abgas abgetrennt werden. Damit das Lagervolumen klein bleibt, darf das abgetrennte Krypton maximal einige Vol.% an Verunreinigungen aufweisen. Das heißt, daß neben der Abtrennung der Luftkomponenten auch die Abtrennung der,bezogen auf die Luft, geringen Xenonmenge gefordert werden muß. Entsprechend der etwa 10-fach höheren Konzentration von Xenon wird durch dessen Abtrennung eine Lagervolumenreduzierung um den Faktor 10 erreicht.

2.2.1. Randbedingungen

Als Richtwert für die Auflöserabgasreinigung kann bei einem Brennstoffdurchsatz von 200 kg SM/h (350 t/a Anlage) von einem Spülgasdurchsatz von 100 Nm^3 Luft/h ausgegangen werden. Nach der Abgashauptreinigung sind im Auflöserabgas als radioaktive Schad-

stoffe nur noch Tritium, C-14 und Krypton vorhanden. Folgende durchschnittliche Abgaszusammensetzung ist dann zu erwarten:

Luft, d.h.	: N_2 mit			(als Trägergas)
	: O_2	< 21	Vol%	
	: Ar	1	Vol%	
	: CO_2	0.03	Vol%	(das C-14 enthaltend)
restliche Stickoxide	: NO_x	0.5	Vol%	(überwiegend NO_2)
Lachgas	: N_2O	0.1	Vol%	
Wasser	: H_2O	1	Vol%	(das H-3 enthaltend)
sowie Edelgase	: Xe	0.2	Vol%	(inaktiv)
	: Kr	0.02	Vol%	(das Kr-85 enthaltend)

Je nach Betriebszustand von Schere und Auflöser kann die Abgaszusammensetzung variieren. Vor allem die Konzentrationen der Edelgase Krypton und Xenon schwanken erheblich. Abb. 3 zeigt in einem Betriebsdiagramm die relative Freisetzung von Krypton (und damit auch von Xenon) für die Betriebszustände Scheren und Auflösen.

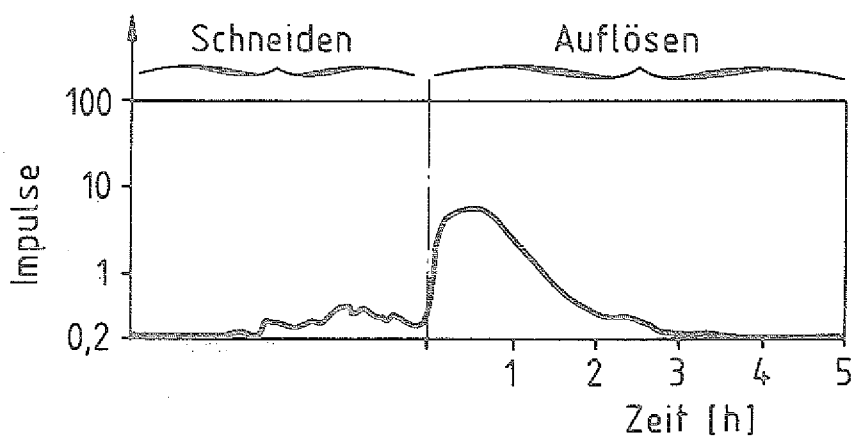


Abb. 3: Freisetzung von Krypton während der Betriebszustände "Scheren" und "Auflösen" (12)

Neben den Edelgasanteilen kann auch der O_2-Anteil im Abgas beträchtlich schwanken, da O_2 bei der Auflösung und in der NO_x-Waschkolonne verbraucht wird.

2.2.2. Bekannte Verfahren

Als Edelgase gehen Krypton und Xenon infolge ihrer abgeschlossenen Elektronenschale praktisch keine chemischen Verbindungen ein. Ausnahmen sind Verbindungen mit dem stark elektronegativen Element Fluor, von denen jedoch nur die Xenonfluoride einigermaßen stabil sind (13). Eine Art chemischer Verbindung stellen sogenannte Clathrate dar. Darunter versteht man Einschlußverbindungen, gebildet durch Einschluß kleiner Moleküle in den Hohlräumen eines Gitters, das aus anderen Molekülen aufgebaut ist. Außerdem kann Kr unter bestimmten extremen Druck- und Temperaturbedingungen mit Wasser eine kristalline Additionsverbindung, das Kr-Hydrat, bilden (14).
Für technische Abtrennprozesse sind die chemischen Reaktivitäten von Krypton und Xenon nicht ausreichend, sie können nur aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften abgetrennt werden. In den letzten Jahren wurden verschiedene physikalische Trennprozesse entwickelt, von denen folgende Verfahrensvarianten technische Bedeutung haben:

Tieftemperaturrektifikation (TTR)

Das technisch am weitesten entwickelte Verfahren zur Krypton-Abtrennung ist die Tieftemperaturrektifikation (TTR). Bereits 1969 wurde in den USA eine solche Anlage zur Gewinnung von Kr-85 in Betrieb genommen (15). In der japanischen Wiederaufarbeitungsanlage Tokai Mura steht ein Kryorektifikationsprozeß zur Kr-85-Rückhaltung kurz vor der Inbetriebnahme. Der hohe Entwicklungsstand ergibt sich aus den langjährigen Erfahrungen im großtechnischen Einsatz der TTR bei der Luftzerlegung und Edelgasgewinnung.
Die Trennung der Abgaskomponenten erfolgt bei der TTR unter Ausnutzung der unterschiedlichen Siedepunkte. In der im Kernforschungszentrum Karlsruhe betriebenen halbtechnischen Versuchsanlage KRETA (Anlagen-Durchsatz: 50 m^3/h) wird in zwei Kolonnen zunächst die Abtrennung von N_2 und anschließend die Trennung von Krypton und Xenon erreicht. Der erzielte Krypton-DF in den Kryokolonnen war größer als E^3. Während einer Versuchs-

kampagne wurde ein Gesamtanlagen-DF von 26 gemessen (16,17).
Als Vorteile der TTR sind der große Durchsatz sowie die hohe Reinheit und Anreicherung der Endprodukte zu nennen. Dem stehen einige Nachteile gegenüber.
Ein Problem stellt das große Kr-85-Aktivitätsinventar der Anlage dar. In der oben erwähnten Anlage würde das Kr-Inventar im aktiven Betrieb rund E^5 Ci betragen. Dies entspricht dem Inventar von 10 t abgebranntem LWR-Brennstoff (17). Zur Strahlenabschirmung und zur Vermeidung einer Freisetzung von Kr-85 bei Interventionen und Störfällen wird ein erheblicher technischer Aufwand nötig.
Als weitere Nachteile sind der Druckbetrieb und die aufwendige Vorreiningung des Abgases zu nennen. Einige ausfrierende und akkumulierende Abgasbestandteile müssen vor der TTR bis in den ppm-Bereich abgetrennt werden. Um die radiolytische Bildung von Ozon (O-3) unter den Bedingungen der TTR zu vermeiden, ist es gleichfalls notwendig, den Luftsauerstoff in einem aufwendigen Verfahren vorabzutrennen.

Permeation durch permselektive Membranen

Dieses Trennverfahren nutzt die unterschiedliche Durchlässigkeit von Komponenten eines Gasgemisches durch spezielle halbdurchlässige Membranen aus. Die effektive Permeabilität von Krypton durch solche Membranen ist 5 bis 10 mal größer als die für Stickstoff und etwa 2 mal größer als die für Sauerstoff (18). Durch Hintereinanderschalten vieler Membranen zu Permeations-Kaskaden lassen sich hohe Trennwirkungen erzielen.
Das Verfahren wurde bisher nur im Labormaßstab erprobt (19). Seine Vorteile sind darin zu sehen, daß es kontinuierlich und bei Raumtemperatur arbeitet. Die nur 3um dicken Silikongummimembranen weisen jedoch nur eine begrenzte Beständigkeit gegenüber Chemikalien und Strahlungseinflüssen auf (8). Daneben sind hohe Energiekosten zum Betrieb der Kompressoren, die zur Erzeugung des Druckgefälles zwischen den Membranen notwendig sind, und hohe Investitionskosten zu erwarten.
Aufgrund des hohen verfahrenstechnischen Aufwands und des geringen Entwicklungsstands sind der Kr-Abtrennung durch Permeation von den hier aufgeführten Verfahrensvarianten die geringsten

Einsatzchancen einzuräumen.

Selektive Absorption in Flüssigkeiten

Die Abtrennung von Krypton durch selektive Absorption in Flüssigkeiten ist ein technisch und wirtschaftlich aussichtsreiches Verfahren. Es nutzt die hohe Löslichkeit von Edelgasen gegenüber den Luftbestandteilen in bestimmten Flüssigkeiten (Waschmittel) aus. Besonders geeignet sind Fluorkohlenwasserstoffe wie das bekannte Kältemittel CF_2Cl_2 (R12). Zur Gewinnung reiner Gasfraktionen und um die Flüssigkeit zur erneuten Absorption einsetzen zu können, wird das Waschmittel durch Kochen regeneriert.
Die Absorptionsverfahren sind weitgehend unempfindlich gegen Verunreinigungen. Das Abgas muß von Wasser und Stickoxiden gereinigt werden. Die Ozon-Bildung (Explosionsgefahr) ist wesentlich kleiner als bei der Tieftemperaturrektifikation, und das Krypton-Inventar der Anlage ist deutlich geringer (20). Dekontaminationsfaktoren >= E^3 und Krypton-Produktreinheiten >= 90 % wurden erreicht.
Als Nachteil sind die zum Betreiben der Anlage notwendigen hohen Drücke anzusehen. Diese sind notwendig, um eine ausreichende Anreicherung der Edelgase in der Absorptionsflüssigkeit zu erreichen. Daneben ist zu beachten, daß das Lösungsmittel R12 in Anwesenheit von Wasser zu Korrosionsproblemen führen kann. Ein Zersetzen der Flüssigkeit durch Radiolyse ist gleichfalls denkbar.
Das Verfahren wurde bereits in England (21) und in den USA (22) erprobt. Der Entwicklungstand des amerikanischen Konzepts ist hoch. Die Edelgasabtrennung erfolgt in einer Absorptionskolonne bei Temperaturen von -30 °C bis +50 °C und einem Druck von 11.3 bar. Die Krypton-Konzentration im Produktgas reicht von 1 % bis 10 %. Zur Nachreinigung auf Konzentrationen über 90 % wird u.a. die Tieftemperaturadsorption an Aktivkohlen vorgeschlagen (23). Zur Zeit wird das Absorptionsverfahren unter anderem im Kernforschungszentrum Karlsruhe weiterentwickelt (24). Ziel der dortigen Arbeiten ist, das Abgas nach dem Absorptionsprinzip ohne Druckerhöhung zu reinigen. Dies kann durch zwei getrennte Kolonnen und tiefe Betriebstemperaturen von -150 °C ermöglicht werden, macht

jedoch eine zusätzliche Vorreinigung des Abgases von ausfrierenden Komponenten notwendig.

Adsorption an Feststoffen

Adsorptionsprozesse beruhen auf dem Effekt, daß sich Gase und Dämpfe an den Oberflächen von Festkörpern anlagern. Leichter kondensierbare Gasbestandteile adsorbieren bevorzugt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Adsorption zur Trennung von Gasgemischen einzusetzen.
Adsorptionsverfahren werden großtechnisch z.B. zur industriellen Abluftreinigung angewendet. In der Kerntechnik wird das Adsorptionprinzip mit Erfolg zur Verzögerung der Freisetzung von radioaktiven Gasen aus dem Abgas von Kernkraftwerken eingesetzt (25,26,27). Zur adsorptiven Auflöserabgasreinigung wurden bis heute nur Laboruntersuchungen durchgeführt.
So wird von PENCE (28) ein Verfahren vorgeschlagen, das die Verwendung spezieller anorganischer Adsorbenzien bei Normaldruck vorsieht. Das Verfahren ist sehr komplex. In aufeinanderfolgenden Schritten werden die Abgaskomponenten in der Reihenfolge H_2O-CO_2-Xe-O_2 abgetrennt. Aus dem verbliebenen N_2/Kr-Gemisch wird das Edelgas bei -80 °C abgetrennt. Die Abtrennung des Kryptons erfolgt dreistufig, die vorhergehenden Prozeßschritte sind einstufig (20). Die Regenerationstemperatur der Säulen wird bei der Xenonabtrennung mit 100 °C, bei der Kryptonabtrennung mit Raumtemperatur angegeben. Dekontaminationsfaktoren von E^2 für CO_2, E^3 für Xenon und E^4 für Krypton werden erreicht. Zum kontinuierlichen Betrieb der Anlage sind zwei parallele Adsorberstränge notwendig.
Von der Bergbau-Forschung GmbH in Essen (29) stammt eine weitere Laborarbeit zur adsorptiven Edelgasabtrennung. Hier wird vornehmlich die Xenon-Abtrennung an Aktivkohlen als Vorstufe zur Tieftemperaturrektifikation untersucht. Neben einer vollständigen Abtrennung von Xenon wird auch eine Anreicherung von Krypton um den Faktor 1.5 bis 5 gegenüber der Eintrittskonzentration erreicht. Die Regeneration der Adsorber erfolgt bei Raumtemperatur durch eine Kombination von Unterdruck- und Spüldesorption. Dabei werden sehr lange Spülzeiten benötigt. Als Spülgas

wird Luft eingesetzt. Anreicherungsfaktoren oberhalb 25 werden bei Wasserdampfspülung in Aussicht gestellt. Ausgehend von den Laborexperimenten würden für ein Großanlage mit einem Abgasdurchsatz von 100 Nm^3/h 8 t Aktivkohle benötigt.
Gegenüber den oben genannten Abtrennverfahren weisen Adsorptionsprozesse einige prozeßbedingte Vorteile auf. Das geringe Kr-85-Anlagen-Inventar reduziert die Sicherheitsrisiken im Betrieb sowie bei Störfällen. Hohe Anlagendrücke sind nicht notwendig. Unerwünschte Anreicherungen von Ozon, anderen radiolytischen Produkten und sonstigen Verunreinigungen sind nicht zu erwarten, da die Adsorberbetten laufend regeneriert werden (30). Bei einem Eintreten von Störfällen wird das adsorbierte Kr-85 nur mit großer zeitlicher Verzögerung freigegeben. Reserve-Kolonnen können jederzeit zugeschaltet werden. Eine aufwendige Vorabtrennung von Sauerstoff ist nicht notwendig. Unter dem Gesichspunkt, daß die Abtrennung von Kr-85 in einer heißen Zelle durchgeführt werden muß, erscheint die Adsorption als ein günstiges Verfahrensprinzip, da sie einen sicheren und unkomplizierten Anlagenbetrieb erlaubt.
Die prinzipiellen Nachteile von Adsorptionsprozessen sind in den teilweise großen Adsorbervolumina, dem Zeit- und Energieaufwand zu deren Regeneration und in der diskontinuierlichen Betriebsweise zu sehen.
Ein zusammenfassender Vergleich der alternativen Verfahrenskonzepte erfolgt in Kap. 10.

2.2.3. Adsorptives Verfahrenskonzept

Im Hinblick auf die besonderen Anforderungen in kerntechnischen Anlagen erscheint die Adsorption an Feststoffen bei den vorgegebenen Anlagendurchsätzen als ein günstiges Verfahrensprinzip. Die wesentlich höhere Selektivität der adsorptiven gegenüber den absorptiven Trennmitteln läßt höhere Trennleistungen und Produktreinheiten erwarten. Dieser Vorteil läßt sich jedoch nur dann nutzen, wenn der Anlagenaufbau überschaubar bleibt und der zur Regelung und Steuerung des Prozesses notwendige Aufwand in Grenzen gehalten werden kann.
In der KFA Jülich wurde ein Konzept zur Abtrennung von Krypton-85

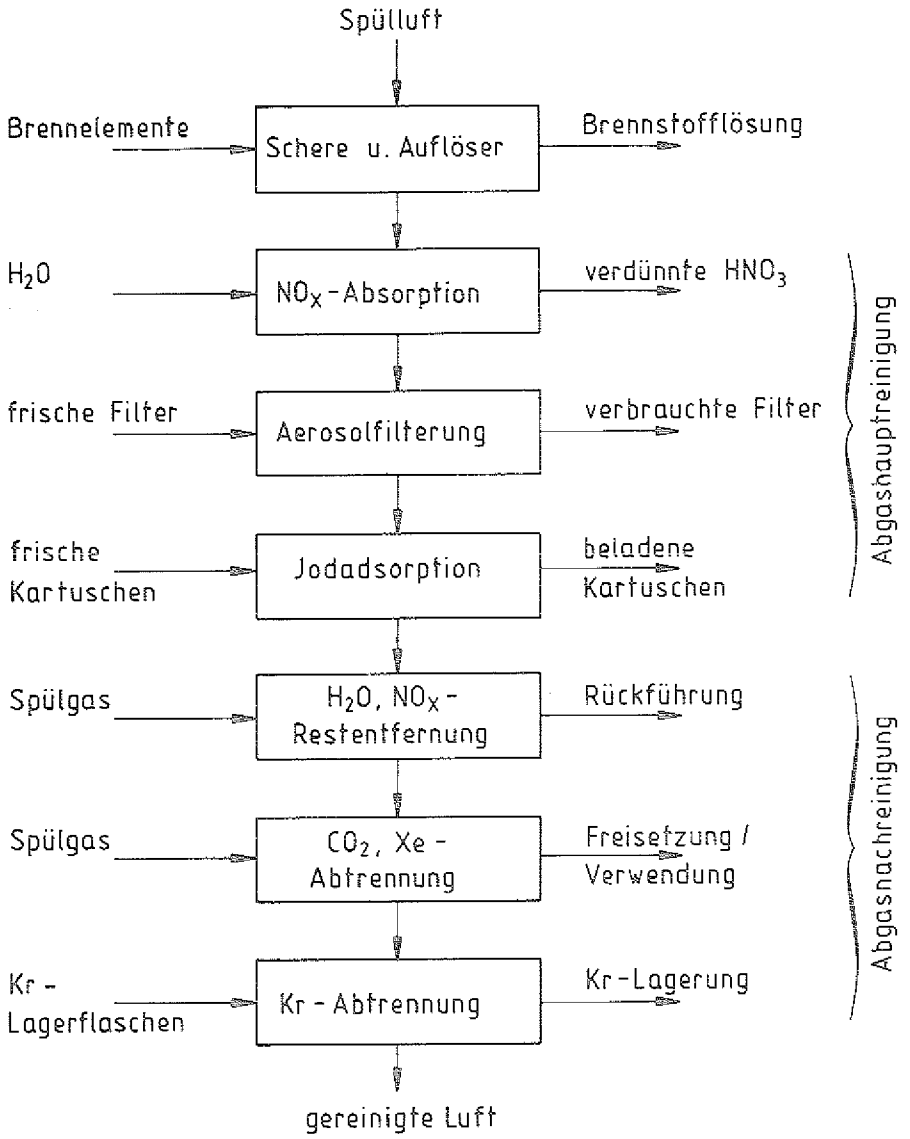


Abb. 4: Grundfließbild für die Auflöserabgasreinigung mit integrierter adsorptiver Krypton-Abtrennung

aus dem Auflöserabgas mittels Adsorption entwickelt (31). Abb. 4 zeigt ein vereinfachtes Grundfließbild der Auflöserabgasreinigung mit integrierter adsorptiver Kr-Rückhaltung. Krypton hat einen tieferen Siedepunkt als NO_x, H_2O, CO_2 und Xe. Um die Kryptonabtrennanlage vor Betriebsstörungen durch Ausfrierungen und vor Sicherheitsrisiken durch Entstehen von Radiolyseprodukten zu schützen, müssen diese Stoffe vor der eigentlichen Kr-Abtrennung aus dem Abgas entfernt werden. Die Kr-Rückhaltung erfolgt in drei Schritten:

1. Rückhaltung des restlichen NO_x und des tritiumhaltigen Wassers an Molekularsieb. Rezyklieren dieser Stoffe mit Teilen des Abgases in den Auflöser. Bei Bedarf zusätzliche Rückhaltung

von C-14.

2. Abtrennung von Xenon durch Adsorption an Aktivkohle.

3. Chromatographische Kr-Abtrennung aus dem verbliebenen Kr-Luft-Gemisch und Abfüllen des reinen Krypton in aktivkohlegefüllte Lagerbehälter.

Für die Abtrennung von NO_x und Wasser wird ein adsorptives Verfahren mit säurefestem Molekularsieb eingesetzt. Die besten Ergebnisse wurden mit "Zeolon 900H" (Norton) erzielt. Das Verfahren hat sich bereits bei betriebsnahen Bedingungen bewährt (32). Das Molekularsieb wird bei Umgebungstemperatur mit Abgas beladen. Zur Desorption wird die Säule auf Temperaturen zwischen 150 °C und 200 °C erhitzt. Bei der Regenerierung der Molekularsiebbetten durch Temperaturerhöhung wird der Teil des Abgasstromes, der das gesamte NO_x und Wasser enthält, in den Auflöser rezykliert. Der trockene und NO_x-freie Teil des Abgases fließt zur Xe-Kr-Luft-Trennung. Bei Bedarf kann zuvor das C-14 durch Abtrennen des CO_2 aus dem Abgas entfernt werden. Dies kann gleichzeitig mit der NO_x-Abtrennung durch selektive Fixierung an $Ba(OH)_2$ (33), $Ca(OH)_2$ (34) oder NaOH (35) geschehen.
Nach der Abtrennung von NO_x, H_2O und gegebenenfalls CO_2 sieht das Konzept im zweiten Verfahrensschritt die Abtrennung von Xenon vor. Da Xenon gegenüber Krypton eine wesentlich höhere Adsorptionsneigung an Aktivkohle aufweist, können die Edelgase durch einen einfachen Adsorptions-Desorptionsprozeß getrennt werden.
Hingegen besitzen Krypton und Stickstoff ähnliche Adsorptionseigenschaften. Die Trennung des verbleibenden Kr-N_2-O_2-Ar-Gemischs ist aufwendiger. Diese Gase lassen sich vorteilhaft chromatographisch trennen. Das heißt, daß die Aktivkohle mit einer bestimmten Gasmenge beladen und unter Spülung mit einem Trägergas (vorzugsweise Helium) entladen wird. Dabei wird eine vollkommene Trennung der Luftbestandteile und Krypton erreicht.
Die Abgaskomponenten verlassen die Säule, jeweils verdünnt mit Helium in der Reihenfolge Ar-O_2-N_2-Kr. Der kryptonfreie Teil wird der Heliumreinigung, das He-Kr-Gemisch der Kryptonabscheidevorrichtung zugeführt.

2.2.4. Endlagerung

Aus dem Helium-Trägergasstrom kann das Krypton auf einfache Weise in Lagerbehälter abgeschieden werden. Durch Füllen der Behälter mit Aktivkohle wird bei gleichem Innendruck eine erhebliche Steigerung der Lagerkapazität auf 18 bis 40 Nl Kr/l Aktivkohle erreicht (36,14). Außerdem kann die Abtrennung des Kryptons direkt in die Zwischen- bzw. Endlagerflasche erfolgen.
Während der Abscheidung wird die Lagerflasche z.B. mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Das eingeleitete Krypton adsorbiert vollständig, während das Helium gereinigt die Flasche verläßt. Ist die gewünschte Kryptonmenge adsorbiert, wird der Abgasstrom auf eine neue unbefüllte Flasche geleitet.
Die beladene Flasche wird verschweißt und auf ihre Dichtigkeit untersucht. Die Sicherstellung des abgetrennten Kr-85 erfolgt durch langfristige oberirdische Lagerung oder alternativ durch Versenken der Druckgasflaschen in tiefen Meeresregionen (14).
Neben dem Abfüllen des Kr-85 in aktivkohlegefüllte Druckbehälter wird die langfristige Lagerung als quasi-verfestigtes Produkt durch Ionenimplantation in Metalle (37) und durch Einkapselung in Zeolithen (38) vorgeschlagen. Bei der Ionenimplantation werden pro Tonne verbrauchtem Brennstoff zwei Liter Lagermaterial benötigt. Der Einschluß erfolgt bei Unterdruck und Umgebungstemperatur durch eine selbsterhaltende Glimmentladung im ringförmigen Gasraum zwischen zwei konzentrischen Metallzylindern. Das Lagerprodukt ist drucklos. Die Einkapselung in Zeolithe erfolgt bei Temperaturen um 520 °C und Drücken von 500 bar. Bei dieser Temperatur bricht die kristalline Struktur der verwendeten Zeolithe zusammen, die adsorbierten Gase werden langfristig eingeschlossen. Die Speicherkapazität beträgt 30 +- 10 Ncm^3 Kr/g.

2.2.5. Stoffdaten

Das Edelgas Krypton ist mit einem Volumenanteil von gut $1*E^{-4}$ % in der Atmosphäre enthalten. Neben 6 stabilen Isotopen gibt es 18 radioaktive Isotope (siehe Tab. 3). Deren natürlicher Anteil am Gesamtkrypton beträgt nur $2*E^{-8}$ %. Mit einer Halbwertszeit von 10.76 Jahren ist Kr-85 das längstlebige der Kryptonisotope. Es entsteht in der Atmosphäre durch spontane Spaltung von U-238 und

durch Neutroneneinfang des stabilen Kryptonisotops mit der Masse 84.

natürl. Isotope	Anteil	Radioisotope	Halbwertszeit
Kr-78	0.35 %	Kr-83m	1.86 h
Kr-80	2.27 %	Kr-85	10.76 a
Kr-82	11.56 %	Kr-85m	4.4 h
Kr-83	11.55 %	Kr-87	1.27 h
Kr-84	56.90 %	Kr-88	2.85 h
Kr-86	17.37 %	Kr-89	2.97 h
	--------	Kr-90	33 s
	100.00 %	Kr-91	57 s

Tab. 3: Isotopenzusammensetzung von natürlichem Krypton und die bei der Kernspaltung entstehenden Kr-Radioisotope mit einer Halbwertszeit größer als 30 Sekunden (1)

Krypton-85 geht mit einer Wahrscheinlichkeit von 99.565 % durch ß-Zerfall direkt in den stabile Grundzustand von Rubidium-85 über. Dabei beträgt die maximale ß-Zerfallsenergie 0.675 MeV. Mit

Halbwertszeit	:	10.76	Jahre
mittlere ß-Zerfallsenergie	:	0.266	MeV
maximale ß-Zerfallsenergie	:	0.687	MeV
Wahrscheinlichkeit des γ-Zerfalls	:	0.435	%
Energie des γ-Quants	:	0.514	Mev
Wärmeleistung beim Zerfall	:	$1.75*E^{-3}$	W/Ci
Hautdosis durch ipCi Kr-85/m^3 Luft	:	$1.30*E^{-3}$	mrem/a

Tab. 4: Radiologische Eigenschaften von Krypton-85

der geringeren Wahrscheinlichkeit von 0.435 % zerfällt Kr-85 unter Abgabe von ß-Strahlung (max. ß-Zerfallenergie: 0.158 MeV) in einen angeregten Zustand von Rb-85, aus dem es nach 1.05+-0.2

µsec unter Aussendung eines γ-Quants von 0.514 MeV in den Rb-85-Grundzustand übergeht. Die Wärmeleistung beim Zerfall beträgt $1.75*E^{-3}$ W/Ci bzw. 52 W/mol Kr-85. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Daten zu Kr-85 zusammengefaßt (1,39).

	Masse g/tU	rel.Molmasse g/mol	Molzahl mol/tU	Normvolumen l/tU
Kr-85	30.9	85.00	0.364	8.15
$Kr_{(ges.)}$	407.3	84.98	4.793	107.39

Tab. 5: Die bei der Auflösung von 1 t Brennstoff freiwerdenden Kryptonmengen

Zum Zeitpunkt der Wiederaufarbeitung (Abklingzeit >= 1 a) besteht das in den Brennelementen enthaltene Krypton zu rund 7 % aus Kr-85. Die in einer Tonne aufgelöstem LWR-Brennstoff freiwerdenden Kryptonmengen sind in Tab.5 aufgeführt (14). Xenon ist mit etwa dem 10-fachen Mol-Anteil vorhanden.

	He	N_2	Ar	O_2	Kr	Xe	N_2O	CO_2	
Molekulargewicht (g/mol)	4.003	28.013	39.948	31.999	83.80	131.30	44.013	44.01	
Luftvolumenanteil	5vpm	78.09%	0.93%	20.95%	1vpm	0.08vpm	-	0.03%	
Siedepunkt bei 1bar (°C)	-268.9	-195.8	-185.9	-183.0	-153.4	-108.1	-88.48	-78.5	*1
dto. beim Partialdruck									
im Auflöserabgas (°C)	-	-198	-	-196	-206.5	-169.5	-	-	*2

*1 bei CO_2 Sublimationstemperatur

*2 Partialdruck entsprechend der in Kap. 2.2.1. angegebenen Konzentration

Tab. 6: Luftvolumenanteile und Siedepunkte der Abgaskomponenten

Pro Tonne aufgelöstem Brennstoff wird eine Kr-85-Menge von 11400 Ci freigesetzt. Daraus ergibt sich eine spezifische Radioaktivität des Spaltkryptons von etwa 100 Ci/Nl.

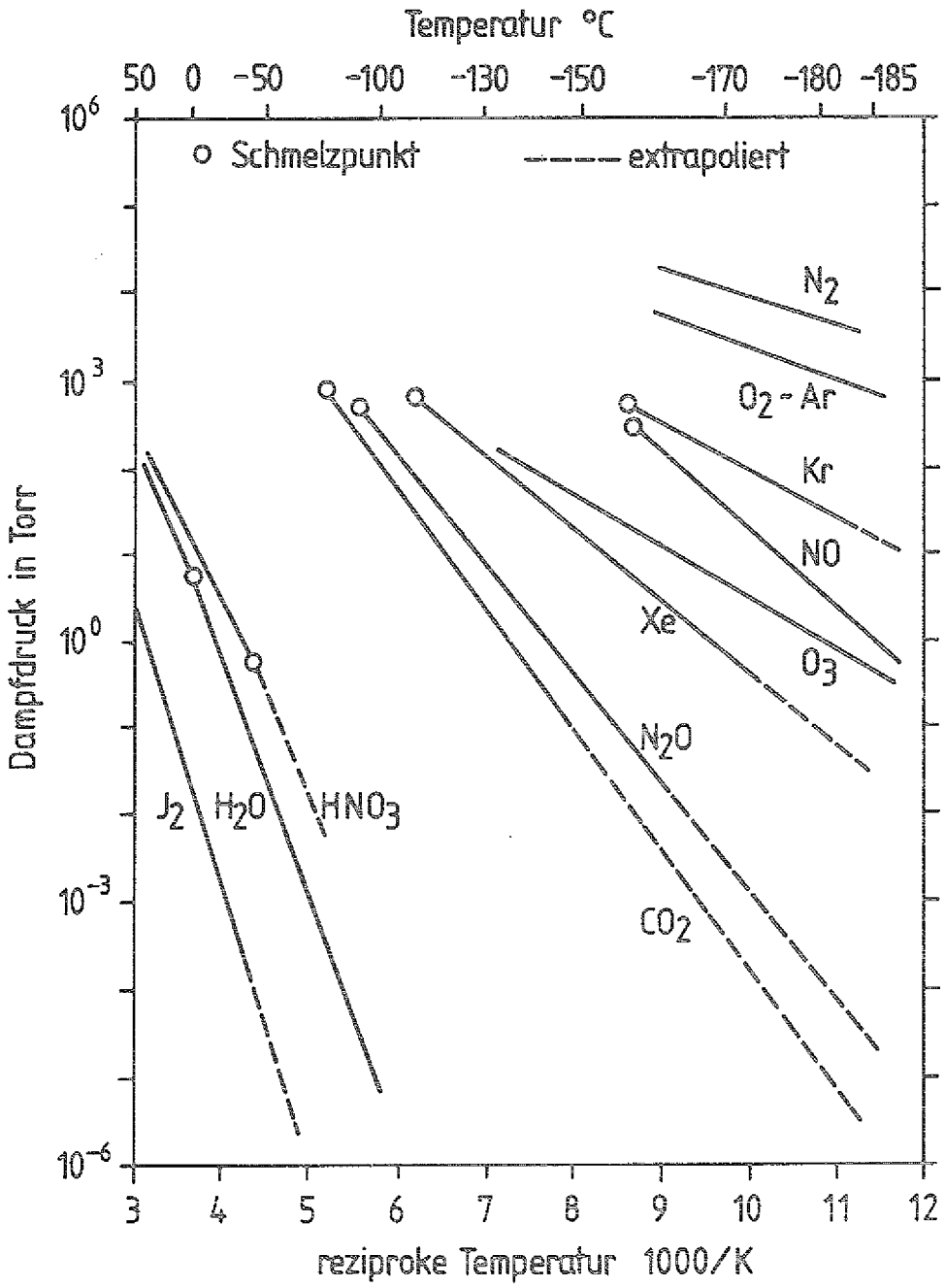


Abb. 5: Dampfdruckkurven der Auflöserabgaskomponenten (59)

Für die Abtrennung der Edelgase Krypton und Xenon aus dem Auflöserabgas müssen die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Abgaskomponenten ausgenutzt werden. In Abb.5 sind die Dampfdruckkurven der relevanten Auflöserabgaskomponenten aufgetragen. Molekulargewicht, Volumenanteil in der Luft, Siedepunkte bei Normaldruck und beim zu erwartenden Abgaspartialdruck sind in Tab. 6 zusammengestellt.

3. TECHNIK DER ADSORPTION

3.1. Physikalische Grundlagen

An den freien Oberflächen von Festkörpern sind die Bindungskräfte der einzelnen Atome nicht voll abgesättigt, so daß aktive Zentren vorhanden sind, an denen sich Fremdatome anlagern können. Unter Adsorption ist demnach die Anreicherung von Gasen an der Festkörpergrenzfläche gas/fest zu verstehen.
Die Kräfte, die zur Adsorption führen, können in zwei Gruppen unterteilt werden: Erstens die intermolekularen oder Van der Waals-Kräfte und zweitens die chemischen Kräfte, die mit einem Elektronentransfer zwischen Festkörper und Gas verbunden sind. Abhängig davon, welche dieser beiden Gruppen im wesentlichen für den Adsorptionsvorgang bestimmend ist, wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden (42). Im folgenden soll auf die Physisorption näher eingegangen werden.

3.1.1. Adsorptionsgleichgewicht

Bei Adsorptionsvorgängen stellt sich ein quasistationärer Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Konzentration der Fremdatome an den Grenzflächen von Festkörpern außer durch die Temperatur nur durch die Art und Konzentration der Fremdatome in der Gasphase beeinflußt wird.

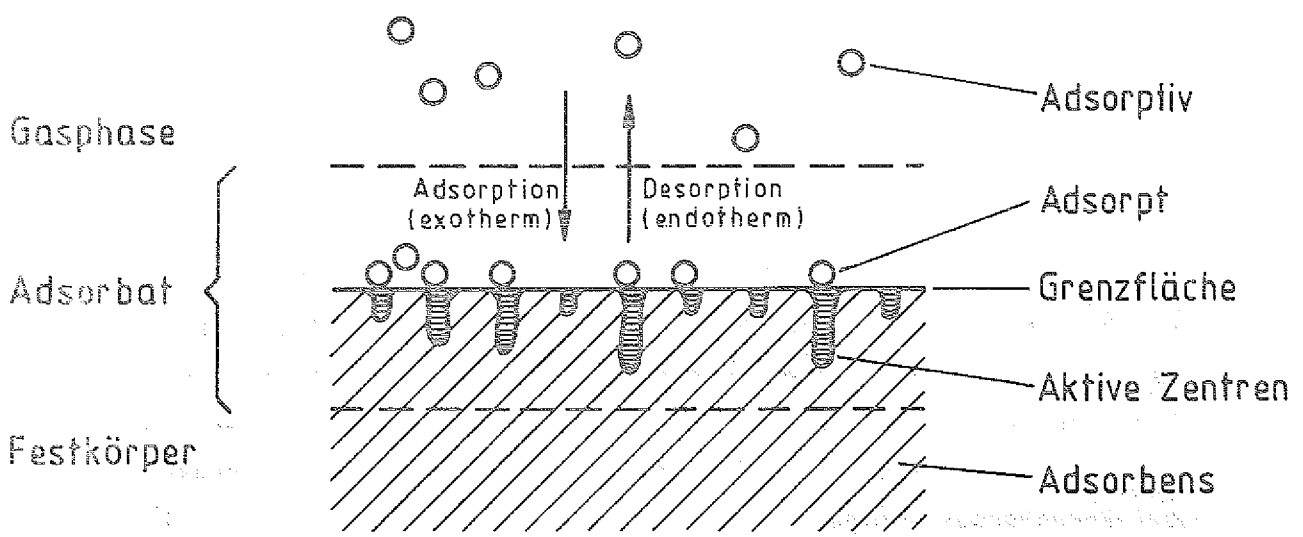


Abb. 6: Grundbegriffe der Adsorption

Durch den Einsatz von Festkörpern mit sehr großen Oberflächen (vornehmlich Aktivkohle und silikatische Molekularsiebe) kann dieser Tatbestand ausgenutzt werden, um z.B. Gasgemische zu trennen.
Zur Veranschaulichung sind einige Grundbegriffe der Adsorption in Abb. 6 wiedergegeben (43). Der Festkörper wird als Adsorbens, die in der Gasphase befindlichen Moleküle und Atome werden als Adsorptiv bezeichnet. Das Adsorptiv im adsorbierten Zustand, also in Wechselwirkung mit den aktiven Zentren des Adsorbens, wird Adsorpt genannt. Schließlich wird die gesamte Grenzflächenphase, die aus Adsorpt und einer an der Adsorption beteiligten Schicht des Adsorbens besteht, als Adsorbat definiert.
Adsorptionsvorgänge sind exotherm, d.h. es wird die Adsorptionswärme W freigesetzt, während der Umkehrprozeß, die Desorption, endotherm ist und Wärme verbraucht. Das Adsorptionsgleichgewicht wird durch die sogenannte Gleichgewichtsisotherme beschrieben. Darunter versteht man den Zusammenhang zwischen der auf ein Volumen des Adsorbens bezogenen Gasmenge und der Konzentration bzw. dem Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase bei einer bestimmten Temperatur T.

$$n_{ads,oo} = f\ (C,T) \qquad (3.1)$$

Abb. 7 zeigt die Grundformen von Adsorptionsisothermen. Isothermen, die über einen großen Proportionalitätsbereich verfügen und dann bezogen auf die Abszisse konvex verlaufen, sind günstig. Dagegen sind konkave Isothermen, die durch geringe Wechselwirkungskräfte zustande kommen, als ungünstig für technische Stofftrennprozesse anzusehen.
Zur mathematischen Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts wurden einige komplexe Ansätze abgeleitet, denen Modellvorstellungen über den Adsorptionsprozeß zugrunde liegen. Eine brauchbare Näherung stellt die lineare Henry-Isotherme dar:

$$n_{ads,oo} = k * C \qquad (3.2)$$

mit der Henry-Konstante $k = k_o * \exp\ (W/R*T)$

Danach nimmt die im Gleichgewicht adsorbierte Stoffmenge bei

gleicher Konzentration bzw. konstantem Druck mit zunehmender Temperatur T ab. Als Maß für die Wechselwirkungskräfte geht die Adsorptionswärme W ein.

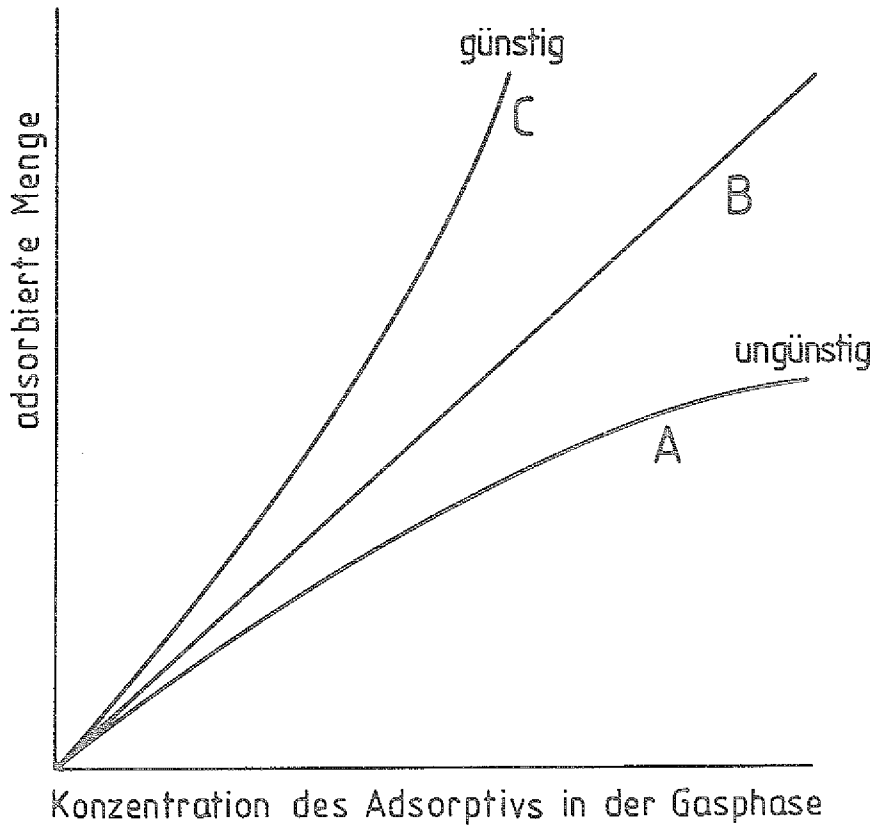


Abb. 7: Grundtypen von Adsorptionsisothermen

3.1.2. Adsorptionskinetik

Für die Auslegung von technischen Adsorptionsanlagen ist neben dem Adsorptionsgleichgewicht, das einen Endzustand beschreibt, die Adsorptionskinetik von besonderer Bedeutung. Der Ablauf von Adsorptionsprozessen wird durch drei zeitlich aufeinanderfolgende Einzelschritte beschrieben. Zuerst erfolgt die Überführung der Moleküle aus der Gasphase an die Oberfläche des Adsorbens (Grenzfilmdiffusion). Darauf folgt die Diffusion in das Korninnere (Korndiffusion), an die sich dann der eigentliche Adsorptionsvorgang anschließt. Dieser Stofftransport findet solange statt, bis das Sorptionsgleichgewicht im Adsorbens erreicht ist.
Die Ausgangsbasis für die mathematische Behandlung der Adsorptionsvorgänge in einem durchströmten, isothermen Festbett ist die Kontinuitätsgleichung, die man aus der Massenbilanz bei Durchströmung einer differentiellen Schichthöhe erhält. In eindimen-

sionaler Form lautet sie:

$$e \frac{dC}{dt} + w \frac{dC}{dL} + \dot{n}ads = 0 \qquad (3.3)$$

Hierin ist e * dC/dt die zeitliche Änderung der Konzentration im Gasraum, w * dC/dL die Konzentrationsänderung aufgrund der Gasströmung und nads die Gesamtadsorptionsrate pro Volumeneinheit des Festbettadsorbers (44). Diese kann von der Grenzfilmdiffusion oder von der Korndiffusion abhängen. Die Adsorption selbst läuft im Vergleich zu den Diffusionsvorgängen sehr schnell ab und spielt daher für die Kinetik des Gesamtvorgangs keine Rolle. Äußerer Stoffaustausch und innere Diffusion sind zwei in Reihe geschaltete Prozesse, wobei jeweils der langsamere Transportvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist.

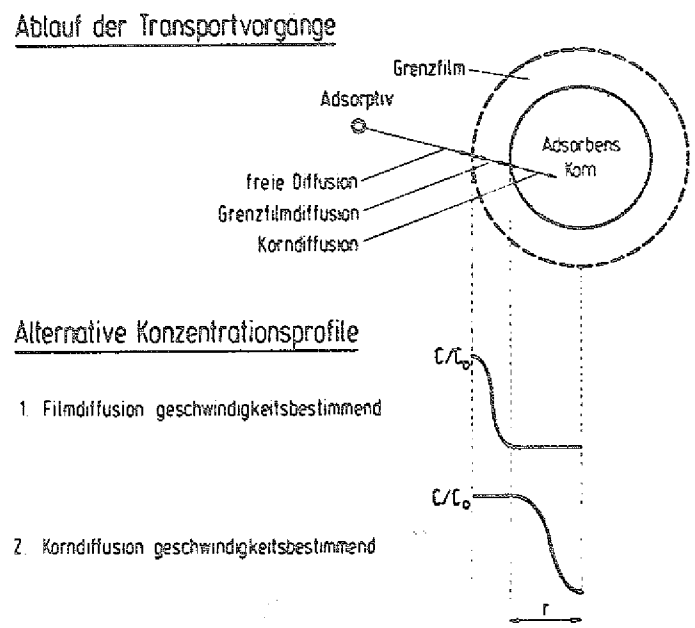


Abb. 8: Transportvorgänge und Konzentrationsprofile (43)

Ist die Filmdiffusion bestimmend, stellt sich das in Abb. 8 oben wiedergegebene Konzentrationsprofil ein. Für die Geschwindigkeit des Adsorptionsvorgangs gilt:

$$\dot{n}ads = n * 4 * \pi * R_2 * kf * (C-C') \qquad (3.4)$$

Die Konzentration in der Gasphase nimmt innerhalb des Grenzfilms auf den Wert C=0 an der äußeren Kornoberfläche ab, weil jedes dort angelangte Molekül sofort weiter tranportiert werden kann. Für die Grenzfilmdiffusion ist die Strömungsform, beschrieben durch die Reynoldszahl, entscheidend. Bei laminarer Umströmung des Adsorbens erfolgt der Gasaustausch ausschließlich durch freie Gasdiffusion. Um die Adsorbenskörner bildet sich eine breite Grenzschicht mit konstantem Konzentrationsgefälle aus. Im Falle der turbulenten Strömung dagegen erfolgt der Gasaustausch zusätzlich durch Vermischung und Verwirbelung, wodurch sich die Dicke der laminaren Grenzschicht verringert. Experimente haben gezeigt, daß die Filmdiffusion meist schneller abläuft als die Korndiffusion und nur in seltenen Fällen, wie z.B. bei sehr langsamen Strömungen, geschwindigkeitsbestimmed ist (43).
In der Regel wird sich demnach ein Konzentrationsprofil wie in Abb. 8 unten dargestellt einstellen. Der Adsorptionsvorgang läuft mit der Geschwindigkeit

$$\dot{n}_{ads} = n * 4 * \pi * R^2 * D_{eff} * \left(\frac{dC}{dr}\right)'_{r=R} \qquad (3.5)$$

ab. Hier findet der Konzentrationsabfall nur innerhalb des Korninneren statt. Die Korndiffusion erfolgt, in Abhängigkeit von der Porenweite, durch eine Reihe von Diffusionsarten, die teilweise gleichzeitig, teilweise aber auch hintereinander ablaufen. Abb. 9 zeigt schematisch die unterschiedlichen Diffusionsarten (46).

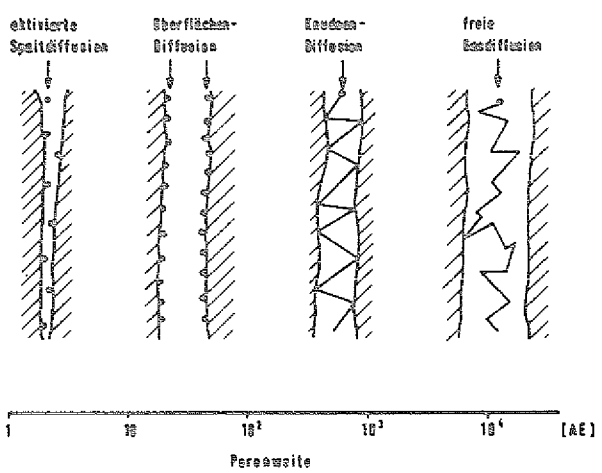


Abb. 9: Diffusionsarten in Abhängigkeit von der Porenweite

3.1.3. Desorptionskinetik

Für Gastrennprozesse ist der Desorptionsablauf bei der Regeneration des Adsorbers oft bedeutender als die Adsorption bei der Beladung. Der Desorptionsvorgang beinhaltet die gleichen Teilschritte wie die Adsorption, läuft nur in umgekehrter Reihenfolge ab. Zuerst erfolgt die eigentliche Desorption, an die sich die Diffusion der Moleküle durch das Korninnere der Adsorbens und die Überführung in die Gasphase anschließen.
Für die Adsorption gilt, daß der Sorptionsvorgang wesentlich schneller abläuft als die Diffusionsvorgänge. Diese Vorstellung kann nicht auf die Desorption übertragen werden, bei der folgendes Geschwindigkeitsgesetz gilt:

$$\frac{dn_{des,t}}{dt} = K_{des} * n_{ads,t} = K_{des} * (n_{ads,oo} - n_{des,t}) \qquad (3.6)$$

Demnach ist die Desorptionsgeschwindigkeit proportional zu den zur Zeit t noch adsorbierten Molekülen $n_{ads,t}$. Diesen entspricht die Differenz der im Gleichgewicht adsorbierten und der bereits desorbierten Moleküle. Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Kdes besteht folgende Abhängigkeit:

$$K_{des} = K_{odes} * \exp(-E_{des} / R * T) \qquad (3.7)$$

Die zur Einleitung des Desorptionsvorgangs notwendige Aktivierungsenergie Edes kann vereinfacht mit der Adsorptionswärme Wads gleichgesetzt werden (43). Da die Zeitgesetze, die für die Diffusion im Zusammenhang mit der Adsorption gelten, auch auf die Desorption übertragbar sind, ergeben sich zwei grundsätzliche Möglichkeiten. Ist die Desorption sehr schnell, dann ist die Korndiffusion geschwindigkeitsbestimmend. Dieser Fall, bei dem die Desorptionskinetik weitgehend der Adsorptionskinetik entspricht, tritt ein, wenn die Temperatur hoch, die Aktivierungsenergie der Desorption niedrig und der Diffusionskoeffizient der Korndiffusion klein ist. Wahrscheinlicher ist, daß die Desorption langsam abläuft und damit geschwindigkeitsbestimmend ist. Dieser Fall tritt ein, wenn die Aktivierungsenergie der Desorption groß

ist, die Temperatur niedrig und der effektive Diffusionskoeffizient groß ist.
Die Desorption kann aufgrund der sehr starken Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Kdes durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Der Einfluß der Aktivierungsenergie auf den Desorptionsprozeß geht aus Tab. 7 hervor:

Adsorptiv	Adsorbens	Edes bzw. Hads (kJ/mol)	Regeneration
N_2	K-MS	9,6	Druckwechsel
O_2	K-MS	9,6	
Kr	AK-engporig	15,1-17,6	Unterdruckspülung
Xe	AK-engporig	25,9	
C_2H_4	AK-engporig	29,3	Temperaturerhöhung
C_2H_6	Ak	31,4	Spülen mit Daempf
C_6H_6	Ak	43,9-56,5	
C_6H_5OH	Ak	66,9-83,6	Reaktivierung

Tab. 7: Einfluß der Adsorptionswärme auf die Regeneration (43)

Für die Adsorption von Stickstoff und Sauerstoff an Kohlenstoffmolekularsieb ergeben sich geringe Aktivierungsenergien. Hier ist bei der Desorption wie bei der Adsorption die Korndiffusion geschwindigkeitsbestimmend, so daß die Desorption bei Adsorptionsbedingungen, d.h. ohne Temperaturwechsel, durchzuführen ist. Zur Beschleunigung des Desorptionsvorgangs wird die Druckwechseltechnik eingesetzt. Bei höheren Adsorptionswärmen, wie sie bei der Adsorption von Krypton und Xenon gemessen wurden, reichen Druckwechselverfahren wegen der zu geringen Desorptionsgeschwindigkeit nicht mehr aus. Die Desorption muß zusätzlich durch Unterdruckspülung (Verdrängungsdesorption) unterstützt werden. Bei dem relativ hohen Wert für Xenon kann zusätzlich eine Erhöhung der Säulentemperatur notwendig sein.
Bei Adsorptionswärmen zwischen 30 und 60 kJ/mol, wie sie z.B. bei organischen Lösungsmitteln erreicht werden, sind Temperaturwechselverfahren, unterstützt durch Spülung, unumgänglich. Noch

höhere Adsorptionswärmen ergeben sich bei der Adsorption größerer organischer Moleküle. Sie erfordern im Anschluß an die thermische Desorption eine zusätzliche Reaktivierung des Adsorbens, um die durch katalytische Reaktionen fest an die Oberfläche gebundenen Adsorptmoleküle auf chemischem Weg abzulösen.

3.2. Verfahrenstechnische Anwendungen

Adsorptionsverfahren haben in der Industrie einen weiten Anwendungsbereich gefunden. Sie werden zur Reinigung von Luft und Wasser, zur Rückgewinnung wiederverwendbarer Stoffe, zur Gastrocknung und zur Trennung von Gasgemischen eingesetzt. Eine Übersicht vermittelt Tab. 8:

Luft- und Wasser-Reinigung:	- Abscheidung von Geruchsstoffen
	- Entfernung von Schadstoffen wie NO_x, SO_2 aus Rauchgasen, CS_2 und H_2S aus Abgasen der Viskoseherstellung
	- Verzögerung von radioaktiven Gaskomponenten
	- Abscheidung von radioaktivem Jod
	- Trink- und Abwasseraufbereitung
Rückgewinnung:	- Lösungsmittelrückgewinnung, Abluft von Magnetdatenträgerproduktionen
Gastrocknung:	- Entfernung von H_2O-Dampf aus Luft, Erdgas, Inert- oder Schutzgas für die Luftkonditionierung, raumlufttechnischen Anlagen, pneumatischen Steuerungen etc.
Trennverfahren:	- Abtrennung von O_2, N_2 aus Luft, Gewinnung von H_2 aus Kokereigas und Trennung von Kohlenwasserstoffen durch Druckwechselverfahren
	- Abtrennung von CO_2, H_2 aus Erdgas

Tab. 8: Anwendung von Adsorptionsverfahren (47,48,49)

Bei den meisten Adsorptionsanlagen werden Festbettreaktoren eingesetzt. Nach der Beladung des Adsorbers wird auf einen anderen zwischenzeitlich regenerierten Adsorber umgeschaltet, so daß im Mindestfall zwei parallel geschaltete Einheiten notwendig sind. Die Nachteile dieser diskontinuierlichen Betriebsweise können in der Vielzahl der Anwendungfällen durch die große Betriebssicherheit solcher Anlagen ausgeglichen werden. Eine solche Verfahrens-

weise ist jedoch grundsäzlich nur dann möglich, wenn Adsorption und Desorption in dem gleichen Adsorber durchgeführt werden können.

Bei Prozessen, die zusätzlich eine schnelle Reaktivierung der Adsorbenzien von chemisch gebundenen Komponenten erfordern, wird das Adsorbens aus dem Adsorptionsreaktor ausgeschleust und der Reaktivierung z.B. in Wirbelbettöfen zugeführt. Gleichzeitig wird regeneriertes Adsorptionsmittel in den Reaktor zurückgeführt.

Bei der Rauchgasentschwefelung werden querangeströmte Wanderbett-adsorber eingesetzt, die gleichzeitig zur Abscheidung von Staub dienen. Gegengeströmte Wanderbettverfahren werden für chemisch-technische Reinigungsprozesse aus der wäßrigen Phase eingesetzt. Voraussetzung für solche Verfahren ist, daß der Abrieb und der Verlust an Adsorbenzien in Grenzen gehalten werden können.

4. VERSUCHSAUSWERTUNG UND -ANALYTIK

4.1. Auswertung

4.1.1. Einflußgrößen

Die adsorptive Trennung von Gasgemischen wird bei den meisten Anwendungen durch dynamische Prozesse erreicht. Deren Auslegung, basierend auf Stoffkennwerten und Modellvorstellungen über Transportmechanismen, ist in der Regel nicht möglich. Vielmehr muß der Einfluß verschiedenster Parameter auf die Adsorptionsvorgänge im Experiment untersucht werden. Im wesentlichen sind die Auswirkungen folgender Einflußgrößen zu ermitteln:

vorgegebene Größen:
- Gaszusammensetzung (Komponenten, Anteile)
- Durchsatz (Beladungsgeschwindigkeit)
- geforderte Trennung (Gasreinheit, DF)

Anlagenkenngrößen:
- Adsorbens (Art, Form, Partikelgröße)
- Geometrie des Adsorbers (Länge/Querschnitt)
- Aufbau (Anordnung der Adsorber, Vorkühler)

Betriebskenngrößen:
- Temperatur (Kühlung, Heizung, Temp.verlauf)
- Druck (Druckverlauf, -verluste)
- Spülgas (Art, Durchsatz)

Der Einfluß der einzelnen Größen auf den Adsorptionsprozeß wurde z.B. von KOVACH (42) näher beschrieben. Nachfolgend sollen dagegen nur Kennwerte für den Beladungs- und Regenerationsverlauf sowie für den Vergleich von Trennprozessen zusammengestellt werden.

4.1.2. Beladungsverlauf

Das dynamische Verhalten eines Adsorptiv/Adsorbens-Paares in durchströmten Adsorptionssäulen wird experimentell durch die Messung der Durchbruchskurve ermittelt. Sie stellt den Anstieg des Adsorptiv-Anteils y im am Säulenausgang austretenden Gas-

strom von y=0 auf den Endwert (=Eingangswert) $y=y_0$ dar. Im Normalfall haben Durchbruchskurven einen symmetrischen S-förmigen Verlauf, wie er in Abb. 10 oben dargestellt ist. Im unteren Teil ist der Beladungsverlauf in einer Adsorptionssäule zum Zeitpunkt des ersten Durchbruchs skizziert. Der Bereich im Adsorber, in dem die Beladung vom Eingangswert auf Null absinkt, wird Massenübergangszone (MTZ) genannt.

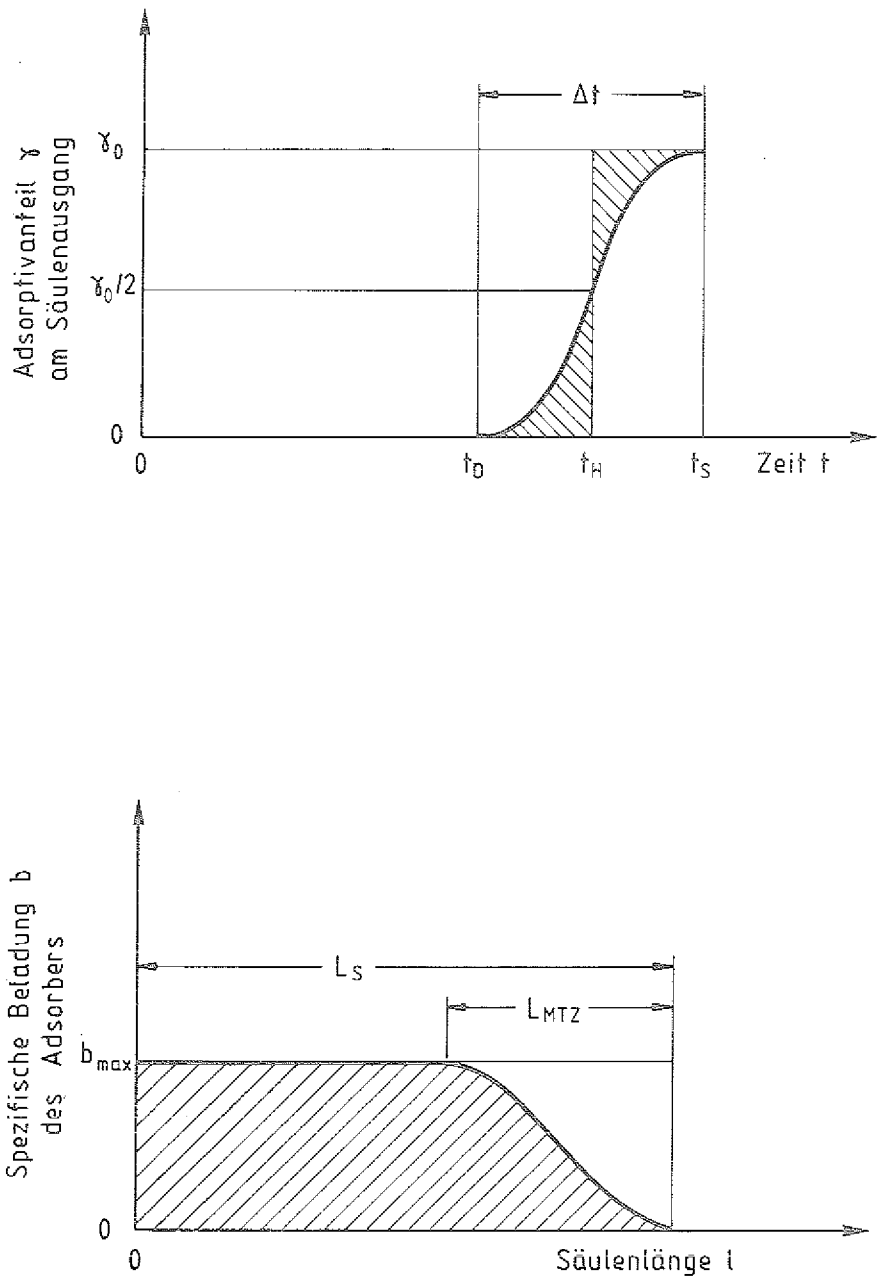


Abb. 10: Durchbruchskurve und Beladungszustand einer Adsorptionssäule

Mit folgenden Größen lassen sich der Beladungverlauf und der Beladungszustand in einem Adsorber beschreiben:

T_b = Säulentemperatur bei Beladung (°C)

p_b = Säulenabsolutdruck bei Beladung (bar)

y_o = Adsorptivanteil am Säuleneingang (l/l)

t_b = Beladungsdauer (min)

t_d = Zeit für Durchbruch- oder Peakanfang (min)

t_h = Zeit für halben Durchbruch, $y = y_o/2$ (min)

t_e = Zeit für Durchbruch- oder Peakende (min)

d_t = Gesamtzeit für Durchbruch, $d_t = t_e - t_d = 2(t_h - t_d)$ (min)

L_S = Säulenlänge (dm)

D_S = Säulendurchmesser (dm)

A_S = $\pi * D_S^2 / 4$ = Säulenquerschnitt (dm^2)

V_S = $L_S * A_S$ = Säulenvolumen (l)

V_B = beladene Gasgemischmenge (Nl)

$\dot{V}_B$ = Beladungsfluß (Nl/min)

v_d = L_S / t_d = Geschwindigkeit des Peakanfangs (dm/min)

v_e = L_S / t_e = Geschwindigkeit des Peakendes (dm/min)

Eine Kenngröße für die Geschwindigkeit, mit der sich der Gasstrom bei der Beladung durch den Adsorber bewegt, ist durch die Leerrohrgeschwindigkeit v_l gegeben:

$$v_l = \frac{\dot{V}_B}{A_S} \tag{4.1}$$

Die Geschwindigkeit, mit der sich die MTZ durch den Adsorber bewegt, läßt sich aus der Adsorberlänge L_S und der Zeit für den halben Durchbruch t_h berechnen.

$$v_{MTZ} = \frac{L_S}{t_h} \tag{4.2}$$

Mit d_t ergibt sich die Länge der Massenübergangszone L_{MTZ}.

$$L_{MTZ} = v_{MTZ} * d_t \tag{4.3}$$

Zur Charakterisierung des Beladunszustandes eines Reaktors dient die mittlere spezifische Beladung b, für die gilt:

$$b = \frac{t_b * y_o * V_G}{V_S} = \frac{y_o * V_G}{V_S} \quad (\text{für } t_b <= t_d) \tag{4.4}$$

Für $t_b = t_d$ ergibt sich die spezifische Durchbruchbeladung b_d. Ist $t_b = t_h$ (bei symmetrischem Durchbruch), erhält man die spezifische dynamische Beladung b_{dy}. Die genannten Werte gelten für dynamische Beladungsvorgänge in durchströmten Adsorbern und sind meistens kleiner als die an einem nicht durchströmten System gemessene statische Beladung b_{st}. Der Unterschied ergibt sich aus der praktisch immer vorhandenen Mischadsorption mehrerer Adsorptive und einer Verringerung der Adsorptionskapazität durch die Temperaturerhöhung infolge der Adsorptionswärme.
Für bestimmte Anwendungsfälle, nämlich unter den Vorraussetzungen physikalischer Adsorption, geringer Beladung und konstanter Temperatur, ist die Beladung proportional dem Adsorptivanteil in der Gasphase. Hier kann zur Vereinfachung mit der spezifischen Gasbeladung B gerechnet werden, die auch bei Variation des Adsorptivanteils im Gasgemisch eine konstante Größe darstellt. Dies gilt z.B. für die Beladung eines $Kr-N_2$/Gemisches mit < 1 Vol.% Kr an Aktivkohle bei Raumtemperatur. Für die spezifische Gasbeladung B gilt:

$$B = \frac{t_b * V_G}{V_S} = \frac{V_G}{V_S} \tag{4.5}$$

Für $t_b = t_d$ ergibt sich die Durchbruchgasbeladung B_d, mit $t_b = t_h$ die dynamische Gasbeladung B_{dy}. Der Ausnutzungsgrad a einer beladenen Kolonne wird durch

$$a = \frac{L_S - L_{MTZ}/2}{L_S} = 1 - \frac{L_{MTZ}}{2 * L_S} \tag{4.6}$$

berechnet. Mit $d_t/2 = t_h - t_d$ sowie den Gleichungen 4.2 bis 4.4 folgt:

$$a = \frac{b_d}{b_{dy}} \tag{4.7}$$

4.1.3. Regenerationsverlauf

Zur Beschreibung der Säulenregeneration werden folgende Größen eingeführt:

t_{zyk} = Zykluszeit (min)
t_{reg} = Regenerationszeit (min)
t_{ent} = Entspannzeit einer mit Druck beladenen Säule (min)
$t_{spü}$ = Spülzeit (min)
$t_{küh}$ = Kühlzeit (min)
$\dot{V}_{N2}$ = N_2-Spülfluß (Nl/min)
$\dot{V}_{He}$ = He-Spülfluß (Nl/min)
V_{He} = benötigte He-Spülgasmenge (Nl)

Die Zykluszeit eines Adsorption-Desorptionsprozesses wird in der Regel durch die Regenerationszeit t_{reg} bestimmt. Für eine zweisträngige, kontinuierlich arbeitende Anlage gilt:

$$t_{zyk} = 2 * t_{reg} >= 2 * t_{bel} \qquad (4.8)$$

Die Regenerationszeit setzt sich, in Abhängigkeit von der Art und Weise, wie die Desorption durchgeführt wird, aus folgenden Zeiten zusammen:

$$t_{reg} = t_{ent} + t_{eva} + t_{hei} + t_{spü} + t_{küh} \qquad (4.9)$$

Bei Druckbeladung wird die Säule zunächst in t_{ent} auf Normaldruck entspannt. Soll die Regeneration durch Unterdruckspülung unterstützt werden, muß die Säule zuvor in t_{eva} evakuiert werden. Wird die Säulentemperatur erhöht, ist dazu die Zeit t_{hei} notwendig. Die eigentliche Regeneration wird in der Regel in der Zeit $t_{spü}$ durchgeführt, während der die Säule bei Normal- oder Unterdruck mit einem Trägergasstrom $\dot{V}_{N2}$ bzw. $\dot{V}_{He}$ gespült wird. Wurde der Reaktor geheizt, muß die regenerierte Säule in $t_{küh}$ wieder auf Beladungstemperatur abgekühlt werden.

4.1.4. Vergleich von Trennprozessen

Zur Beurteilung von Trennprozessen ist es sinnvoll, Kennwerte zu

bestimmen, die einen Vergleich verschiedener Gesamtprozesse erlauben.
Der mit einem Versuchsaufbau erreichbare mittlere Gasdurchsatz $\dot{V}_{G,D}$ wird aus der beladenen Gasgemischmenge V_G und der Zykluszeit t_{zyk} berechnet:

$$\dot{V}_{G,D} = \frac{V_G}{0.5*t_{zyk}} \qquad (4.10)$$

Bei kontinuierlichem Betrieb einer zweisträngigen Anlage entsprechen sich Beladungsfluß $\dot{V}_G$ und Gasdurchsatz $\dot{V}_{G,D}$.
Für diesen Fall kann der mögliche Gasdurchsatz pro Säulenvolumen eines Trennprozesses durch den spezifischen Durchsatz q angegeben werden. Bei gegebenem Säulenvolumen V_S wird experimentell die maximale Gascharge pro Beladung V_G und die Zykluszeit t_{zyk} gemessen. Aus dem Säulenvolumen muß das erforderliche Gesamtsäulenvolumen V_{SG}, das bei kontinuierlichem Betrieb benötigt wird, ermittelt werden. Für den einfachsten Fall zweier parallel geschalteter Säulen ist $V_{SG} = 2*V_S$. Damit die Säulenkapazität möglichst voll ausgenützt wird, sollte $t_{bel} = t_{reg} = 0{,}5*t_{zyk}$ sein. Damit ergibt sich der spezifische Durchsatz q zu:

$$q = \frac{V_G}{0.5*t_{zyk}*V_{SG}} = \frac{\dot{V}_{G,D}}{V_{SG}} \qquad (4.11)$$

Für den in einer Großanlage geforderten Gasdurchsatz $\dot{V}_{SG,D}$ kann dann mit dem experimentell ermittelten Wert von q das benötigte Gesamtsäulenvolumen in Näherung berechnet werden:

$$V_{SGG} = \frac{\dot{V}_{SG,D}}{q} \qquad (4.12)$$

Zur Beurteilung der Trennschärfe eines Verfahrens dient die Produktreinheit der abgetrennten Gase. Nach der Abtrennung des Trägergases Helium wird die Kryptonkonzentration angegeben als:

$$y_{Kr} = \frac{V_{Krypton}}{V_{Krypton} + V_{Verunreinigungen}} \qquad (4.13)$$

In kerntechnischen Einrichtungen besonders bedeutend ist der Dekontaminationsfaktor, das Verhältnis des eingegebenen zum abgegebenen Krypton.

$$DF = \frac{V_{Kr\ eingegeben}}{V_{Kr\ abgegeben}} \qquad (4.14)$$

Der Einsatz von Helium bei chromatographischen Trennverfahren kann nur dann wirtschaftlich sein, wenn der Aufwand an Spülgas in Grenzen gehalten werden kann. Das Edelgas ist aufgrund seiner geringen Adsorptionsneigung besonders geeignet, ist aber auch teuer. Zum Vergleich von Prozeßvarianten kann das Verhältnis von verbrauchtem Spülgasvolumen V_{He} zu gereinigtem Gasvolumen V_G pro Trennzyklus herangezogen werden:

$$v = \frac{V_{He}}{V_G} \qquad (4.15)$$

4.2. Analytik

4.2.1. Gaschromatographische Gasanalyse

Anfangs wurde ein Gaschromatograph Typ 3700 der Firma Varian eingesetzt. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe der Recheneinheit CDS-111. Die Eichung des Chromatographen wurde mit Eichgasen durchgeführt.
Um Krypton und Stickstoff in den anfänglich verwendeteten Molekularsiebsäulen ausreichend zu trennen, war es notwendig, die Säulentemperatur zwischen 10°C und 120°C zu variieren. Das zeitaufwendige Abkühlen der Säule von 120°C auf 10°C erfolgte durch flüssigen Stickstoff.
Um dies zu umgehen, wurde die Molekularsiebsäule (MS 5A 80/100, Länge 3m, Durchmesser 1/8") mit einer Aktivkohlesäule (AK 20/35,

Länge 2m , Durchmesser 1/8") ergänzt. Abb. 11 zeigt ein Chromatogramm für die Trennung eines Luft-Edelgas-Gemisches in einer Aktivkohlesäule bei 90 °C. Luft, Krypton und Xenon werden problemlos, d.h. bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, getrennt, während die Luftbestandteile Ar, N_2 und O_2 von der Aktivkohle auch bei tieferen Temperaturen kaum aufgespalten werden. Die Luftkomponenten - im besonderen O_2 und N_2 - können dagegen, wie Abb. 12 zeigt, in Molekularsiebsäulen sehr gut getrennt werden. Dies gilt auch bei Temperaturen über Raumtemperatur. Die Trennung von N_2 und Krypton ist in Molekularsiebsäulen gegenüber Aktivkohlesäulen wesentlich geringer ausgeprägt. Je nach Vorbehandlung des Molekularsiebs kann das Krypton vor, mit oder direkt nach dem Stickstoff aus der Säule austreten.

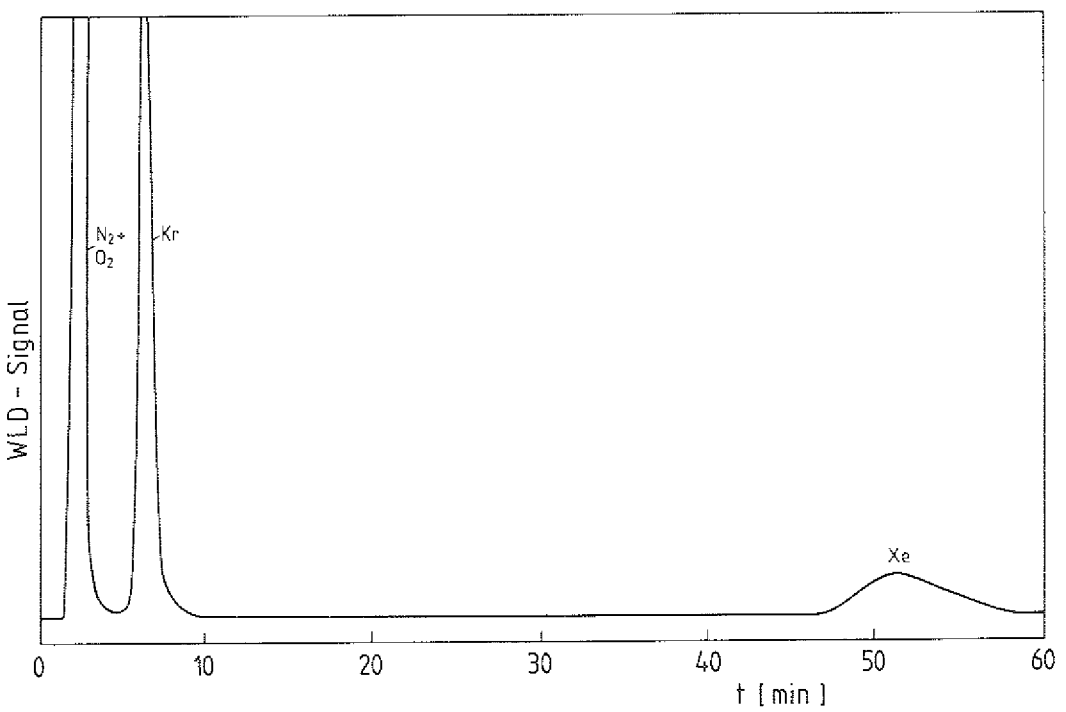


Abb. 11: Chromatogramm für die Trennung eines Luft-Edelgas-Gemisches in einer Aktivkohlesäule 20/35
Parameter: T = 90 °C, D_s = 0.032 dm, L_s = 30 dm, V_e = 0.002 Nl, N_2 mit 20 Vol.% O_2, 1 Vol.% Ar, 0.5 Vol.% Kr und 4.1 Vol.% Xe, $\dot{V}_{He}$ = 0.03 Nl/min

Die Kombination von Aktivkohle- und Molekularsiebsäule erlaubt eine ausreichende Trennung aller Gase bei 60°C, wobei zur Beschleunigung der Xenon-Emission die Säule nach einer bestimmten

Zeit bis auf 160 °C aufgeheizt wird. Dadurch konnte die Gesamtanalysendauer pro Fraktion von anfangs 40 auf 18 Minuten gesenkt werden, was zu einer erheblichen Zeitersparnis führte, da in Abhängigkeit von den Desorptionsparametern pro Versuch zwischen 6 und 40 Gasfraktionen analysiert werden mußten.

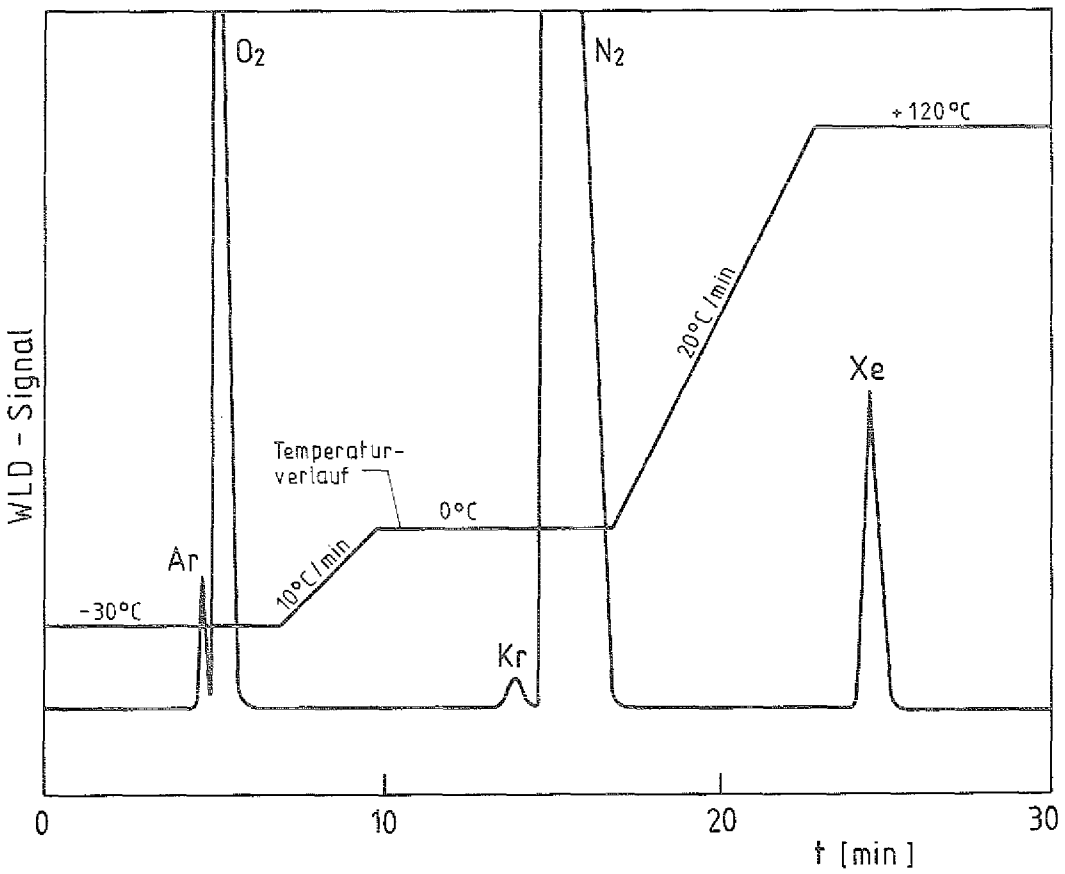


Abb. 12: Chromatogramm für die Trennung eines Luft-Edelgas-Gemisches in einer Molekularsiebsäule 5A
Parameter: T: siehe Diagramm, D_S = 0.042 dm, L_S = 30 dm, V_S = 0.01 Nl, N_2 mit 5 Vol.% O_2, 10 Vol.% Kr und 5 Vol.% Xe, $\dot{V}_{He}$ = 0.04 Nl/min

Zur Auswertung der Gasanalysen wurde auf einem Personalcomputer ein Auswerteprogramm geschrieben. Im Dialog mit dem Benutzer erfragt der Rechner Parameter wie Beladungsdauer, Beladungstemperatur, Volumenstrom, verwendetes Gasgemisch und Säulenvolumen. Anschließend werden nacheinander die GC-Analysen der desorbierten Gasfraktionen unter Angabe von Volumen, Säulentemperatur und gegebenenfalls Spülgasgeschwindigkeit eingegeben.
Aus den Beladungsparametern berechnet das Programm die durch den

Adsorber geströmte Gesamtgasmenge, die adsorbierte Krypton- bzw. Xenonmenge sowie die Gasbeladung B. Für Krypton und Xenon werden pro Fraktion der desorbierte Anteil in Vol.% sowie die Menge in ml berechnet. Daneben wird nach jeder Fraktion die bis dahin desorbierte Gesamtmenge in ml und in Prozent der adsorbierten Krypton- und Xenonmenge festgestellt. Außerdem kann die Krypton-Anreicherung, bezogen auf den Anteil im Gasgemisch, über beliebige Fraktionen berechnet werden.
Die eingegebenen Parameter und die berechneten Werte können anschließend tabellarisch ausgedruckt werden. Zur Veranschaulichung der Versuchsergebnisse kann eine Graphik ausgedruckt werden, in der die prozentualen Anteile von Krypton und Xenon über der desorbierten Gasmenge aufgetragen sind.

4.2.2. Massenspektrometrische Gasanalyse mit Rechnerkopplung

Eine wesentliche Verbesserung der Analysentechnik erbrachte der Einsatz eines Quadrupol-Massenspektrometers. Mit einem Massenspektrometer ist es möglich, die Zusammensetzung des die Säule verlassenden Gasstroms mehrmals in der Sekunde zu bestimmen. Das Prinzip dieser Messung beruht auf der Bestimmung des Partialdrucks.
Zur Partialdruckmessung geeignete Massenspektrometer sind Ionisationsvakuummeter mit der zusätzlichen Einrichtung, die Ionen nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis zu trennen. Die Messung wird in den Einzelschritten Probenzuführung - Ionisierung - Trennung - Nachweis durchgeführt (50).
Die Probenzuführung in den Meßraum erfolgte über ein Gaseinlaßventil, das bei konstantem Vordruck entmischungsfrei arbeitet. Um ein Gasgemisch von hohem Druck entmischungsfrei in einen Hochvakuumbehälter einströmen zu lassen, benötigt man eine zweistufige Gasentspannung. Durch eine Vakuumpumpe wird über eine Kapillare (laminare Strömung) ein Teil des aus dem Adsorber strömenden Gases von Umgebungsdruck in einen Ventilkörper gepumpt, in dem ein Druck von ca. 0.7 mbar aufrecht gehalten wird. Ein kleiner Teil dieses Gases wird über eine Fritte molekular in den Rezipienten des Massenspektrometers entspannt. Um auch hier eine Entmischung zu vermeiden, muß das Gas wieder molekular aus dem Rezipienten abgepumpt werden. Dies erfolgt durch eine Turbomole-

larpumpe und eine Vorvakuumpumpe (51).

Im Rezipienten wird ein kleiner Teil der gasförmigen Atome oder Moleküle durch Beschuß mit niederenergetischen Elektronen ionisiert. Es werden u.a. einfach und mehrfach positiv geladene Ionen gebildet. Diese werden in einem elektrischen Quadrupolfeld, bestehend aus einer hochfrequenten Wechselspannung und einer überlagerten Gleichspannung, nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis (m/e) getrennt.

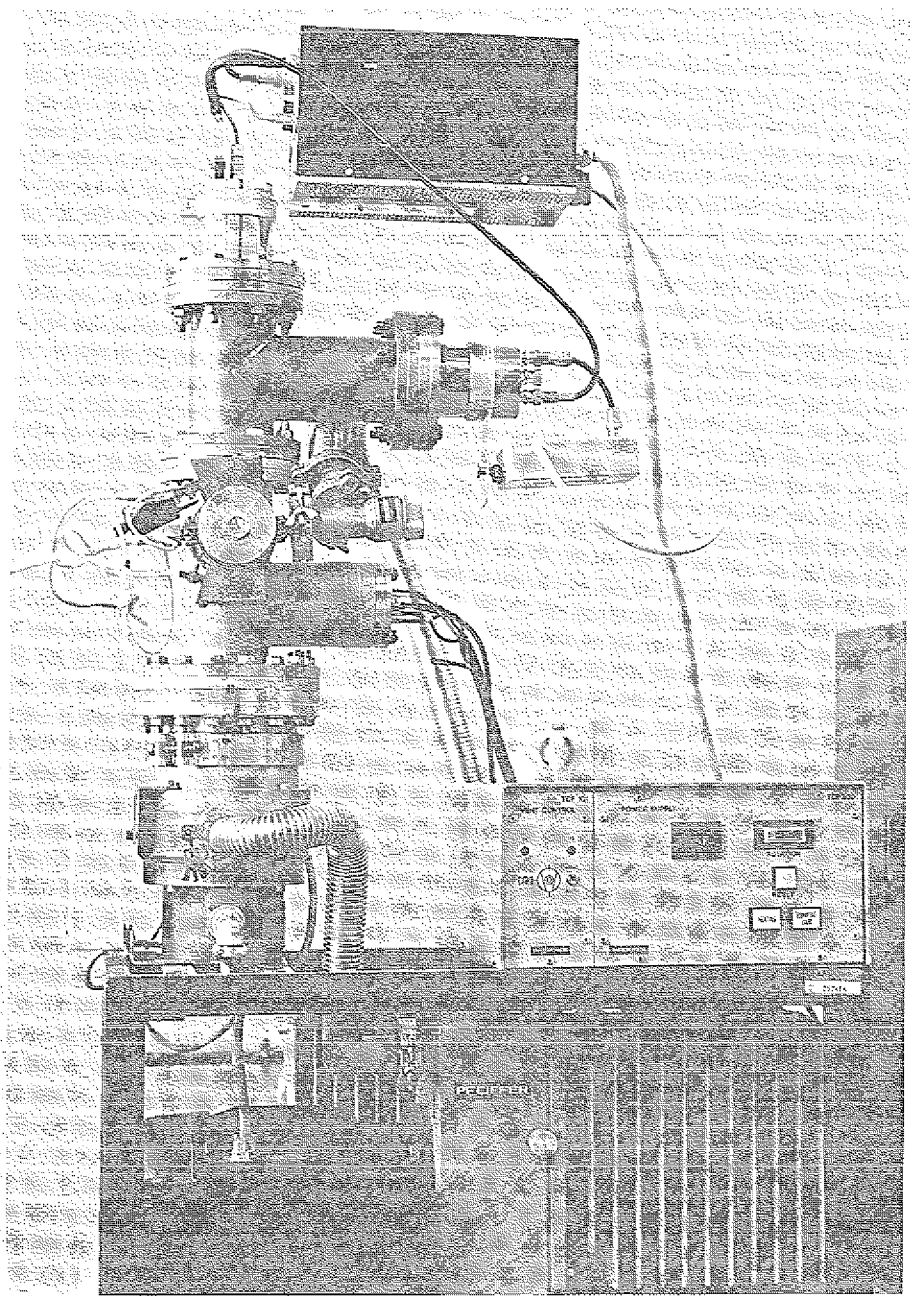


Abb. 13: Pumpstand und Analysator des Massenspektrometers

Der Nachweis der getrennten Ionen erfolgt im einfachsten Fall mit einem Faraday-Auffänger. Bei höheren Anforderungen an die Nachweisempfindlichkeit wird ein zusätzliches Verstärkerelement, ein sogenannter Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV), eingesetzt. Bei den Versuchen wurde das in Abb. 13 und 14 abgebildete Balzers-Quadrupol-Massenspektrometer Typ QMG 112 mit einem Massenbereich von 1 bis 200 eingesetzt. Die Kenndaten dieses Gerätes sind: Empfindlichkeit <= $2E^{-4}$ A/mbar, kleinster nachweisbarer Partialdruck <= $5E^{-14}$ mbar.
In Verbindung mit einem Data Prozessor QDP 101 ist u.a. die gezielte Auswahl der interessierenden Massen, der Betriebsdaten, der Empfindlichkeit und der Meßgeschwindigkeit in bis zu acht Kanälen möglich. Die Meßdaten werden sequentiell abgefragt, analog registriert und können z.B. über einen Mehrpunktdrucker ausgegeben werden.

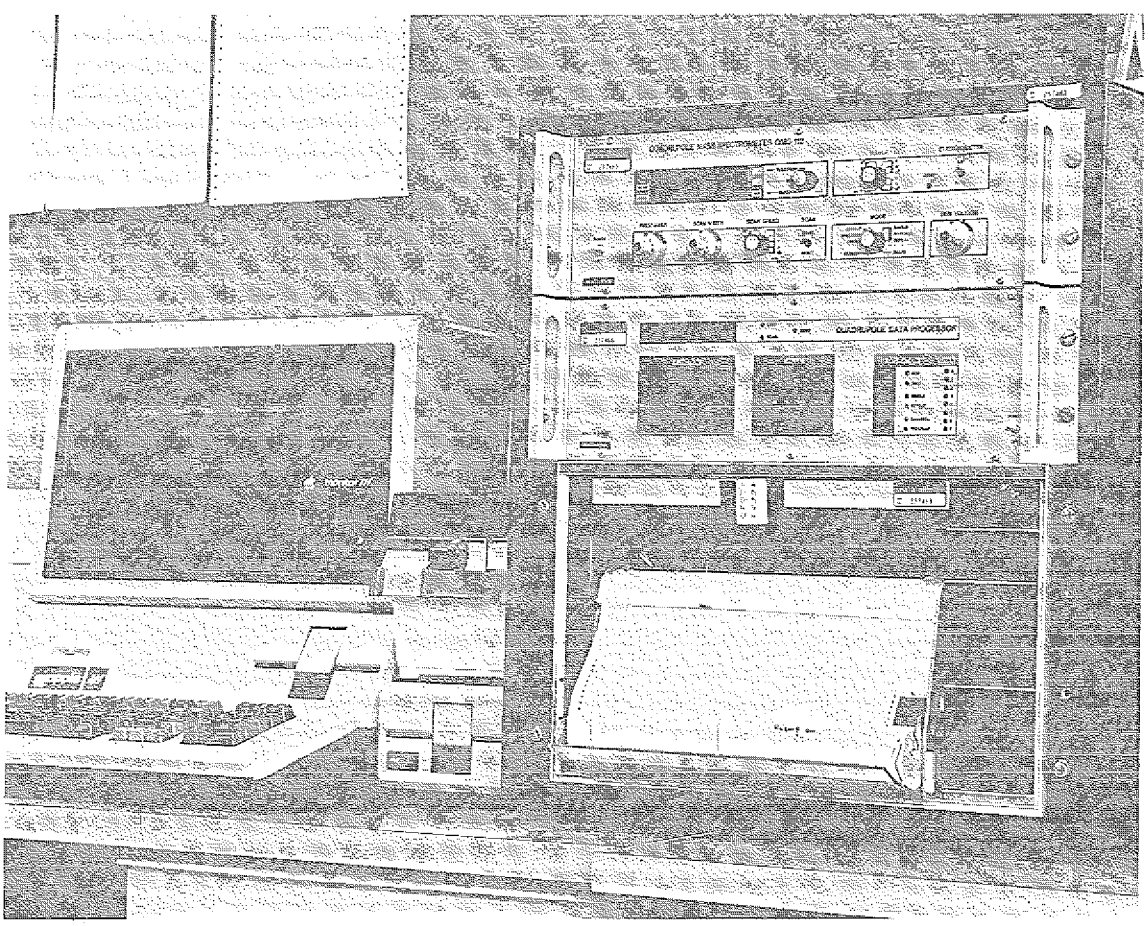


Abb. 14: Steuer- und Auswerteeinheit des Massenspektrometers

Das Massenspektrometer wurde über eine RS-232 (V24)-Schnittstelle mit einem Apple-III Rechner gekoppelt. Dadurch erhöhte sich einerseits die Anzahl der verfügbaren Kanäle auf 16, andererseits wurde eine frei programmierbare Anpassung an das spezielle Meßproblem möglich. Es wurde ein Steuer- und Auswerteprogramm geschrieben, das den gesamten Datentransfer zwischen Rechner und Massenspektrometer übernahm.
Das Programm ermöglicht eine schnelle und flexible Veränderung der Betriebsparameter. Der Inhalt sämtlicher Kanäle kann in fünf verschiedenen Datenfeldern abgespeichert, jederzeit wieder eingelesen und auch ausgedruckt werden.
Beim Betrieb des Analysators mit SEV, mit dem fast alle Messungen durchgeführt wurden, zeigte sich, daß dessen Wirkung mit der Zeit abfällt und die Empfindlichkeit für die einzelnen Massen stark schwankt. Aus diesem Grund waren tägliche Eichungen notwendig. Um diesen Vorgang zu vereinfachen, wurde ein Unterprogramm geschrieben, das für ein bestimmtes Eichgas die SEV-Spannung solange erhöht, bis die vorherige Empfindlichkeit für Krypton erreicht ist. Anschließend werden mit der ermittelten SEV-Spannung Kalibrierfaktoren für die anderen interessierenden Massen errechnet, mit denen deren Meßwerte korrigiert werden.
Bei der Messung sehr kleiner Konzentrationen unter 100 ppm wird das Meßergebnis durch einen von Masse zu Masse unterschiedlich großen, stark schwankenden Untergrund verfälscht. Grund hierfür ist das "Ausgasen" der Analysatoroberfläche, das auch durch Ausheizen der Apparatur nicht restlos beseitigt werden kann, da die Gase, die bei der Messung in den Analysator eingespeist werden, dessen Oberfläche erneut verschmutzen. Dies gilt im besonderen für Stickstoff und Sauerstoff, die bei der Messung von lufthaltigem Gas oft in hohen Konzentrationen in den Analysator gelangen. Bei der Eichung wird der Untergrund der Einzelgase bei einem Eichgas mit sehr geringen Konzentrationen ermittelt und anschließend im Versuch automatisch vom Meßergebnis abgezogen. Wie die Betriebsparameter werden auch sämtliche Eichparameter abgespeichert und können bei Bedarf wieder eingelesen werden.
Abb. 15 zeigt die Bildschirmausgabe während der Messung. Jede Komponente bzw. Masse wird in mehreren (meistens vier) Kanälen mit unterschiedlichen Verstärkungsbereichen gemessen. So wird erreicht, daß auch bei starken Konzentrationsschwankungen für

jedes Gas immer mindestens eine verwertbare Messung zur Verfügung steht. Der Rechner wählt den Kanal mit dem im Moment sinnvollsten Verstärkungsbereich aus und berechnet aus dem Meßsignal zunächst den Partialdruck des Gases. Daraus wird mit dem Totaldruck und den Kalibrierfaktoren der Anteil in Vol.% bestimmt.

NO.	M/E	SIGNAL(A)	RAN	GAI	PD (MBAR)	COMP.	REM	[%]	MITTELWERT [%]
1	3.28	1.070E-06	5	0	5.847E-05	He		97.4472	He
2	31.28	0.000E-02	5	1	0.000E-02	O2	-	!!!!!!!!	
3	27.29	3.000E-08	5	0	0.000E-02	N2	-	!!!!!!!!	
4	27.29	2.700E-10	7	1	1.945E-09	N2		0.0000	N2
5	132.00	2.000E-10	7	0	0.000E-02	Xe	-	!!!!!!!!	7.197
6	132.00	5.000E-11	7	2	1.000E-08	Xe		0.0090	
7	84.00	2.420E-10	7	2	6.722E-09	Kr		0.0068	O2
8	84.00	2.500E-10	7	1	0.000E-02	Kr	-	!!!!!!!!	1.600
9	84.00	6.000E-10	7	0	0.000E-02	Kr	-	!!!!!!!!	
10	84.00	1.000E-09	5	1	0.000E-02	Kr	-	!!!!!!!!	Kr
11	132.00	2.000E-09	5	1	0.000E-02	Xe	-	!!!!!!!!	.0048
12	132.00	5.000E-11	7	1	0.000E-02	Xe	-	!!!!!!!!	
13	27.29	3.000E-10	7	0	0.000E-02	N2	-	!!!!!!!!	Xe
14	27.29	2.900E-10	7	2	0.000E-02	N2		!!!!!!!!	.0047
15	31.28	1.400E-10	7	1	0.000E-02	O2	-	!!!!!!!!	
16	31.28	1.470E-10	7	2	1.153E-08	O2		0.0165	

Messung Nr. : 163

Abb. 15: Bildschirmausgabe während der Messung

Zusätzlich kann für jede Komponente ein Konzentrationsmittelwert für einen bestimmten Zeitabschnitt berechnet werden. Die Mittelwertmessung kann jederzeit neu gestartet werden. Dadurch ist es möglich, die mittlere Konzentration eines aus dem Adsorber abströmenden Gaspeaks sowie die darin enthaltenen Verunreinigungen mit einer Genauigkeit von +- 10 % zu bestimmen.

5. VERHALTEN VON KRYPTON, XENON UND LUFT AN AKTIVKOHLEN

5.1. Eingesetzte Aktivkohlen

Grundsätzlich können für Gastrennprozesse Aktivkohlen oder anorganische Molekularsiebe eingesetzt werden. Aktivkohlen zeichnen sich gegenüber Molekularsieben durch wesentlich höhere Adsorptionskapazitäten aus und sind deshalb für die adsorptive Edelgasabtrennung am besten geeignet. Die Retentionszeiten von (Ar, N_2,O_2) / Kr / Xe in Aktivkohlekolonnen stehen in etwa im Verhältnis 3 / 8 / 50 (siehe Abb. 11).

Aktivkohlen werden meistens aus Steinkohle gewonnen. Bei der Herstellung wird die Steinkohle auf Korngrößen unterhalb 60 µm zermahlen und anschließend bei 200 °C bis 250 °C mit Luft "oxydiert". Diese Kohle dient, nachdem sie mit Pech gebunden und bei höheren Temperaturen unter Luftabschluß geschwelt worden ist, als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Adsorbenzien mit den verschiedensten Porensystemen. Zur Aufweitung der Poren läßt man den Kohlenstoff bei höheren Temperaturen mit Wasserdampf reagieren, wobei die Größe der Poren durch die Dauer der Behandlung bestimmt wird (52).

In den letzten Jahren ist es möglich geworden, das Porensystem durch eine weitergehende Behandlung mit Kohlenwasserstoffen oberhalb 600 °C an spezielle Problemstellungen der Gastrennung anzupassen. Die Kohlenwasserstoffe diffundieren, abhängig von der Behandlungstemperatur, unterschiedlich weit in das Porensystem und werden dort gecrackt und angelagert. Auf diese Weise können gezielte Porenweiten erzeugt werden, durch welche die Selektivität dieser sogenannten Kohlenstoffmolekularsiebe bestimmt wird (53).

In sauerstoffdurchströmten Aktivkohle-Adsorbern ist die Gefahr des Entzündens der Aktivkohle bei höheren Adsorbertemperaturen zu berücksichtigen. Von KOVACH und GREEN (54) wurde die Zündtemperatur von Aktivkohle in trockener Luft untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Zündtemperatur im wesentlichen von der Größe der Aktivkohleoberfläche und von dem Sauerstoffgehalt des durch den Adsorber strömenden Gases abhängt. ADAMS und BROWNING (55) führten Experimente durch, in denen die Bedingungen in Ver-

zögerungsstrecken von Kernkraftwerken simuliert wurden. Bei reinem Sauerstofffluß wurde eine Zündtemperatur der Aktivkohle von 290 °C gemessen. Die Zündtemperatur steigt mit geringer werdendem Sauerstoffanteil an. Die im Experiment erzeugten Brände konnten durch Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr sehr schnell gestoppt werden. In keinem Fall konnte ein sich selbst erhaltender Brand festgestellt werden. Bei dem vorliegenden Verfahren und bei den gegebenen Temperaturbedingungen kann ein Entzünden der Aktivkohle mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Im unwahrscheinlichen Fall eines Brandes könnte dieser durch Abstellen der Sauerstoffzufuhr bzw. durch Fluten des Adsorbers mit den inerten Spülgasen Helium und Stickstoff in kürzester Zeit unter Kontrolle gebracht werden.
Bei den durchgeführten Versuchen wurden folgende Aktivkohlen verwendet:

- AK.1: Merck Aktivkohle Art 9624, 0.5-0.75mm (20-35 mesh ASTM). Ein feinkörniges Adsorbens, das speziell für den Einsatz in der Gaschromatograhie entwickelt wurde.

- AK.2: VRG 1-3 der Bergbauforschung Essen. Eine Aktivkohle, die zur Verzögerung von radioaktiven Edelgasen in Kernkraftwerken eingesetzt wird.

- AK.3: CMSH 2 der Bergbauforschung Essen. Ein sogenanntes Kohlenstoffmolekularsieb, das einen bestimmtem mittleren Porenradius hat.

	AK.1 (56)	AK.2 (57)	AK.3 (57)
Schüttgewicht (g/l)	440	520 +- 20	538 +- 5
Abbrand (%)	-	30 +- 5	25 +- 5
Aschegehalt (Gew.%)	-	(= 3,0	-
Körnung (mm)	0,5 - 0,75	1-3 Bruchkorn	2.5
Oberfläche (m^2/g)	1050	-	-

Tab. 9: Strukturdaten der eingesetzten Aktivkohlen

In Tab. 9 sind die Strukturdaten der eingesetzten Aktivkohlen aufgeführt, soweit diese in Erfahrung gebracht werden konnten.

5.2. Durchbruchskurven

Im Laufe der Verfahrensentwicklung wurden für verschiedene Parameterkombinationen Durchbruchskurven von Xenon und Krypton gemessen. Abb. 16 für Krypton und Abb. 17 für Xenon zeigen Durchbruchskurven, die bei Temperaturen von -134 °C bzw. -108 °C gemessen wurden. Bei diesen tiefen Temperaturen erfolgt der Kr-Durchbruch immer noch in einer symmetrischen S-förmigen Kurve, was heißt, daß die Adsorption in einem Bereich stattfindet, in dem die Adsortionskapazität noch proportional zur Konzentration des Kryptons ist. Dagegen ist der Verlauf der Xe-Durchbruchskurve unsymmetrisch. Der maximale Xe-Anteil im Effluent wird verzögert erreicht, was auf eine Überladung der Säule oberhalb des Proportionalitätsbereichs der Adsorptionsisothermen schließen läßt. In anderen Versuchen wurde das gleiche Verhalten auch bei doppelter Gaskonzentration und Raumtemperatur festgestellt.

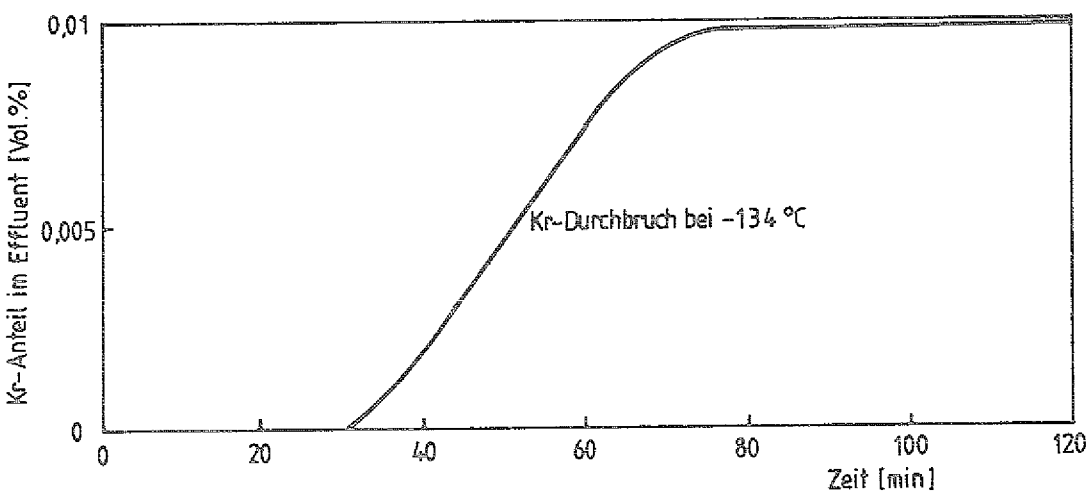


Abb. 16: Durchbruchskurve von Krypton an AK.1
Parameter: T_b = -134 °C, p_b = 1.2 bar, D_B = 0.35 dm, L_B = 5.2 dm, $\dot{V}_B$ = 16.7 Nl/min = 1 Nm³/h, Luft mit 0.01 Vol.% Kr und 0.1 Vol.% Xe

Die Auswirkungen der ausgewählten Aktivkohlesorten auf den Verlauf der Durchbruchskurve sind in Abb. 18 dargestellt. Die für den Einsatz in der Gaschromatographie gedachte Aktivkohle AK.1

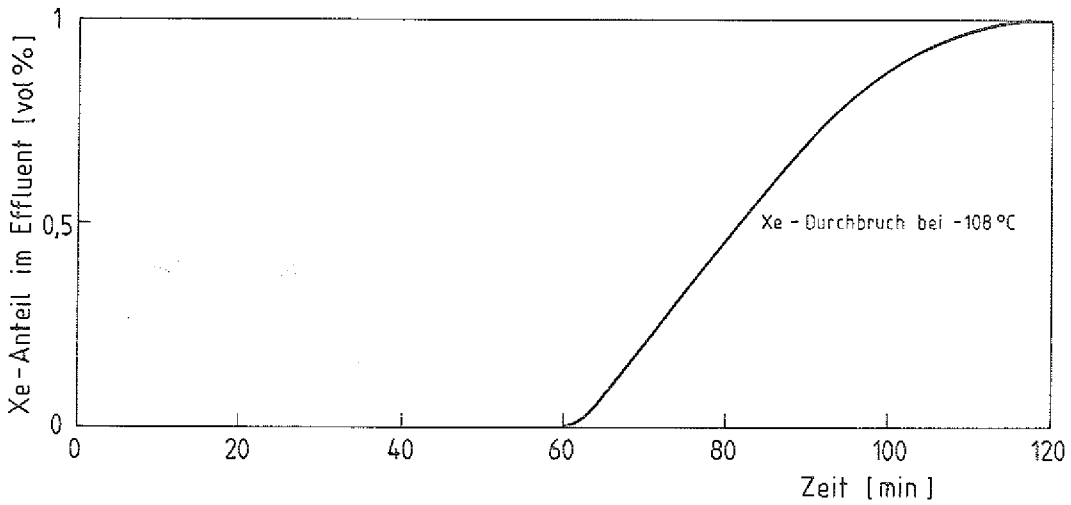


Abb. 17: Durchbruchskurve von Xenon an AK.1
Parameter: T_b = -108 °C, p_b = 1.0 bar, D_s = 0.35 dm, L_s = 2 dm, $\dot{V}_e$ = 16.7 Nl/min = 1 Nm^3/h, Luft mit 0.01 Vol.% Kr und 0.1 Vol.% Xe

besitzt die geringste Adsorptionskapazität. AK.2 und AK.3 wurden für Verzögerungsstrecken in Kernkraftwerken entwickelt und haben entsprechend hohe Adsorptionskapazitäten. In Kap. 7.4. wird beschrieben, daß sich dieses Verhalten im dynamischen Fall der chromatographischen Trennung nachteilig auswirkt, da die hohe Adsorptionskapazität zu einer starken Verzögerung der Desorption führt.

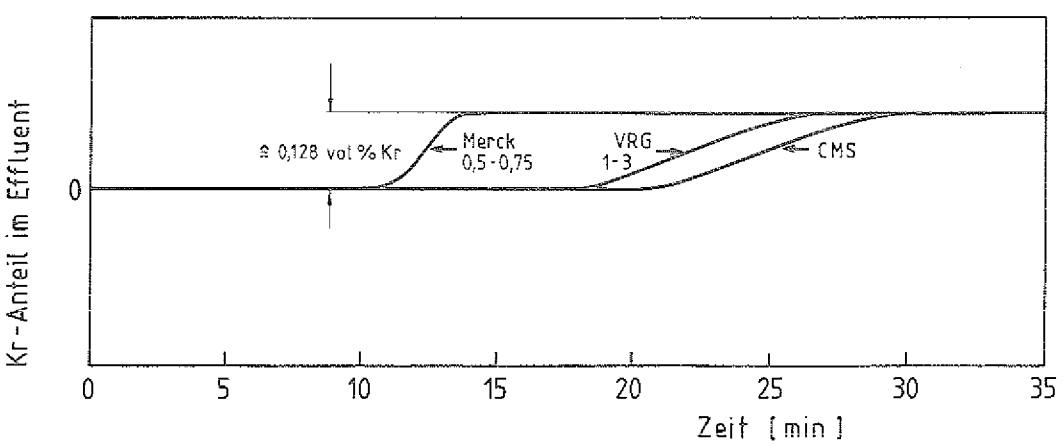


Abb. 18: Durchbruchskurven von Krypton an den drei ausgewälten Aktivkohlen
Parameter: T_b = 24 °C, p_b = 1 bar, D_s = 0.15 dm, L_s = 8 dm, $\dot{V}_e$ = 0.2 Nl/min, N_2 mit 0.128 Vol.% Kr und 1.03 Vol.% Xe

		1	2	3	4	5	6	7
Auswertung für		Kr	Kr	Kr	Xe	Xe	Kr	Kr
Säulenfüllung		AK.1	AK.2	AK.3	AK.1	AK.1	AK.1	AK.1
Trägergas		N2	N2	N2	N2	Luft	Luft	Luft
T_b	(°C)	24	24	24	26	-108	-130	-135
p_b	(bar)	1	1	1	1.3	1	2	=2
y_{0Xe}	(Vol.%)	1.03	1.03	1.03	2	.1	.07	.1
y_{0Kr}	(Vol.%)	.128	.128	.128	.2	.01	.007	.01
$\dot{V}_B$	(Nl/min)	.2	.2	.2	.367	16.7	16.7	16.7
v_1	(dm/min)	11.28	11.28	11.28	288	64.8	=30	64.8
D_B	(dm)	.15	.15	.15	.04	.35	.35	.35
L_B	(dm)	7.92	7.92	7.92	6	2	5.2	2
V_B	(l)	.14	.14	.14	.076	.2	.5	.2
t_B	(min)	10.5	17	20	26	60	35	19
t_h	(min)	12.2	22.2	25.3	27.5	82	55	41
d_t	(min)	3.5	10.5	10.5	3	60	40	44
v_{MTZ}	(dm/min)	.65	.36	.31	.22	.244	.095	.049
L_{MTZ}	(dm)	2.27	3.78	3.25	.66	1.46	3.78	2.15
b_d	(Nl/l AK.)	.0192	.031	.0366	2.51	5.01	.082	.16
b_{dy}	(Nl/l AK.)	.0223	.004	.0462	2.66	6.85	.129	.34
B_d	(Nl/l AK.)	15	24.2	28.6	125.5	5010	1169	1586
a	(%)	86	78	79	94	73	64	47

Tab. 10: Zusammenstellung der Parameter und Ergebnisse von Durchbruchskurvenmessungen

In Tab. 10 sind einige Durchbruchmessungen zusammengefaßt. Neben den Versuchsparametern sind die nach Kap. 4.1.2. ermittelten Werte für die MTZ, die Beladung und den Säulenausnutzungsgrad eingetragen. Die Werte in den Spalten 1,2 und 3 wurden aus den Durchbruchskurven der Abb. 18 ermittelt.
Die Diskussion der Ergebnisse ist wegen der unterschiedlichen Versuchsbedingungen (vornehmlich Säulenabmessungen sowie Druck und Edelgaseingangskonzentration) schwierig und soll auf den Säulenausnutzungsgrad a beschränkt werden. Aufgrund der kurzen

Massenübergangszone ist bei AK.1 der höchste Ausnutzungsgrad zu erreichen (Spalte 1-3). Die Werte für Xenon sind deutlich höher als für Krypton (Spalte 4). Bei tieferen Temperaturen dehnt sich die Massenübergangszone aus, und a wird kleiner (Spalte 5-7). Hier ist im besonderen auf eine ausreichende Säulenlänge zu achten, da sich ansonsten die Massenübergangszone durch den gesamten Adsorber erstrecken kann und nur sehr kleine Ausnutzungsgrade erreicht werden (Spalte 6-7).
Für AK.2 ist die Kr- und Xe-Verteilung auf der Säule bei einer Beladung entsprechend Spalte 2 in Abb. 19 graphisch dargestellt. Sie zeigt die hohe Anreicherung von Xenon am Säuleneingang. Die Xe-Beladungsfront sowie die Kr-Verdrängung durch die Xe-Beladung sind, folgernd aus weiteren Versuchen, schätzungsweise eingezeichnet.

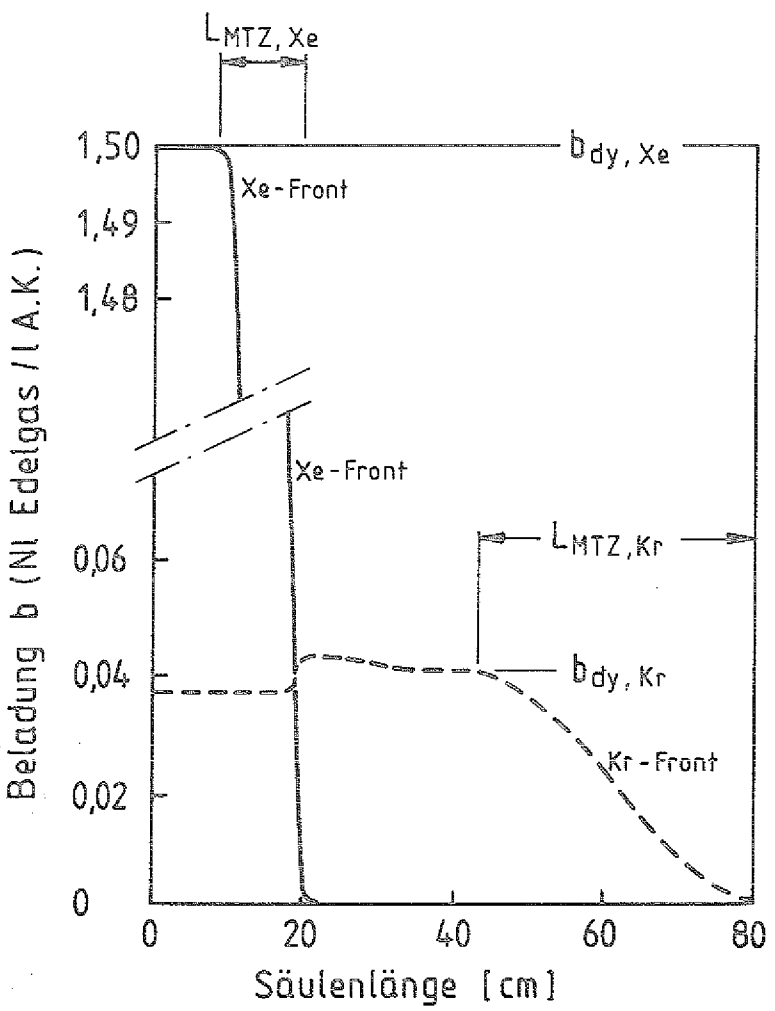


Abb. 19: Beladung einer Säule mit Xenon und Krypton zum Zeitpunkt des Kr-Durchbruchs

5.3. Adsorptionskapazitäten

Durch die Messung der Durchbruchskurven wurde auch die Adsorptionskapazität, d.h. die spezifische Durchbruchsbeladung b_σ, ermittelt. Im wesentlichen wurde die Abhängigkeit der Adsorptions-

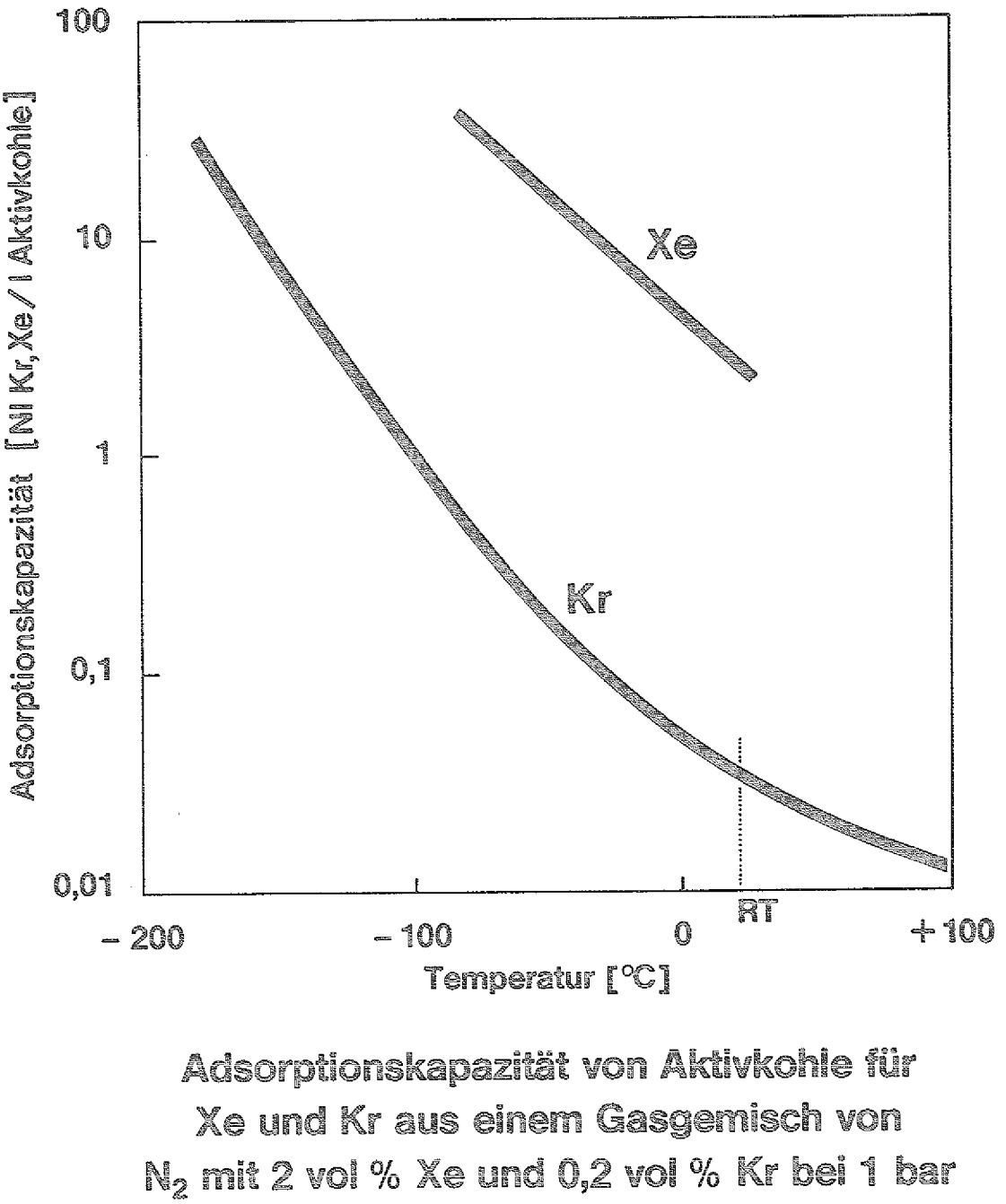


Abb. 20: Adsorptionskapazität von Aktivkohle 1 für Krypton und Xenon aus einem Gasgemisch von N_2 mit 2 Vol.% Xe und 0.2 Vol.% Kr bei 1 bar

kapazität von der Säulentemperatur gemessen. Entsprechend den möglichen Betriebsbedingungen eines Adsorptionsprozesses wurden aber auch andere Parameter wie die Gaszusammensetzung, Säulendruck, Säulengeometrie und Aktivkohleart variiert.
In Abb. 20 ist exemplarisch die Adsorptionskapazität von AK.1 für Krypton und Xenon aus einem Gasgemisch von Stickstoff mit 2 Vol.% Xenon und 0.2 Vol.% Krypton bei 1 bar aufgetragen. Die Adsorptionkapazität steigt mit fallender Temperatur stark an. Dies gilt bis zu sehr tiefen Temperaturen, bei denen die Edelgase sowieso ausfrieren würden. So nimmt die Kr-Adsorption aus einem N_2-Gasgemisch, das 0.2 Vol.% Kr enthält, von etwa 0.04 Nl Kr / l AK. bei Raumtemperatur auf etwa 40 Nl Kr / l AK. bei -180 °C zu. Dies bedeutet, daß 1 l Aktivkohle bei -180 °C etwa die gleiche Rückhaltewirkung für Krypton hat wie ein 1 m^3 Aktivkohle bei Raumtemperatur.
Bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb -180 °C wird dieses Verhalten durch Sauerstoff im Trägergas gestört. Es ist anzunehmen, daß der Sauerstoff, im Gegensatz zu Stickstoff, bei diesen Temperaturen bereits im Kapillarsystem der Aktivkohle kondensiert und dadurch die Adsorption von Krypton behindert.
Im 1/10-Prozentbereich nimmt die Kr-Adsorptionskapazität proportional mit dem Kr-Anteil im Gasgemisch zu. Dies gilt nicht für das wesentlich stärker adsorbierende Xenon.
Im Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur nimmt die Kr-Adsorption nur scheinbar mit steigender Temperatur geringer ab als bei tieferen Temperaturen. Dieses Verhalten wird dadurch vorgetäuscht, daß bei hohen Temperaturen die Kr-Menge im Gasraum der Sorptionssäule gleich groß oder sogar größer ist als die tatsächlich adsorbierte Kr-Menge. Nach Gleichung 4.4 für die Berechnung der spezifischen Durchbruchsbeladung b_d wird jedoch nicht zwischen dem tatsächlich adsorbierten und dem im Gasraum der Säule befindlichen Krypton unterschieden.

5.4. Wandergeschwindigkeiten bei Heliumspülung in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei der Anwendung des chromatographischen Prinzips wird das zu trennende Gasgemisch mittels eines Trägergases durch die Adsorptionssäule gespült. Dabei wandern die einzelnen Gaskomponenten

verschieden schnell durch die Säule und treten somit, jeweils vermischt mit dem Trägergas, nacheinander aus der Säule aus. Das prinzipielle Verhalten von Luft, Krypton und Xenon an Aktivkohle wurde bereits in Kap. 4.2.1. Abb. 11 dargestellt.
Die chromatographische Trennung eines Luft-Kr-Xe-Gemisches wird im wesentlichen durch die von der Adsorbertemperatur abhängende

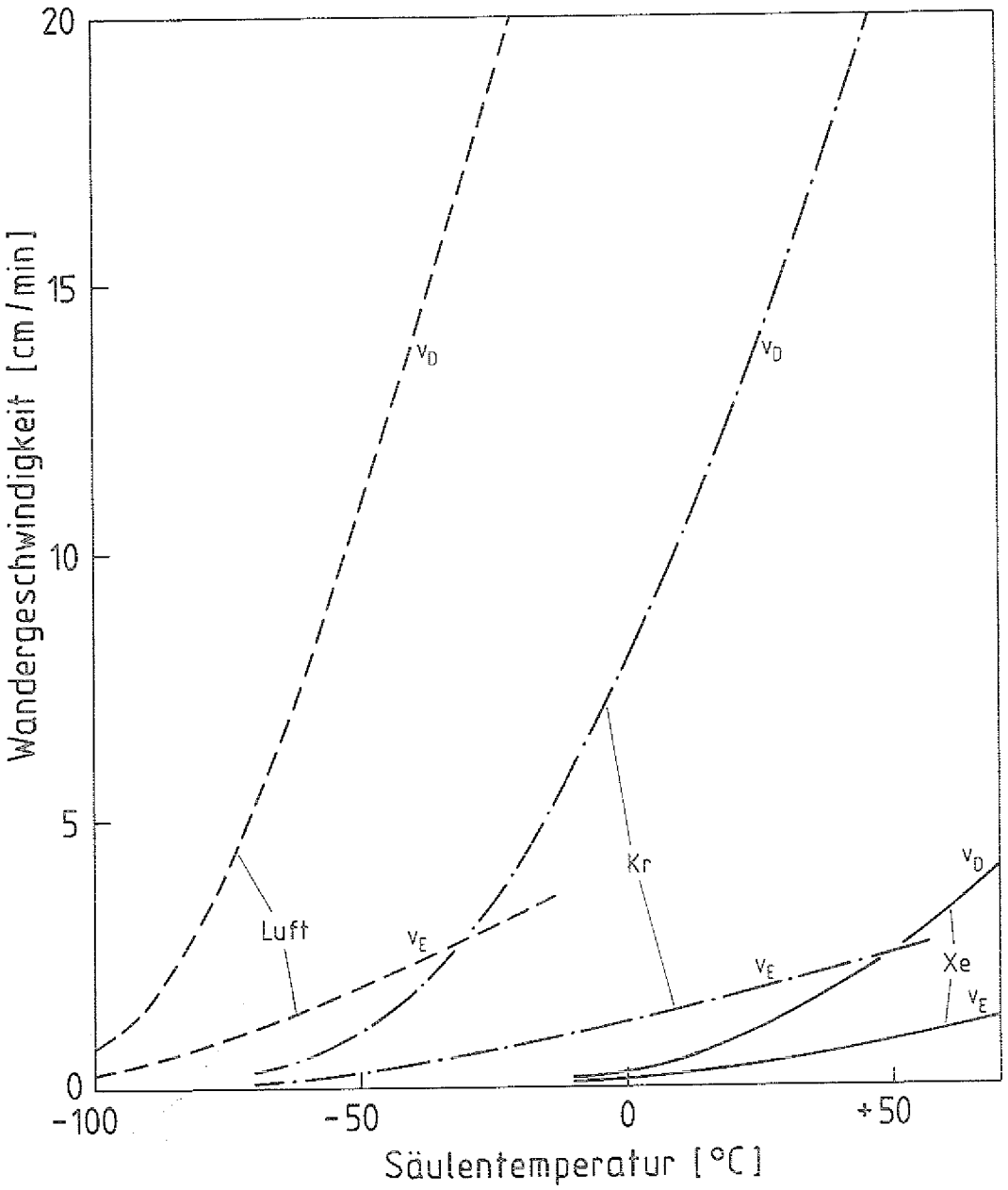


Abb. 21: Wandergeschwindigkeiten von Luft, Krypton und Xenon in einer Aktivkohlesäule bei Heliumspülung in Abhängigkeit von der Säulentemperatur
Parameter: D_S = 0.032 dm, L_S = 1 dm, V_G = 0.00025 Nl, $\dot{V}_{He}$ = 0.03 Nl/min

Wandergeschwindigkeit der einzelnen Gase bestimmt. Für jeweils eine Komponente wurden in einer Versuchsreihe die Durchbruchsgeschwindigkeit v_d und die Geschwindigkeit des Peakendes v_e bei unterschiedlichen Säulentemperaturen gemessen. Die Meßergebnisse sind in Abb. 21 zusammengestellt.

Aus dem Diagramm kann für die gegebenen Randbedingungen (im speziellen: Säulengeometrie, He-Fluß und eingespeiste Gasmenge) die maximale Temperatur abgelesen werden, bei der eine vollständige Trennung zweier Gase gerade noch erreicht wird. So ergibt sich z.B. für die Trennung von Luft und Krypton eine maximale Temperatur von -30 °C. Bei dieser Temperatur ist v_e(Luft) = v_d(Kr).

Es hat sich gezeigt, daß diese Messungen auf den realen Fall großer Gaschargen (siehe Kap. 7), bei denen die Säule - zumindest während der Beladung - tiefer gekühlt werden muß, nicht übertragen werden können.

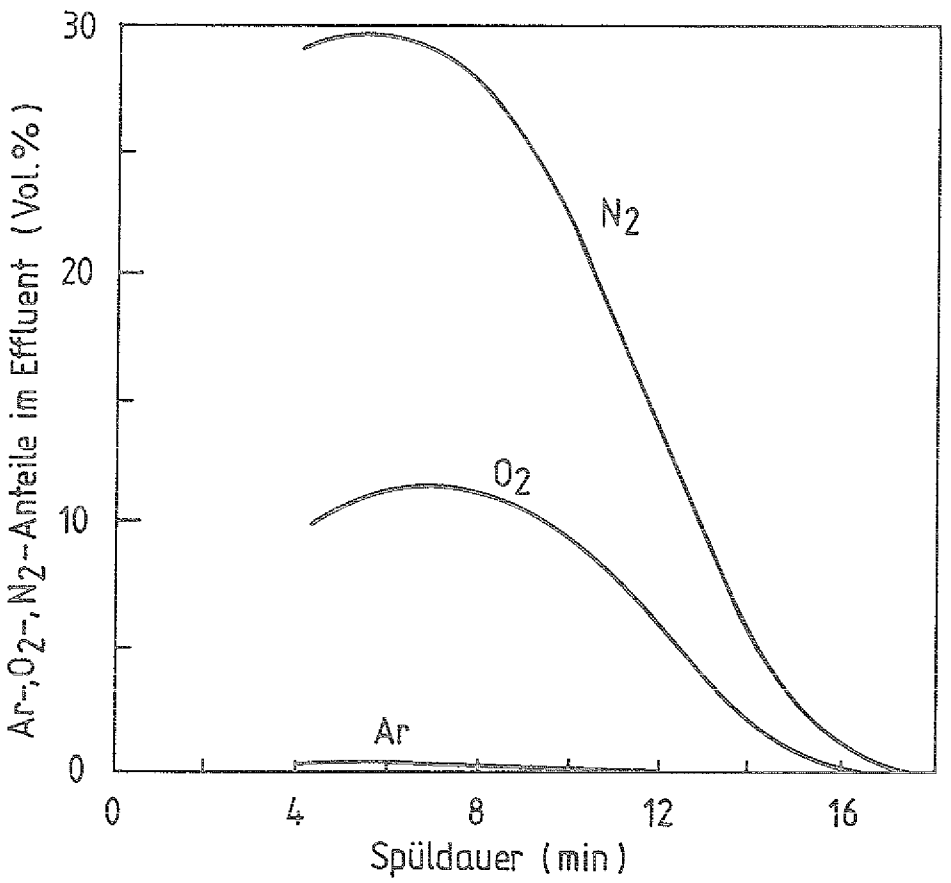


Abb. 22: Desorptionsverlauf der Luftbestandteile bei Heliumspülung

Parameter: T_b = -140 °C, D_s = 0.35 dm, L_s = 4 dm, $\dot{V}_{He}$ = 1 Nl/min, AK.1

Das Verhalten der Luftkomponenten an Aktivkohle wurde näher an einer Säule untersucht, die bei -140 °C beladen wurde. Während der Regeneration unter Heliumspülung wurde die Säule mit einer Heizrate von 2 °C/min erwärmt. Aus Abb. 22 ist zu erkennen, daß Stickstoff, Sauerstoff und Argon grundsätzlich ein sehr ähnliches Verhalten zeigen und mit etwa gleicher Geschwindigkeit durch den Adsorber wandern. Der Stickstoff wird jedoch als die Luftkomponente mit der höchsten Konzentration zuletzt vollständig desorbiert und ist somit die ausschlaggebende Komponente für die Trennung von Luft und Krypton. Aus diesem Grund war es zulässig, die Untersuchungen zur Edelgasabtrennung teilweise mit Stickstoff anstatt Luft durchzuführen.

6. ADSORPTIVE EDELGASABTRENNUNG BEI RAUMTEMPERATUR- UND NORMALDRUCKBELADUNG

Soll die Trennung von Xenon, Krypton und Luft ohne Säulenkühlung und bei Normaldruck erfolgen, so zeigen die Versuchsergebnisse, daß ein zweistufiges Verfahren notwendig ist. Bei der zweistufigen Edelgasabtrennung wird zunächst das Xenon vollständig aus dem Abgas abgetrennt und gleichzeitig das Krypton möglichst hoch im Abgas angereichert. Aus dem reduzierten Abgasstrom wird anschließend in der zweiten Stufe das angereicherte Krypton mittels präparativer Gaschromatographie abgetrennt.

6.1. Adsorptive Abtrennung von Xenon und Anreicherung von Krypton

6.1.1. Versuchsaufbau

In Abb. 23 ist der Versuchsaufbau dargestellt, mit dem die Messungen zur adsorptiven Anreicherung von Krypton und gleichzeitiger Abtrennung von Xenon durchgeführt wurden.

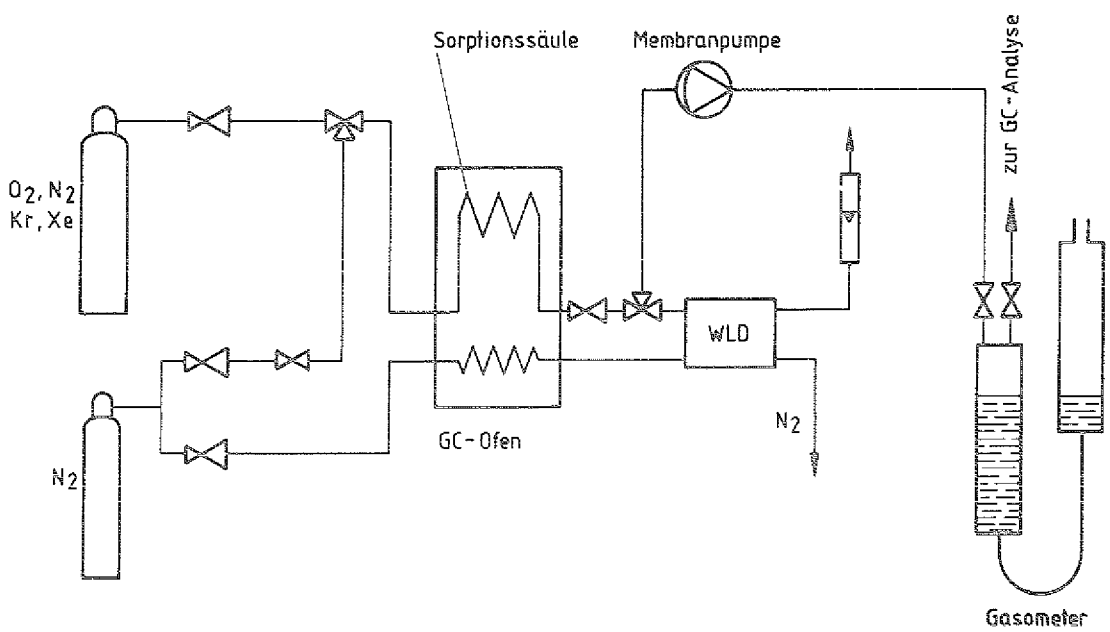


Abb. 23: Versuchsaufbau für die adsorptive Kr-Anreicherung und Xe-Abtrennung

Über ein Drei-Wege-Ventil kann wahlweise reiner Stickstoff oder

das zu trennende Gasgemisch auf die Versuchssäule gegeben werden. Diese befindet sich in einem Ofen, der bis auf 200 °C heizbar ist. Während der Beladung können Konzentrationsveränderungen im aus der Säule austretenden Gasgemisch mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor festgestellt werden. Ein Rotameter erlaubt die Messung der Durchflußmenge. Zur Vakuumdesorption wird eine zweistufige Vakuummembranpumpe mit einem Nennsaugvermögen für Luft von 22 Liter/min und einem erreichbaren Enddruck von 2 mbar verwendet. Wahlweise kann der Desorptionsvorgang durch Spülen mit Stickstoff unterstützt werden, wobei die Spülgasmenge über ein Reduzierventil einzustellen ist. Hinter der Pumpe wird das desorbierte Gas in einem Gasometer gesammelt und chargenweise im Gaschromatographen analysiert.

6.1.2. Druckwechselverfahren

Basierend auf einem Vorschlag der Bergbauforschung Essen (29) wurde die Anwendbarkeit der Druckwechseltechnik bei der Trennung von Krypton und Xenon untersucht. Hier wird die Aktivkohle bei konstanter Temperatur durch Abpumpen und Spülen mit Stickstoff regeneriert.
Im Versuch wurde die Säule zunächst in 9 min bis kurz vor den Kr-Durchbruch beladen und anschließend bei einem Vakuumenddruck von 50 mbar bei Raumtemperatur mit Stickstoff freigespült. In Abb. 24 sind die dabei chargenweise ermittelten Kr- und Xe-Konzentrationen über der Pumpdauer aufgetragen.

<u>Versuchsparameter:</u>

Gasgemisch	: N_2 mit 1 Vol.% Xe und 0.1 Vol.% Kr				
Säulenfüllung	: AK.1				
Säulengröße	: V_S	=	0.14	l	(D_S=0.15dm, L_S=7.92dm)
Beladungstemperatur	: T_b	=	24	°C	(Raumtemperatur)
Beladungsfluß	: V_B	=	0.2	Nl/min	
Beladungsdauer	: t_b	=	9	min	
Leerrohrgeschwindigkeit	: v_1	=	11.3	dm/min	
Beladungsdruck	: p_b	=	1	bar	(Normaldruck)
Gascharge	: V_B	=	1.8	Nl	
N_2-Spülfluß	: $\dot{V}_{N2}$	=	0.01	Nl/min	

Versuchsergebnisse:

spez. Beladung	: b_{Kr}	=	0.013 Nl Kr/l AK.
	b_{Xe}	=	0.13 Nl Xe/l AK.
spez. Gasbeladung	: B	=	12.8 Nl/l AK.
Regenerierungszeit	: t_{reg}	=	17.5 h
Kr-Anreicherungsfaktor	:	=	1.9
		=	3.5 (mit Teilabgasrezyklierung)

Krypton und Xenon werden sehr gut getrennt. Das Krypton ist nach einer Pumpzeit von 90 min und einer abgepumpten Gasmenge von 0.923 l vollständig desorbiert. Bis zur vollständigen Xe-Desorption betrug die Gesamtpumpdauer bei den gegebenen Werten für die Pumpleistung und den Spülstrom jedoch 17.5 Stunden.

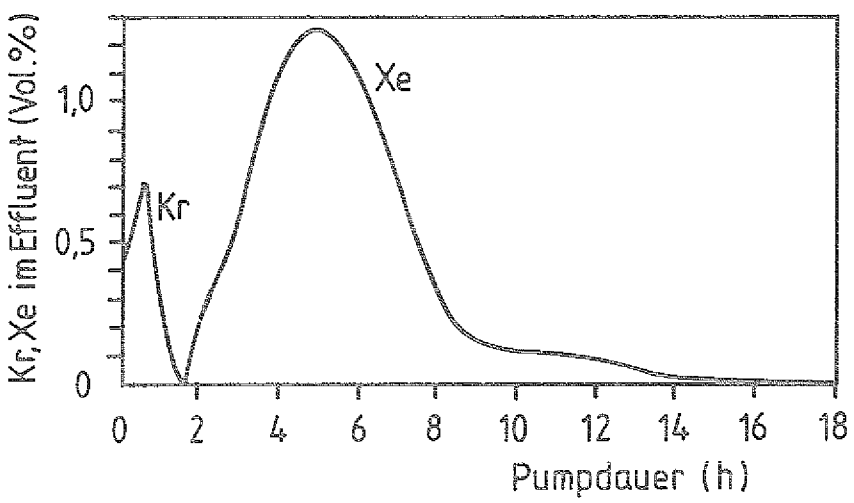


Abb. 24: Verlauf des Edelgasanteils im Effluent der Sorptionssäule bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Pumpdauer

Der Versuch zeigt, daß an Aktivkohle adsorbiertes Xenon nur mit sehr großem Aufwand bei Raumtemperatur desorbiert werden kann. Eine Erhöhung der Säulentemperatur (und damit ein Temperaturwechselverfahren) ist unumgänglich. Dieses Ergebnis wurde in späteren Versuchen bestätigt.

6.1.3. Temperatur- und Druckwechselverfahren

Um kürzere Zykluszeiten zu erreichen, muß die Säulentemperatur

während der Xenon-Desorption erhöht werden. Dabei ergibt sich die Möglichkeit, die Säulentemperatur bereits bei der Kr-Desorption anzuheben und so eventuell höhere Anreicherungsfaktoren zu erreichen. Danach kann die Temperatur weiter auf die Xe-Desorptionstemperatur erhöht werden.

Unter folgenden Bedingungen konnten eine gute Kr-Xe-Trennung sowie eine optimale Kr-Anreicherung erreicht werden:

(a) Beladen der Säule bei Normaldruck und Raumtemperatur bis zum Kr-Durchbruch (Für AK.2 ist der entsprechende Beladungszustand in Abb. 21 dargestellt. Die Beladungskennwerte sind aus Tab.10 Spalte 2 zu entnehmen): Abströmen des edelgasfreien Gases in die Atmosphäre.

(b) Evakuierung der Säule bis auf 50 mbar : Gewinnung einer ersten Kr-Fraktion, die eventuell rezykliert werden kann.

(c) Erhöhen der Säulentemperatur auf 80 °C.

(d) Spülen der Säule mit 0.01 Nl N_2/min bei 50 mbar, bis die Säule frei von Krypton ist : Gewinnung einer Kr-Fraktion mit hoher Anreicherung.

(e) Erneutes Erhöhen der Säulentemperatur auf z.B. 180 °C.

(f) Spülen der Säule mit 0.01 Nl N_2/min bei 50 mbar, bis die Säule frei von Xenon ist : Gewinnung einer Xe-Fraktion mit hoher Anreicherung.

(g) Druckausgleich im Adsorber durch Einleiten von Stickstoff und Abkühlen auf Raumtemperatur.

Bei dieser Vorgehensweise wurden die drei eingesetzten Aktivkohlen auf ihre Eignung für den Prozeß untersucht. Die gemessenen Desorptionsverläufe sind in Abb. 25 dargestellt. Es wurde festgestellt, daß bis zu einer Temperatur von 80 °C bei allen Adsorbenzien Krypton und Xenon ausreichend getrennt wurden. Die erreichbaren Kr-Anreicherungen waren den Kr-Adsorptionskapazitäten der

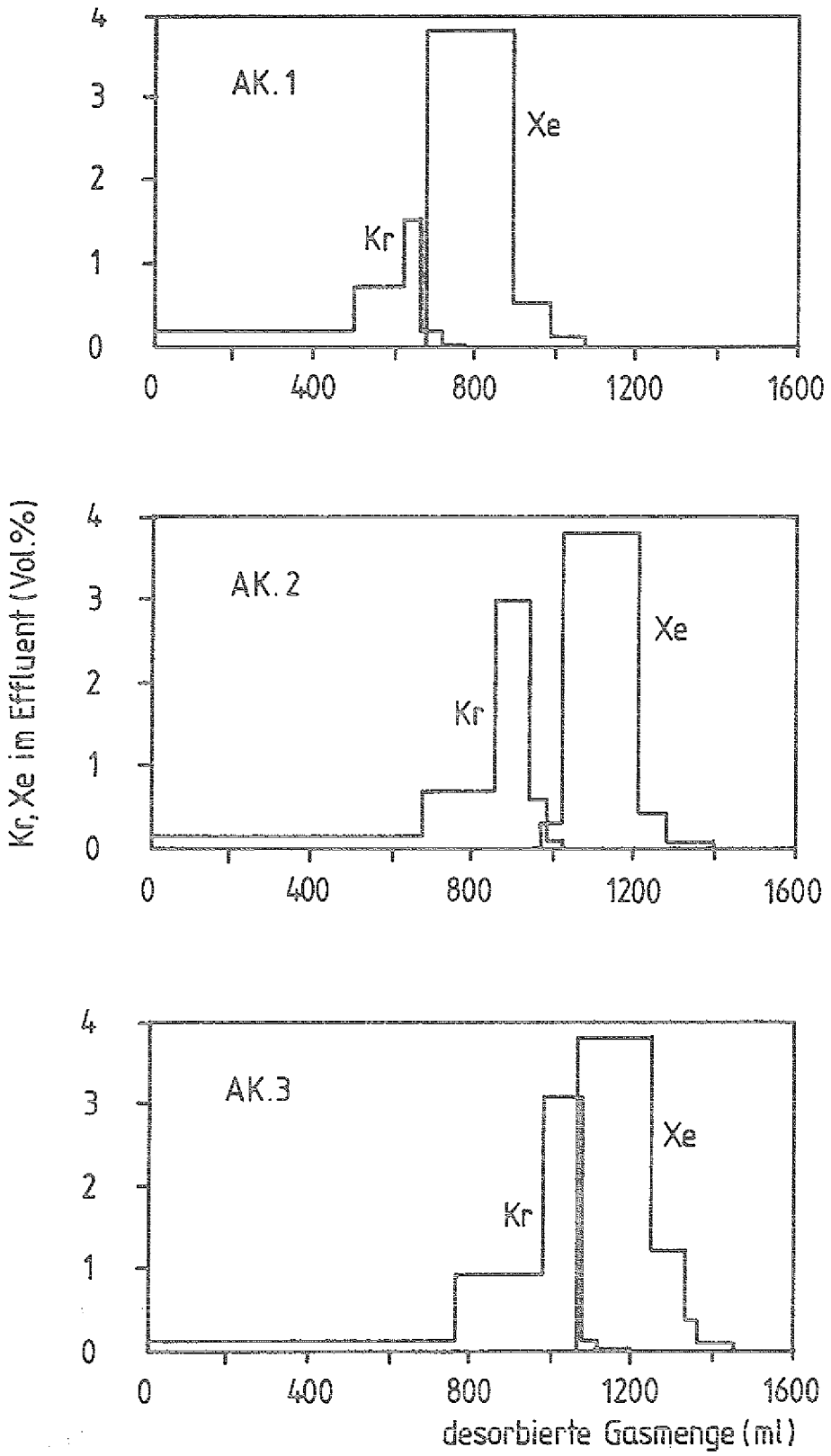


Abb. 25: Verlauf des Edelgasanteils im Effluent der Sorptionssäule für die eingesetzten Aktivkohlen

Aktivkohlen proportional. Die besten Versuchsergebnisse bei diesem Ad-Desorptionsprozeß wurden mit AK.2 erreicht. Eine exaktere Aussage über die Trennleistung der Aktivkohlen ist nicht möglich, da bei diesen Versuchen die Gasanalysen noch chargenweise im Gaschromatographen durchgeführt wurden.
Durch den Einsatz eines Quadrupol-Massenspektrometers wurde die kontinuierliche Messung der Gaszusammensetzung möglich. So konnte das desorbierte Gas exakt in drei Fraktionen nach (b), (d) und (f) unterteilt und getrennt aufgefangen werden. Die Zusammensetzung der Fraktionen wurde anschließend gaschromatographisch bestimmt. Für AK.2 sind in Abb. 26 und Tab. 11 das Betriebsdiagramm und die Edelgasanteile im Säuleneffluent wiedergegeben.

Gascharge	Dauer (min)	Gascharge (ml)	Krypton (Vol.%)	Xenon (Vol.%)
(b) Abpumpen auf 50 mbar bei 24 'C	5	627	0.099	0.001
(d) Kr-Desorption bei 50 mbar und 80 'C	32	352	1.160	0.005
(f) Xe-Desorption bei 50 mbar und 180 'C	20	235	0.003	13.78

Tab. 11: Desorbierte Gaschargen bei der Kr-Xe/Trennung

Die erste Gascharge (b) hat einen Kr-Anteil <= der Kr-Eingangskonzentration. Diese Gascharge könnte rezykliert werden. Dadurch reduziert sich die tatsächlich beladene Gascharge von 3.4 Nl um 18.4 % auf 2.773 Nl. Die zweite Gascharge (d) enthält das gesamte Krypton und wird der Luft-Kr/Trennung zugeführt. Die dritte Gascharge (f) enthält hochkonzentriert das gesamte Xenon.
Der Dekontaminationsfaktor wurde zu DF = 1.160*352 / .003*235 = 579, die Kr-Anreicherung zu 1.160 % / 0.1242 % = 9.34 berechnet. Zum Vergleich: Für Versuche, bei denen die Kr-Desorption bei 24 'C erfolgte, wurden ein DF von 116 und eine Kr-Anreicherung

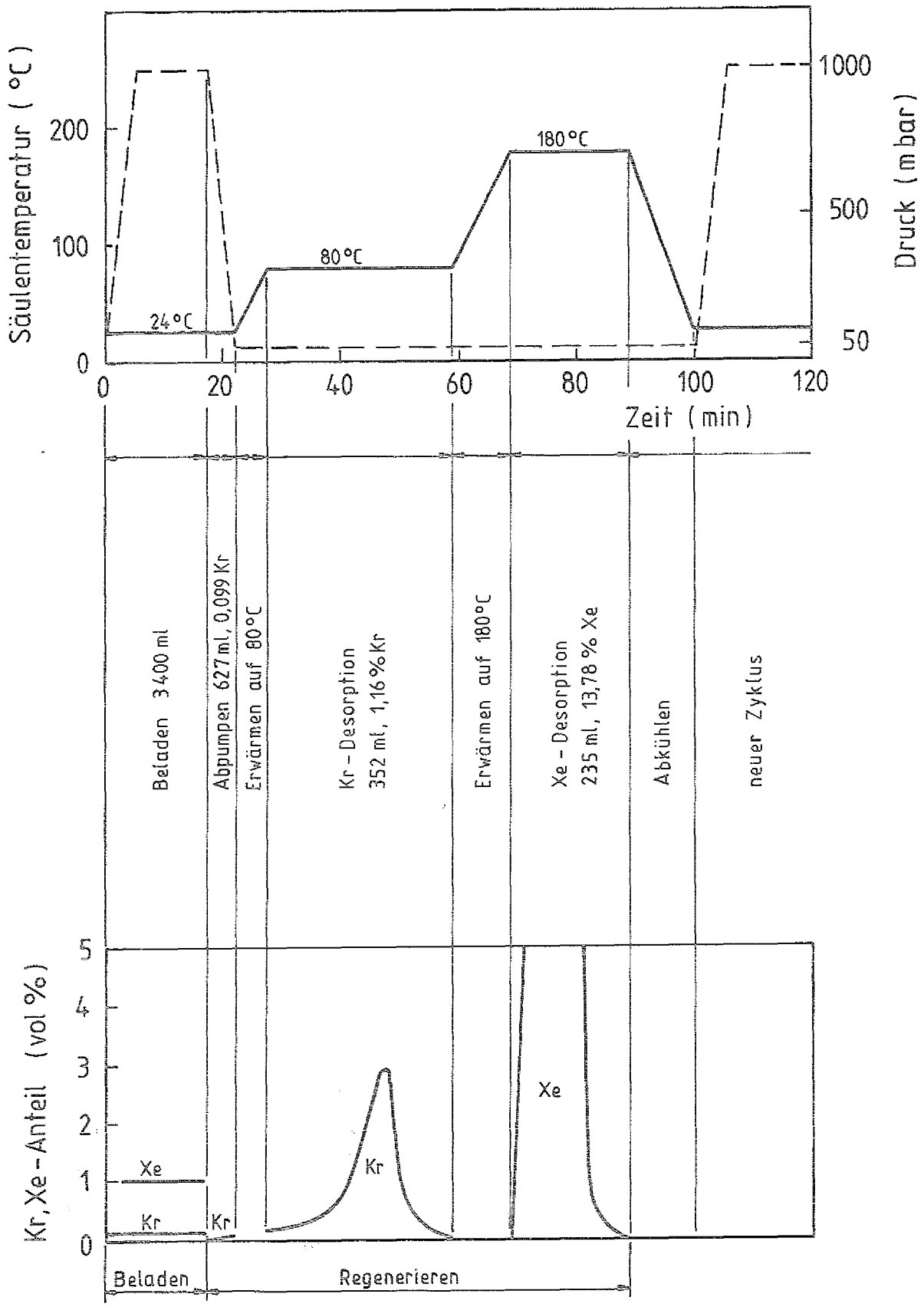


Abb. 26: Betriebsdiagramm einer Säule für die adsorptive Xe-Abtrennung und Kr-Anreicherung nach dem Druck- und Temperaturwechselverfahren

von 5.7 ermittelt.

Versuchsparameter:

Gasgemisch	: N_2 mit 0.99 Vol.% Xe und 0.124 Vol.% Kr				
Säulenfüllung	: AK.2				
Säulengröße	: V_S	=	0.14	l	(D_S=0.15dm, L_S=7.92dm)
Beladungstemperatur	: T_b	=	24	°C	(Raumtemperatur)
Beladungsfluß	: $\dot{V}_B$	=	0.2	Nl/min	
Beladungsdauer	: t_b	=	17	min	
Leerrohrgeschwindigkeit	: v_1	=	11.3	dm/min	
Beladungsdruck	: p_b	=	1	bar	(Normaldruck)
Gascharge	: V_B	=	3.4	Nl	
N2-Spülfluß	: $\dot{V}_{N2}$	=	0.01	Nl/min	

Versuchsergebnisse:

spez. Durchbruchbeladung	: b_{BKr}	=	0.03	Nl Kr/l AK.	
spez. Beladung	: b_{Xe}	=	0.24	Nl Xe/l AK.	
spez. Gasbeladung	: $\bar{B}$	=	24.3	Nl/l AK.	
mittlerer Gasdurchsatz	: $\dot{V}_{B,D}$	=	0.2	Nl/min	(*1)
Gesamtsäulenvolumen	: V_{Sg}	=	.84	l	(*1)
spezifischer Durchsatz	: q	=	0.24	Nl/min*l AK.	
Dekontaminationsfaktor	: DF	=	579		
Kr-Anreicherungsfaktor	:	=	9.34		

(*1) Es wird angenommen, daß die Säule in 85 min regeneriert werden kann, so daß die Zyklusdauer 102 min beträgt. Dann werden zum kontinuierlichen Betrieb t_{zyk}/t_{bel} = 6 Säulen mit einem Gesamtvolumen von 0.84 l benötigt.

Die in der Literatur (29) erwähnte Möglichkeit, die Vakuumspülung mit Wasserdampf als Spülgas durchzuführen, um so Krypton-Anreicherungsfaktoren oberhalb 25 zu erreichen, konnte nicht reproduziert werden. Dabei sollte der Adsorber bei einem Druck von 50 mbar mit Wasserdampf, der dann aus der Spülgasfraktion auskondensiert werden kann, gespült werden. Noch bei Temperaturen über 100 °C erwies es sich als äußerst schwierig, ein Kondensieren des Wasserdampfs und damit Verstopfungen in der Anlage zu vermeiden. Zur Regeneration der Säule, d.h. zur H_2O-Desorption, waren sehr

lange Ausheizzeiten bei hohen Temperaturen notwendig. Auf Grund dieser Schwierigkeiten erscheint der Einsatz von Wasserdampf als Spülgas bei den gegebenen Vorraussetzungen nicht sinnvoll.

6.2 Abtrennung von angereichertem Krypton aus Luft mittels präparativer Gaschromatographie

Basierend auf dem Verfahrensprinzip der präparativen Gaschromatographie (siehe Kap. 7.) wurden von MATONI (58) ausführliche Untersuchungen zur Trennung von angereichertem Krypton und Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sollen im folgenden zusammengefaßt wiedergegeben werden.
Um die wirkungsvollste Kombination von Adsorbens und Trägergas zu ermitteln, wurden zehn Adsorbenzien (davon fünf Aktivkohlen) und als Trägergase Helium, Neon und Kohlendioxid untersucht. Mit der Paarung Aktivkohle/Helium wurden die besten Ergebnisse erzielt, wobei sich feinkörnige Aktivkohlen, wie z.B. die bereits vorgestellte AK.1, als besonders geeignet erwiesen.
Weitere Untersuchungen wurden zur maximal dosierbaren Gasgemischmenge und zum optimalen Trägergasspülstrom durchgeführt. Bezüglich der Eindosierung des Gasgemischs in die Trennsäule erwies es sich als günstig, die Gascharge möglichst schnell, d.h. unter Druck, auf die Säule zu geben. Durch eine Aufteilung der Trenn-

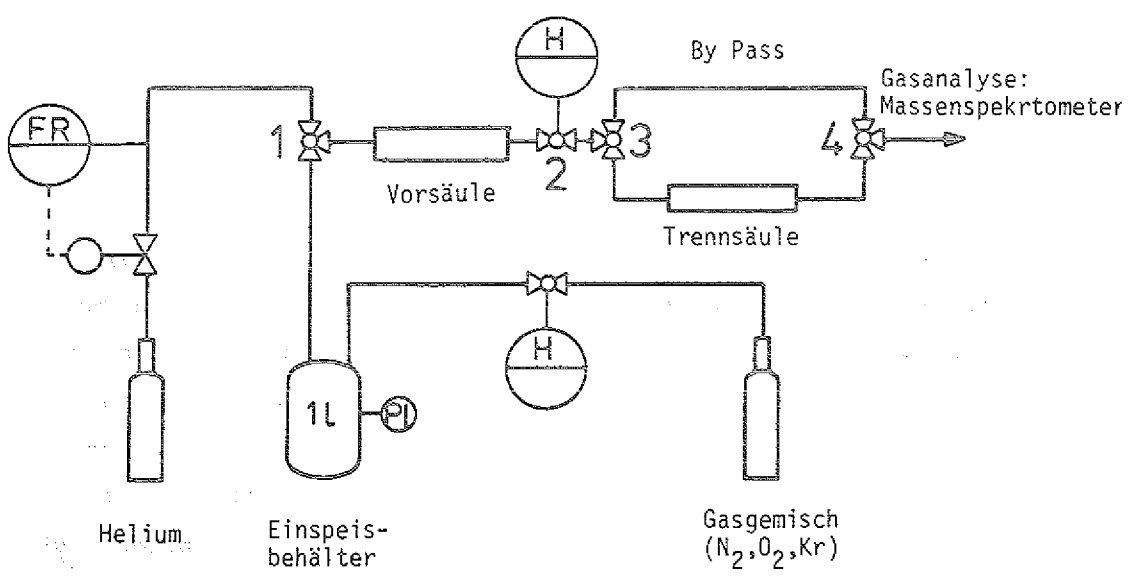


Abb. 27: Versuchsaufbau zur Kryptonabtrennung von Luft

säule in zwei gleich große Teilstücke, wobei durch einen Bypass zunächst der zweite Säulenteil bis zum Kr-Durchbruch umgangen wurde, konnte der Gasdurchsatz verdoppelt werden. Die entsprechende Laboranlage zeigt Abb. 27.

Bei der Beladung wird der Trägergasfluß durch Umschalten des 3-Wege-Ventils (1) unterbrochen und die zu trennende Gasgemischmenge in die am Ausgang geschlossene Vorsäule eindosiert. Nach dem öffnen des Absperrventils (2) wird die Vorsäule entspannt und anschließend mit Helium freigespült. Dies erfolgt so lange über eine Bypass-Leitung, bis das erste Krypton am Säulenausgang durchbricht. Dann werden die Dreiwegehähne (3) und (4) umgeschaltet, so daß das aus der Vorsäule ausströmende Gas über die Trennsäule geleitet und getrennt wird.

Nachfolgend sind die Parameter und die Ergebnisse eines günstigen Versuchs zusammengestellt:

Versuchsparameter:

Gasgemisch	: Luft mit 1.04 Vol.% Kr				
Säulenfüllung	: AK.1				
Säulengrößen ($V_{S1} = V_{S2}$)	: V_S	=	0.425	l	(L_S=15dm, D_S= 0.19dm)
Beladungstemperatur	: T_b	=	26	°C	(Raumtemperatur)
Beladungsdruck	: p_b	=	3	bar	(max. Druck in Vorsäule)
Gascharge	: V_G	=	8	Nl	
He-Spülfluß	: $\dot{V}_{He}$	=	1	Nl/min	

Versuchsergebnisse:

spez. Beladung	: b_{Kr}	=	0.195	Nl Kr/l AK.	
spez. Gasbeladung	: B	=	18.8	Nl/l AK.	
Regenerierungszeit	: t_{reg}	=	28.7	min	(Zeit für Trennung)
mittlerer Gasdurchsatz	: $\dot{V}_{G,D}$	=	0.28	Nl/min	
Gesamtsäulenvolumen	: V_{Se}	=	1.275	ml	(*1)
spezifischer Gasdurchsatz	: q	=	0.22	Nl/min*l AK.	
Kr-Produktreinheit	: y_{Kr}	=	94	Vol.%	(5 Vol.% N_2, 1 Vol.% O_2)
Gasverhältnis V_{He}/V_G	: v	=	3.6		
Dekontaminationsfaktor	: DF	=	1930		

(*1) Für eine kontinuierlich arbeitende Anlage würden zwei Vor- und eine Trennsäule benötigt.

Weiterhin wurden Experimente hinsichtlich einer Maßstabsvergrößerung durchgeführt. Eine Vergrößerung des Durchmessers auf 0.53 dm bewirkte keine Verschlechterung der Versuchsergebnisse. Die Verlängerung der Säule auf ein Gesamtlänge von 45 dm erbrachte eine deutlich bessere Trennleistung. Dies würde jedoch einen weiteren Anstieg des ohnehin bereits hohen Heliumverbrauchs mit sich bringen.

7. CHROMATOGRAPHISCHE EDELGASABTRENNUNG

Das von der Analytik her bekannte Prinzip der Gaschromatographie nutzt die unterschiedliche Adsorptionsneigung von Gasmolekülen an Adsorbenzien aus, um gasförmige und unzersetzt verdampfbare Stoffgemische zu trennen. Dabei wird in der Regel einem kontinuierlich durch einen Adsorber strömenden Trägergas diskontinuierlich das zu trennende Gasgemisch zugesetzt. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Wandergeschwindigkeiten treten die einzelnen Gaskomponenten am Ausgang des Adsorbers, jeweils mit Trägergas verdünnt, getrennt aus.
Wird dieses Trennprinzip als Verfahren zur Gewinnung reiner Substanzen eingesetzt, spricht man von präparativer chromatographischer Stofftrennung.

7.1. Einsatz von Helium zur chromatographischen Stofftrennung

Grundsätzlich erscheint es bei dem vorliegendem Stofftrennproblem sinnvoll, chromatographisch zu arbeiten und Helium statt Luft (vgl. Kap.6.1.) als Trägergas einzusetzen. Die Vorteile dieser Verfahrensweise ergeben sich aus folgenden Gesichtspunkten:

Da Krypton und Luft nur geringe Unterschiede in der Adsorptionsneigung aufweisen, ist die Trennung dieser Gase grundsätzlich aufwendig. Das Spülen der Säule mit Helium, das wesentlich weniger stark adsorbiert als die Gaskomponenten des zu trennenden Gasgemischs, bewirkt eine chromatographische Stofftrennung, d.h. Luft und Krypton werden in einem vielstufigen Trennprozeß voneinander getrennt. Dadurch wird eine sehr hohe Trennleistung erzielt, so daß bei geeigneter Prozeßführung Krypton, Xenon und Luft einstufig voneinander getrennt werden können. Durch die chromatographische Trennung erhält man dann ein Kr-He-Gemisch, aus dem das Produktgas (Krypton plus Verunreinigungen) direkt in mit Aktivkohle gefüllte und tiefgekühlte Lagerbehälter abgeschieden werden kann. Dies bedeutet, daß in der gesamten Abtrennanlage - ausgenommen die Endlagerbehälter - kein hochkonzentriertes Krypton anfällt. Pufferbehälter, wie sie z.B. bei der zweistufigen Edelgasabtrennung nach Kap.6 zur Zwischenspeicherung des

angereicherten Kryptons benötigt würden, entfallen.
Bedenkt man, daß die Abtrennung von Kr-85 die Handhabung von einigen tausend Ci Kr-85 im Heiß-Zellen-Betrieb und deshalb besonders zuverlässige und einfache Verfahren erfordert, erscheint die durch die Verwendung von Helium als Spülmedium mögliche einstufige Abtrennung von Krypton im gesamten als vorteilhaft. Das Verfahren ist einfach, der zu erwartende Meß- und Regelaufwand ist klein, und die Wahrscheinlichkeit, daß größere Mengen Kr-85 freigesetzt werden, kann als sehr gering eingeschätzt werden.
Bei der Verwendung von Helium ist jedoch zu beachten, daß dieses Edelgas einen Preis von ca. 12 DM/Nm³ hat. Dieser Umstand muß bei der Verfahrensentwicklung berücksichtigt werden. Der He-Verbrauch muß in Grenzen gehalten werden. Daneben ist zu überlegen, ob eine Reinigung und anschließende Rezyklierung des Heliums wirtschaftlich ist.

7.2. Verfahrensprinzip

Das Verfahren weicht vom eigentlichen chromatographischen Trennprinzip nur hinsichtlich der Gasdosierung ab. Anstatt daß der Adsorber wie üblich kontinuierlich mit Trägergas durchströmt und das Gasgemisch diskontinuierlich zugesetzt wird, wird der Adsorber zunächst mit einer bestimmten Abgascharge beladen und dann unter Helium-Spülung regeneriert. Der He-Verbrauch kann durch diese Vorgehensweise erheblich gesenkt werden.
Neben dem He-Verbrauch ist bei der Entwicklung eines chromatographischen Trennverfahrens die Trennleistung zu beachten. Die Trennleistung einer Säule kann durch eine hohe unsymmetrische Beladung der Säule mit Krypton wesentlich gesteigert werden. Dazu wird der Adsorber unter Druck und/oder bei tieferen Temperaturen beladen. So wird erreicht, daß die Gase (vornehmlich Krypton und Xenon) am Säuleneingang sehr stark adsorbieren und die Beladung längst der Säule erheblich abfällt.
Gleichzeitig verringert sich der Helium-Verbrauch, wenn Xenon und Krypton auf einem möglichst kurzen Abschnitt hinter dem Säuleneingang angereichert werden. Je geringer das beladene Säulenvolumen ist, desto kleiner kann auch das zur Trennung der adsorbierten Gase nötige Restsäulenvolumen gewählt werden. Dadurch werden das Gesamtsäulenvolumen und somit auch die zu dessen Regenerie-

rung notwendige Heliummenge reduziert.

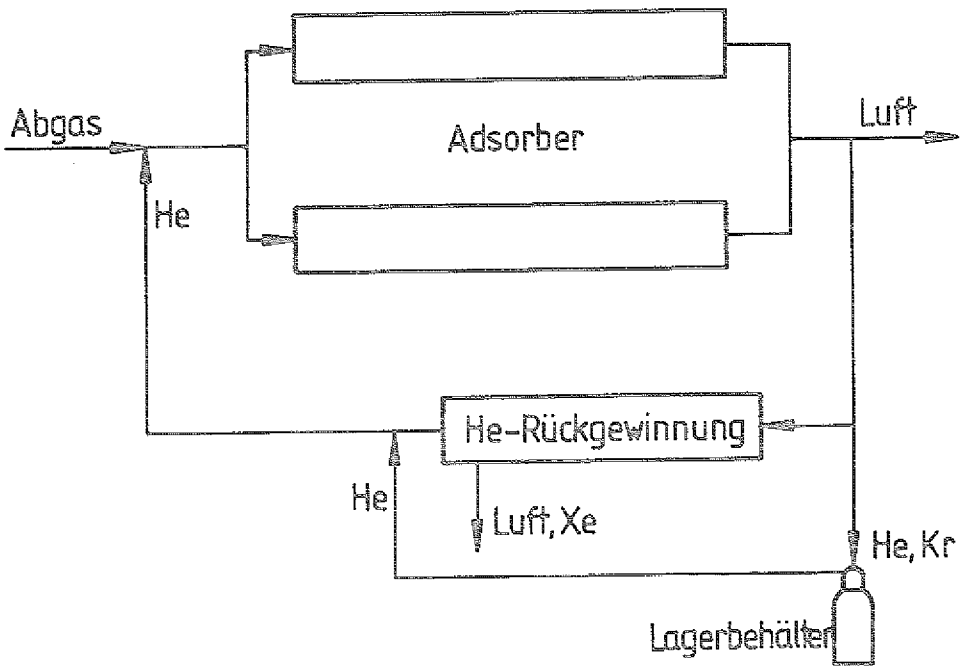


Abb. 28: Fließbild für die chromatographische Edelgasabtrennung

Abb. 28 zeigt ein einfaches Fließbild der chromatographischen Edelagasabtrennung. Der Adsorber besteht im Prinzip aus einer mit Aktivkohle gefüllten Kolonne, deren Volumen jedoch - je nach Verfahrensvariante - in bis zu drei Abschnitte gegliedert sein kann. Die Säule wird mit einer bestimmten Abgasmenge beladen und anschließend durch Spülen mit Helium regeneriert. Dabei werden zeitlich voneinander getrennt zunächst die Luft, dann das Krypton und anschließend das Xenon am Säulenausgang desorbiert.
Die gereinigte Luft kann in die Atmosphäre abgegeben werden. Das gewonnene Kr-He-Gemisch wird einer mit Aktivkohle gefüllten und auf -196°C temperierten Lagerflasche zugeführt, in der das Krypton abgeschieden wird. Das anfallende He-Xe/Gasgemisch kann in einer standardmäßigen He-Reinigungsanlage getrennt werden. Das abgetrennte Xenon stellt ein wertvolles Gasprodukt dar. Das gereinigte Helium wird jeweils rezykliert.

7.3. Messung der Krypton-Verteilung auf der Säule

Eine Möglichkeit, eine hohe unsymmetrische Beladung der Säule mit

Krypton und Xenon zu erreichen, ist, das Abgas beim Beladen in eine am Ausgang verschlossene Säule zu pressen und anschließend wieder auf Normaldruck zu entspannen.
In Tracer-Versuchen wurde von "außen" der Verlauf der Kr-Beladung über der Säulenlänge mit einem Germanium-γ-Detektor ermittelt, indem dem Gasgemisch eine kleine Menge Kr-85 zugegeben wurde. Um Streuungseinflüsse zu minimieren, wurde der Detektor sorgfältig nach allen Seiten mit Bleisteinen abgeschirmt. Die Messung erfolgte über einen 1 cm breiten Schlitz in der Abschirmung. Die durch den Einfluß der Säulenenden verfälschten Meßwerte an Säuleneein- und -ausgang wurden nicht in die Graphiken der Abb. 29 bis 32 eingetragen.

Versuchsparameter:

Gasgemisch	: N_2 mit 1 Vol.% Xe, 0.1 Vol.% Kr und 0.6 mCi Kr-85/Nl				
Säulenfüllung	: AK.2				
Säulengröße	: V_S	=	0.1	l	(D_S=0.16dm, L_S=5dm)
Beladungstemperatur	: T_b	=	22	°C	(Raumtemperatur)
Beladungsfluß	: $\dot{V}_G$	=	0.1	Nl/min	
He-Spülfluß	: V_{He}	=	0.02	Nl/min	

In Abb. 29 ist die relative Kr-Menge auf der Säule längs ihrer Achse direkt nach dem Beladen (p_b = 5.5 bar, V_G = 1.5 Nl) und nach dem Entspannen aufgetragen. Die Graphik zeigt einen sägezahnähnlichen Verlauf der Kr-Beladung auf den ersten 40 % der Gesamtsäulenlänge. Nach dem Entspannen verläuft die Beladungskurve etwas flacher und überdeckt etwa 2/3 der Säule. Das hintere Drittel der Säule ist Kr-frei.
Der Einfluß von Beladungsdruck und Säulenlänge ist in Abb. 30 wiedergegeben. Vergleicht man zunächst den Beladungsverlauf einer 5 dm langen Säule bei unterschiedlichen Drücken von 5.5 und 3.4 bar, so ist außer einer höheren Beladung am Säuleneingang bei 5.5 bar kein Unterschied im Beladungsverlauf feststellbar. Die Beladungsausläufer reichen gleichweit in die Säule hinein, obwohl mit 1.5 Nl Gasgemisch (5.5 bar) gegenüber 0.852 Nl (3.4 bar) fast die doppelte Menge Krypton adsorbiert ist.
Verdoppelt man die Säulenlänge und belädt bei gleichem Enddruck

mit der doppelten Menge Gasgemisch, verdoppelt sich auch die Länge der Beladungsfront. Wiederum erstreckt sich die Kr-Front über die vorderen 40 % der Gesamtsäulenlänge.

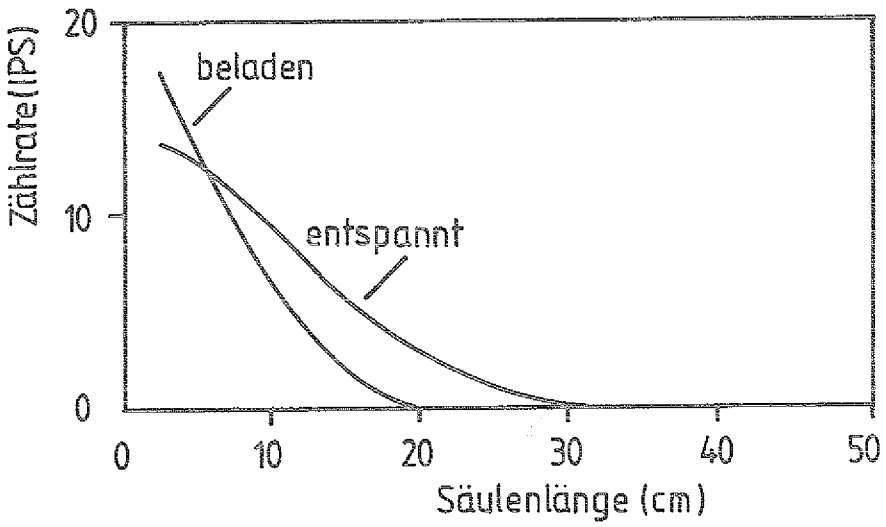


Abb. 29: Sägezahnförmiger Kr-Beladungsverlauf

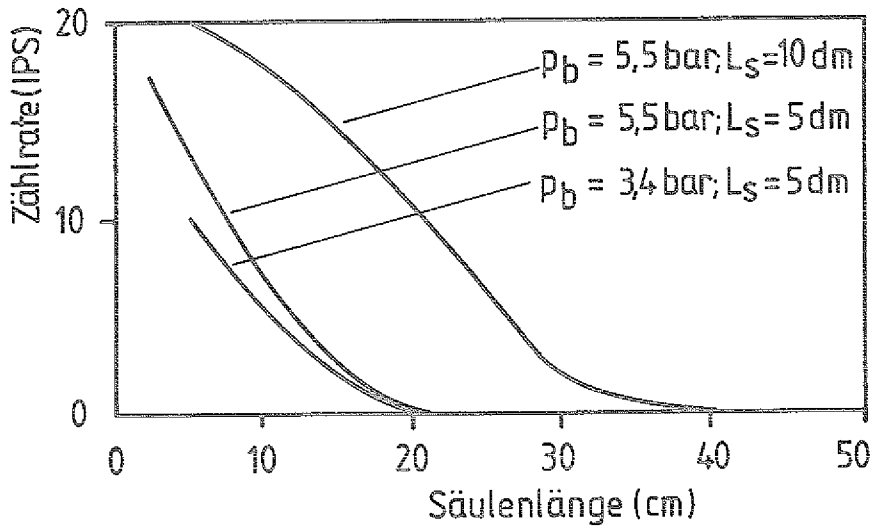


Abb. 30: Einfluß von Druck und Säulenlänge auf Beladungsverlauf

Der sägezahnförmige Kr-Beladungsverlauf in der Säule ist ein instabiler Zustand. Läßt man die Säule nach dem Beladen unberührt, wird sich das Krypton mit der Zeit gleichmäßig über die gesamte Länge verteilen. In Abb. 31 ist die Kr-Verteilung dargestellt, wie sie zunächst unmittelbar nach dem Beladen und dann 90 min später gemessen wurde. Die Graphik zeigt, daß sich der Beladungsverlauf in der gewählten Zeitspanne von 90 min (z.B. eine Störung im Verfahrensablauf) nur unbedeutend zum Säulenausgang hin verschiebt. Wird die Säule entspannt und 1.25 Stunden danach der

Beladungsverlauf gemessen, sind ebenfalls nur minimale Veränderungen zum entsprechenden Zustand aus Abb. 29 zu erkennen. Nach 19 Stunden dagegen hat sich das Krypton über die gesamte Säule verteilt. Die Beladungskurve ist stark abgeflacht und reicht bis an das Säulenende.

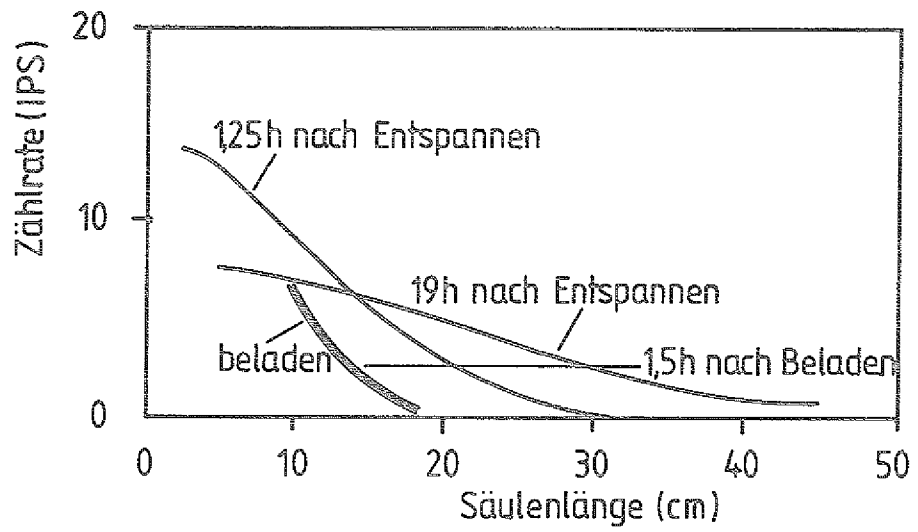


Abb. 31: Zeiteinfluß auf die Kr-Beladung

Abb. 32 zeigt den Kr-Beladungsverlauf, wie er nach dem Beladen, nach dem Entspannen und nach 15 minütigem Spülen mit Helium gemessen wurde. Die durch das Helium erreichte Senkung des Kr-Partialdrucks und seine Spülwirkung bewirken, daß das Krypton durch den Adsorber wandert. Die Kr-Beladungsfront nähert sich dem Säulenausgang. Sollen in einem Trennprozeß Kr und N_2 getrennt werden, muß zu diesem Zeitpunkt der Stickstoff bereits vollständig von der Säule desorbiert sein.

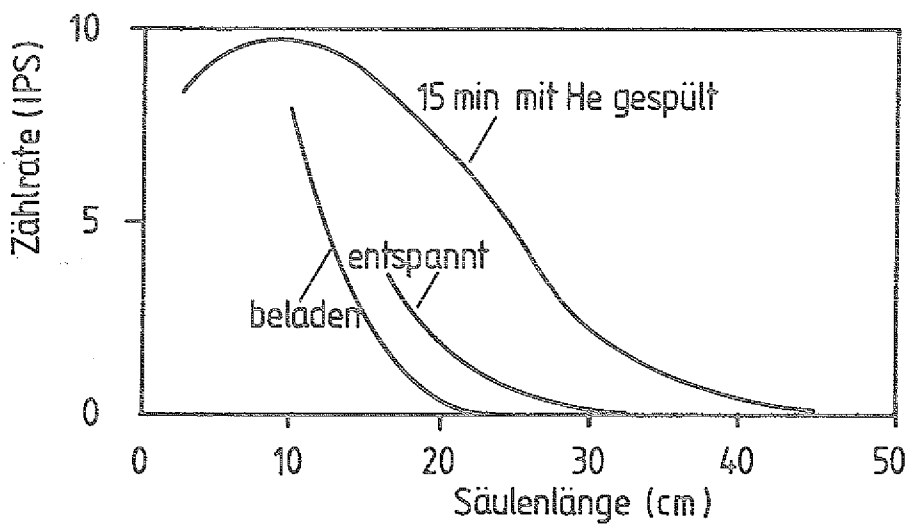


Abb. 32: Wandern des Kr-Peaks durch Heliumspülung

7.4. Vergleich zweier charakteristischer Aktivkohlen

Der Einfluß der Aktivkohle auf den chromatographischen Trennprozeß wurde exemplarisch für die beiden Kohletypen AK.1 und AK.2 untersucht. Entsprechend dem vorgesehenen Einsatzgebiet der Aktivkohlen in der Gaschromatographie bzw. in Abgasverzögerungsstrecken von Kernkraftwerken, ist ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten zu erwarten: Für AK.1 eine hohe dynamische Trennwirkung, wie sie in der Gaschromatographie entscheidend ist; für AK.2 ein großes statisches Sorptionsvermögen, um die radioaktiven Gase möglichst lange zurückzuhalten.
Für das vorgestellte Verfahrensprinzip ist sowohl ein gutes statisches (hohe Adsorptionskapazität bei der Beladung) als auch ein gutes dynamisches Adsorptionsverhalten (gute Trennwirkung beim Regenerieren bzw. Spülen) entscheidend.

<u>Versuchsparameter:</u>

Gasgemisch	: N_2 mit 0.14 Vol.% Kr				
Säulengröße	: V_S	=	0.628	l	(D_S=0.16dm, L_S=5dm)
Beladungstemperatur	: T_b	=	22	°C	(Raumtemperatur)
Beladungsfluß	: $\dot{V}_B$	=	1	Nl/min	
Beladungsenddruck	: p_b	=	3.7	bar	(AK.1)
		=	3.3	bar	(AK.2)
Gascharge	: V_B	=	5	Nl/min	
He-Spülfluß	: $\dot{V}_{He}$	=	1	Nl/min	

<u>Versuchsergebnisse:</u>

Kr-Produktreinheit	: y_{Kr}	=	66	Vol.%	(AK.1)
		=	26	Vol.%	(AK.2)
Gasverhältnis V_{He}/V_B	: v	=	3.3		(AK.1)
		=	6		(AK.2)

Im Versuch wurde ein am Ausgang geschlossener Adsorber mit 5 Nl Gasgemisch bei Raumtemperatur beladen. Der Adsorber erreichte einen Enddruck von 3.7 bar bei AK. 1 und 3.3 bar bei AK. 2. Nach dem Entspannen auf Umgebungsdruck wurde die Säule mit Helium gespült. Abb. 33 für AK. 1 und Abb. 34 für AK. 2 zeigen den dabei

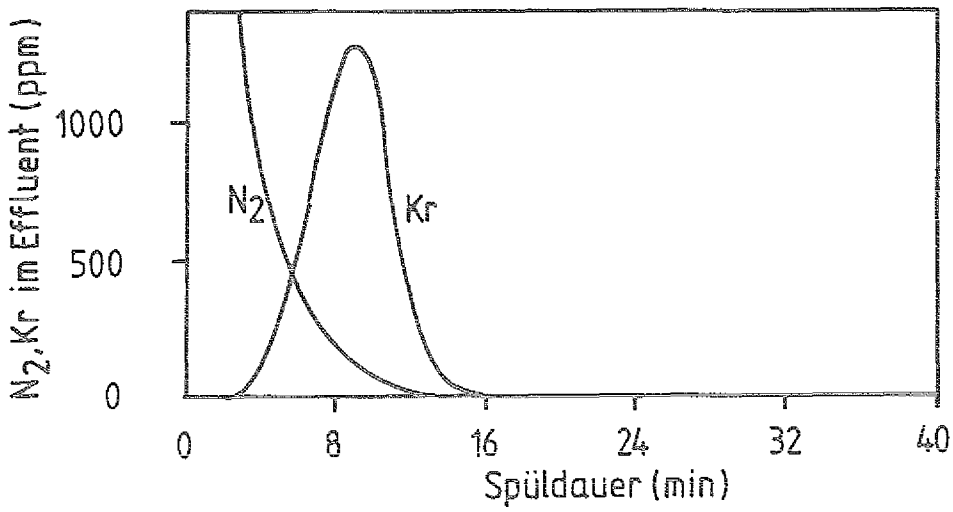


Abb. 33: Desorptionsverlauf AK.1

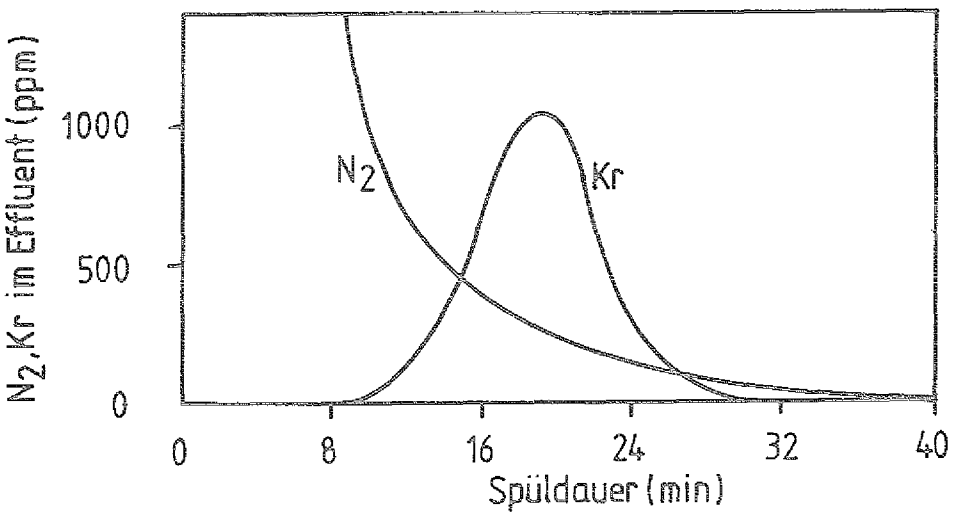


Abb. 34: Desorptionsverlauf AK.2

massenspektrometrisch gemessenen Desorptionsverlauf am Säulenausgang. Das Ergebnis kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Bei AK.1 ist der Kr-Peak schmaler (etwa 2/3 gegenüber AK.2). Das Kr-Maximum hat einen höheren Wert als bei AK.2, obwohl AK.2 die Aktivkohle mit der wesentlich höheren Adsorptionskapazität ist. Dies folgt aus dem Umstand, daß das adsorbierte Krypton von AK.2 mit größerer Verzögerung desorbiert wird.

- Das Stickstoff-Tailing bei AK.1 ist wesentlich geringer. Bei

AK.2 wird noch, nachdem Kr vollständig eluiert ist, N_2 am Säulenausgang registriert.

- Im mit AK.1 gefüllten Adsorber ist eine deutlich bessere Trennung als im mit AK.2 gefüllten Adsorber zu erreichen. Bei gleichem Kr-Verlust liegt der Stickstoffanteil im abgetrennten Kr-Gas für AK.1 bei 34 Vol.%, für AK.2 dagegen bei 74 Vol.%.

- Die zur Regenerierung notwendige He-Menge ist bei AK.1 wesentlich kleiner (zum Zeitpunkt, da Kr vollständig desorbiert ist, etwa 50 % gegenüber AK.2).

Bei den für den Prozeß entscheidenden Punkten, der Trennschärfe zwischen N_2 und Krypton sowie der notwendigen Spülgasmenge, zeigt also AK.1 das eindeutig günstigere Verhalten. Das Versuchsergebnis bestätigt die Untersuchungen von MATONI (58), bei denen ebenfalls festgestellt wurde, daß die feinkörnige Aktivkohle AK.1 ein für chromatographische Trennverfahren besonders gut geeignetes Adsorbens ist.

7.5. Edelgasabtrennung bei Druckbeladung

7.5.1. Versuchsaufbau und -durchführung

In Abb. 35 ist der Versuchsaufbau, mit dem die Versuche zur Xe- und Kr-Abtrennung bei Druckbeladung durchgeführt wurden, dargestellt. Über ein 3-Wege-Ventil kann wahlweise das Gasgemisch aus Luft, Krypton und Xenon oder das Spülgas Helium in die Apparatur geleitet werden. Der gewünschte Durchfluß wird mit einem Regelventil eingestellt und mit einem Durchflußmeßgerät überprüft.
An die Durchflußmessung wurden, wegen des wechselnden Anlagendrucks, besondere Anforderungen gestellt. Sehr gute Erfahrungen wurden mit Hastings Durchflußmeßgeräten vom Typ ETNALL gemacht. Dieser Gerätetyp nutzt zur Messung die spezifische Wärme von Gasen aus. Da diese über einen weiten Temperatur- und Druckbereich konstant bleibt, ist das Meßsignal nur vom Durchfluß und von der spezifischen Wärme des strömenden Gases abhängig.

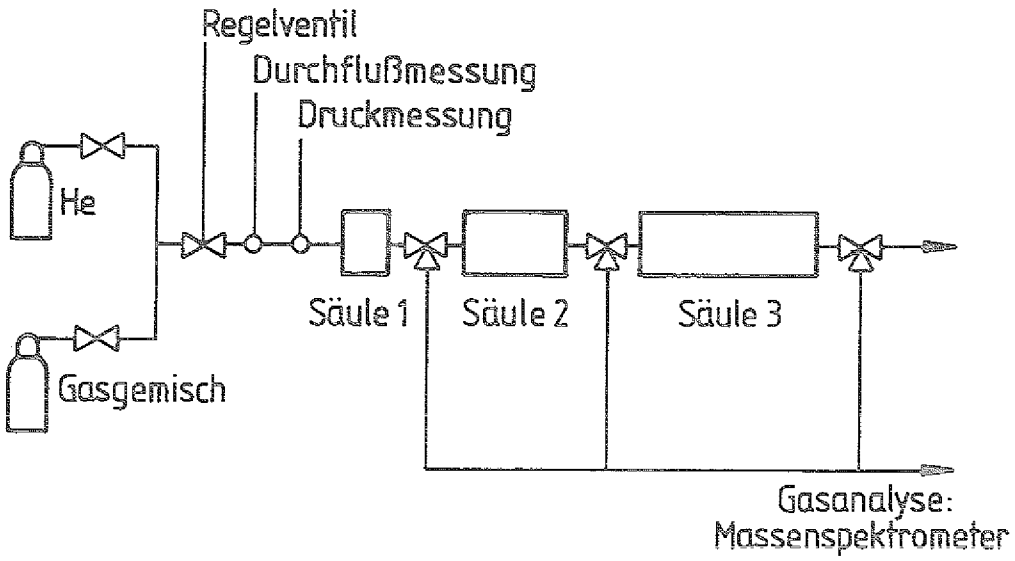


Abb. 35: Versuchsaufbau für die Edelgasabtrennung bei Druckbeladung

An die Durchflußmessung schließt sich das in drei Abschnitte unterteilte Säulensystem an. Im ersten Abschnitt wird das Xenon abgetrennt. Der zweite Abschnitt dient zur Anreicherung des Krypton. Im dritten Abschnitt erfolgt die Trennung von Krypton und Luft. Die Säulen 1 und 2 können gekühlt bzw. geheizt werden.
Das Abgas wird mit Überdruck in die Adsorber hineingepreßt. Der erste Säulenabschnitt bewirkt eine Vortrennung von Krypton und Luft. Die bis zum Kr-Durchbruch aus der Xe-Säule ausströmende Luft kann in die Atmosphäre abgegeben werden, so daß die zu reinigende Gasmenge verringert wird. Der Beladungsvorgang wird bei Erreichen eines Säulendruckes von z.B. 10 bar beendet. Der beladene Zustand der Kolonne ist dadurch gekennzeichnet, daß der Abschnitt 1 nahezu voll mit Xenon und der Abschnitt 2 nur im vorderen Teil mit Krypton beladen ist.
Im Anschluß an die Druckbeladung wird die Kolonne über ein Regelventil am Säulenausgang langsam wieder auf Normaldruck entspannt. Dabei wandern die Beladungsfronten von Xenon und Krypton etwas weiter, verbleiben jedoch noch deutlich innerhalb des ersten bzw. zweiten Säulenabschnittes.
Nach dem Entspannen wird die gesamte Kolonne zunächst für kurze Zeit über ein Dreiwegeventil am Säuleneingang solange mit Helium gespült, bis der erste Säulenabschnitt vollkommen frei von Luft und Krypton ist. Gleichzeitig wird dabei die Luft-Krypton-Trennung im zweiten Säulenabschnitt eingeleitet. Die erste Säule ist so dimensioniert, daß die Xe-Front erst dann den Ausgang des

ersten Abschnittes ereicht, wenn er vollkommen Kr-frei ist. Ab diesem Zeitpunkt werden die beiden Säulenabschnitte durch ein Ventil getrennt und voneinander unabhängig regeneriert.
Um das Xenon aus der 1. Säule auszutreiben, ist es vorteilhaft, diesen Säulenteil auf z.B. 120°C zu erwärmen. Das Xenon kann dann in kurzer Zeit mit kleiner He-Spülgasmenge desorbiert werden.
Der zweite Säulenabschnitt, der Luft und das gesamte Kr enthält, wird über Säulenabschnitt 3, in dem die vollkommene Trennung von Luft und Krypton erreicht wird, durch Heliumspülung regeneriert. Prozeßparameter und Säulengröße sind so gewählt, daß die gesamte Luft die Säule verlassen hat, bevor das erste Krypton am Säulenausgang austritt.
Nach dem Kr-Durchbruch wird die Säule so lange mit Helium gespült, bis das gesamte Krypton eluiert ist. Anschließend kann der Adsorber erneut beladen werden.
Bei den ersten Versuchen wurde erkannt, daß ein wesentliches Problem bei diesem Verfahren das starke Tailing des N_2-Peaks ist (Die Versuche wurden mit N_2 statt Luft durchgeführt). Das Abgas enthält eine Komponente mit sehr hoher Konzentration (Stickstoff bzw. Luft) und eine Komponente (Krypton) mit einer sehr geringen Konzentration unter 0.2 Vol.%. Wird der Trennprozeß bei Raumtemperatur durchgeführt, reichert sich das Krypton um den Faktor 0.42 bis 0.48 ab (Kr in He). Schon bei der maximal zu erwartenden Eingangskonzentration von 0.2 Vol.% Kr sind im Produktgas also lediglich 840 bis 960 ppm Kr enthalten. Damit der Anteil der Verunreinigungen im Krypton 10 Vol.% nicht übersteigt, muß der mittlere N_2-Anteil im He-Kr-N_2-Gemisch unter 100 ppm liegen.
Um diese Forderung erfüllen zu können, war neben einer geeigneten Prozeßführung die Beseitigung sämtlicher Totvolumina in der Versuchsapparatur notwendig. Unter anderem wurden deshalb ausschließlich Kugelhähne in Zwei- und Dreiwege-Bauart verwendet.
Zur Gasanalyse wurde das Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt. Die Messung erfolgte wahlweise an einem der drei Säulenausgänge.

7.5.2. Versuche bei Raumtemperatur

<u>Xenon-Abtrennung</u>

Die Trennung von Krypton und Xenon bei Raumtemperatur wurde nur

in Versuchen untersucht, in denen eine kleine Säule bei Normaldruck bis zum Xe-Durchbruch beladen und anschließend mit Helium freigespült wurde.
Bei der Beladung unter Normaldruck bricht das Krypton in der kleinen Säule nach wenigen Sekunden durch. Entsprechend ist die Vortrennung minimal. Der Xe-Durchbruch erfolgte nach 4.5 min. Nach insgesamt 9 min ist der Durchbruch beendet.

Versuchsparameter:

Gasgemisch	: N_2 mit 2.14 Vol.% Xe und 0.18 Vol.% Kr			
Säulenfüllung	: AK.1			
Säulengröße	: V_S	= 0.05	l	(D_S=0.16dm, L_S=2.5dm)
Beladungstemperatur	: T_b	= 22	°C	(Raumtemperatur)
Beladungsfluß	: $\dot{V}_G$	= 1	Nl/min	
Beladungsdruck	: p_b	= 1	bar	(Normaldruck)
He-Spülfluß	: $\dot{V}_{He}$	= 1	Nl/min	

Versuchsergebnisse:

spez. Durchbruchbeladung	: b_{dXe}	= 1.93	Nl Xe/l AK.	
spez. Beladung	: b_{Xe}	= 1.44	Nl Xe/l AK.	(*1)
spez. Gasbeladung	: B	= 67.5	Nl/l AK.	(*1)
Gasverhältnis V_{He}/V_G	: v	= 6.2		(*1)
Vortrennung	: gering			

(*1) Schätzwerte für Trennung

Zur Regenerierung wurde die Säule mit Helium gespült. Der Desorptionsverlauf ist in Abb. 36 wiedergegeben. Nach 4 Minuten, entsprechend einer Heliummenge von 4 Nl, ist das letzte Krypton desorbiert. Bis die Säule vollständig Xe-frei ist, muß sie 21 min mit 1 Nl He/min gespült werden.
Die Auswertung des Versuchs in Hinblick auf die Trennung von Krypton und Xenon bei Raumtemperatur kann nur abschätzend erfolgen. Unter der Annahme, daß bei einer Reduzierung der Gasgemischmenge auf 3.375 Nl (3/4 der Gasgemischmenge beim Xe-Durchbruch) die Edelgase getrennt werden können, ist das Verhältnis von eingesetzter Heliummenge zu gereinigter Gasmenge V_{He}/V_G gleich

6.2.

Durch eine günstigere Säulengeometrie (die Versuchssäule hatte lediglich eine Länge von 2.5 dm), durch Druckbeladung oder durch Heizen der Säule, sobald das Krypton vollständig eluiert ist, kann dieser Wert gesenkt werden.

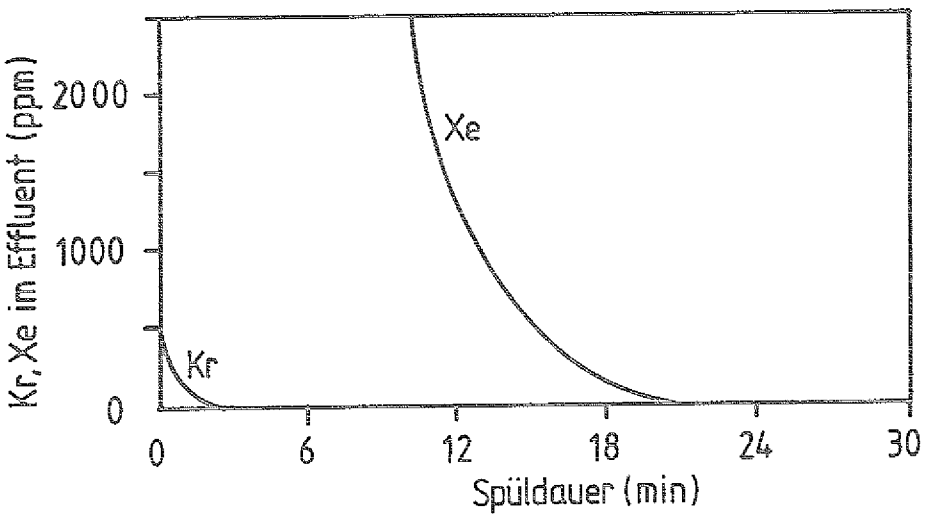


Abb. 36: Xe-Desorption bei Raumtemperatur

Vergleicht man das Versuchsergebnis mit dem in Kap. 6.1.2. durchgeführten Experiment, bei dem bis zur vollständigen Xe-Desorption eines etwas größeren Adsorbers (Faktor 2.8) 17.5 Stunden bei 50 mbar mit 0.01 Nl He/min gespült werden mußte, ist festzustellen, daß die Xe-Desorption zwar schneller durchgeführt werden kann, dazu aber ein sehr hoher Aufwand an Spülgas notwendig ist. Insofern wird die Feststellung, daß an Aktivkohle adsorbiertes Xenon bei Raumtemperatur nur mit sehr großem Aufwand desorbiert werden kann, bestätigt.

Kr-Luft-Trennung

Hohe Anreicherungen von Krypton am Säuleneingang wurden durch die Beladung mit Druck erreicht. Es wurden Versuche mit Beladungsenddrücken von 5 bar bis 16 bar durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden bei 10 bar erzielt. Bei geringeren Drücken wird die Adsorptionskapazität der Aktivkohle nicht voll ausgenützt. Bei Drücken über 10 bar nimmt die Kr-Adsorptionskapazität nicht mehr proportional mit dem Druck zu, so daß das Krypton nicht mehr voll im vorderen Säulenabschnitt adsorbieren kann.

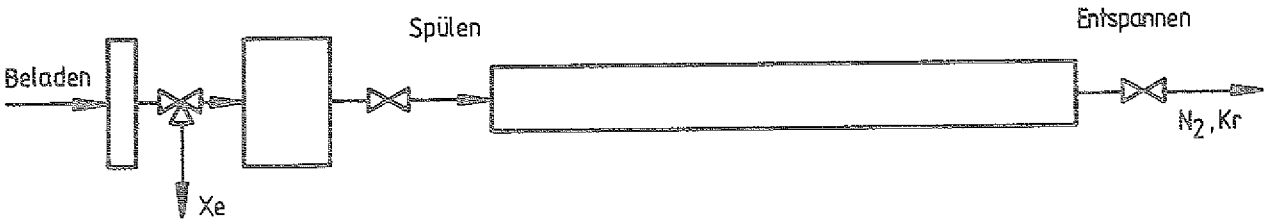
Die Trennschärfe des Verfahrens hängt wesentlich vom Volumen des dritten Säulenabschnitts ab. Durch eine Vergrößerung kann sie verbessert werden. Andererseits wird dadurch der Heliumverbrauch erhöht. Das Volumen ist so zu wählen, daß einerseits die Trennschärfe noch ausreichend und andererseits der Heliumverbrauch möglichst gering ist.

Gute Versuchsergebnisse wurden mit Säulenvolumen von 0.628 l für den zweiten bzw. 0.8 l für den dritten Säulenabschnitt erreicht. Während die zweite Säule bei einem Durchmesser von 0.40 dm und einer Länge von 5 dm kompakte Abmessungen hatte, wurde die dritte Säule mit 0.16 dm Durchmesser bei einer Länge von 40 dm wesentlich schmaler und länger ausgelegt. Das Volumen von Säule 1 betrug 100 ml.

Im Laufe der Versuche wurde die Vorgehensweise beim Beladen, Entspannen und Spülen der Säule variiert. In Abb. 37 sind drei signifikante Vorgehensweisen beschrieben. Ausgehend von Versuch A konnten mit Versuch B und C wesentliche Verbesserungen der Ergebnisse erzielt werden. In Versuch A wurden die direkt miteinander verbundenen Teilsäulen bei geschlossenem Absperrventil am hinteren Säulenausgang mit einer Gascharge von 25 Nl unter Druck beladen. Der Säulenenddruck betrug 7.3 bar. Über das Absperrventil wurden die Säulen entspannt und anschließend durch Spülen mit Helium regeneriert.

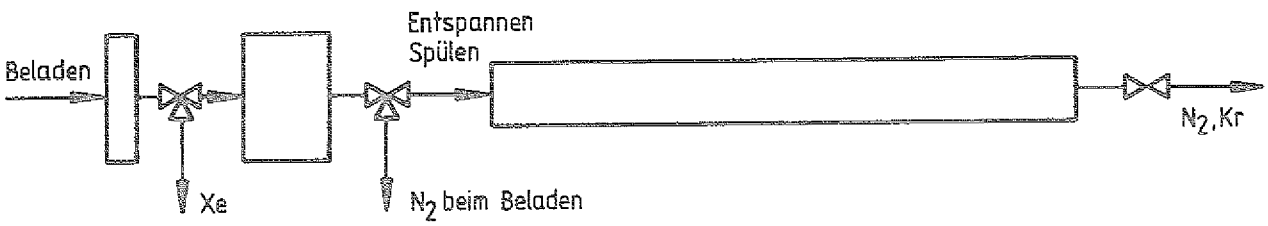
In Versuch B und C erfolgte die Beladung ausschließlich über die Säulen 1 und 2, deren Ausgang zunächst bis zum Erreichen eines Säulendrucks von 11 bar geschlossen blieb. Dann wurde über ein Ventil genau so viel kryptonfreier Stickstoff aus der Säule abgelassen wie Gasgemisch einströmte, so daß der Druck während der weiteren Beladung konstant 10 bar betrug. Wie in Versuch A wurde die Säule mit einer Gasgemischmenge von 25 Nl beladen.

In der Vorgehensweise beim Entspannen unterscheiden sich Versuch B und C. Bei Versuch B wurden die beiden vorderen Säulen über den Ausgang der dritten Säule von 10 bar auf Normaldruck entspannt. In Versuch C erfolgte das Entspannen über das Dreiwegeventil direkt in die Atmosphäre. Der dabei abströmende Stickstoff darf kein Krypton enthalten. Nach dem Entspannen wurde das restliche Gasgemisch mittels He-Spülung in der dritten Säule getrennt. In Versuch D wurde bei gleichem Versuchsablauf ein N_2-Kr Gemisch mit 0.02 statt 0.2 Vol.% Krypton eingesetzt.



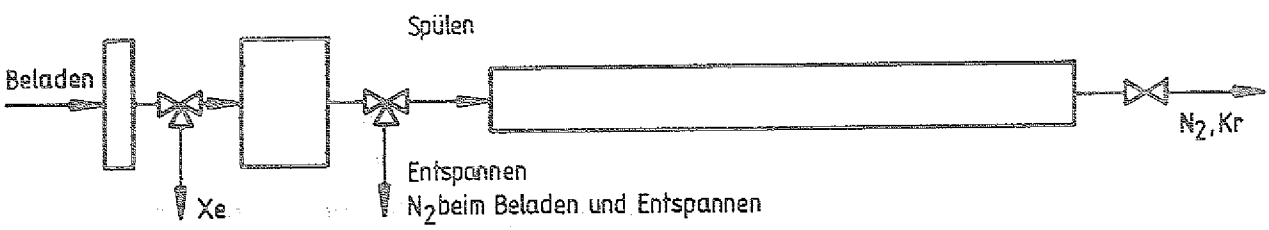
VERSUCH A

1. Beladen Säule 1,2 und 3 bei geschlossenem Absperrventil mit 25 Nl Gg. Säulenenddruck = 7.3 bar. (25 min)
2. Entspannen Säule 1,2 und 3 über Absperrventil. (9 min)
3. Spülen mit 48 Nl Helium. (48 min)



VERSUCH B

1. Beladen Säule 1 und 2 bei geschlossenem Dreiwegeventil mit 17 Nl Gg., bis 11 bar erreicht sind. (17 min)
2. Beladen Säule 1 und 2 bei 11 bar,bis 25 Nl Gg. auf die Säule geladen sind. N_2 strömt über Ventil ab. (8 min)
3. Entspannen Säule 1 und 2 über Säule 3 in Atmosphäre. (6 min)
4. Spülen mit 48 Nl Helium. (48 min)



VERSUCH C,D

1. Beladen Säule 1 und 2 bei geschlossenem Dreiwegeventil mit 17 Nl Gg., bis 11 bar erreicht sind. (17 min)
2. Beladen Säule 1 und 2 bei 11 bar,bis 25 Nl Gg. auf die Säule geladen sind. N_2 strömt über Ventil ab. (8 min)
3. Entspannen Säule 1 und 2 in Atmosphäre. (6 min)
4. Spülen mit 41 (D) bzw. 48 (C) Nl Helium. D: (41min) C: (48 min)

Abb. 37: Versuchsabläufe bei der chromatographischen Kr-Abtrennung bei Raumtemperatur- und Druckbeladung

Versuchsparameter:

Versuch		A	B	C	D	
Gasgemisch	: N_2 mit	0.2	0.2	0.2	0.02	Vol.% Kr
Säulenfüllung	: AK.1					
Säulengröße	: V_{S1} = 100 ml (D_S=0.4 dm, L_S=0.8dm)					
	V_{S2} = 628 ml (D_S=0.4 dm, L_S=5 dm)					
	V_{S3} = 800 ml (D_S=0.16dm, L_S=40 dm)					
Beladungstemperatur	: T_b = 22					°C
Beladungsfluß	: $\dot{V}_G$ = 1					Nl/min
Beladungsenddruck	: p_b =	7.3	11	11	11	bar
Gascharge	: V_G = 25					Nl
He-Spülfluß	: $\dot{V}_{He}$ = 1					Nl/min

Versuchsergebnisse:

spez. Beladung	: b_{Kr} =	0.033	0.07	0.07	0.007	Nl Kr/l AK.	(*1)
spez. Gasbeladung	: B =	16.4	34.3	34.3	34.3	Nl/l AK.	(*1)
Regenerierungszeit	: t_{reg} =	57	54	54	47	min	
Zykluszeit	: t_{zyk} =	114	108	108	94	min	
mittlerer Gasdurchsatz	: $\dot{V}_{G,D}$ =	0.438	0.463	0.463	0.531	Nl/min	
Gesamtsäulenvolumen	: V_{sg} =	3.056	2.256	2.256	2.256	l	(*2)
spezifischer Gasdurchsatz	: q =	0.14	0.21	0.21	0.24	Nl/min*l AK.	
Kr-Produktreinheit	: y_{Kr} =	60	73	82	33	Vol.%	
Dekontaminationsfaktor	: DF =	787	588	470	94		
Gasverhältnis V_{He}/V_G	: v =	1.96	1.96	1.96	1.6		

(*1) Die Werte beziehen sich in Versuch A auf die Säulen 1,2 und 3. In den Versuchen B, C und D beziehen sie sich auf die Säulen 1 und 2,da nur diese bei der Beladung genutzt werden.

(*2) Für einen kontinuierlichen Betrieb werden zwei Säulenstränge benötigt. Wird nach Versuch B, C und D verfahren, wird für die beiden Säulenstränge nur eine Trennsäule eingesetzt.

In Abb. 38 bis 41 sind die bei den verschiedenen Vorgehensweisen am hinteren Säulenausgang gemessenen Konzentrationsverläufe von Kr und N_2 aufgetragen. Die Graphiken zeigen, daß der Kr-Peak in Versuch A relativ früh am Säulenende durchbricht, da das Krypton während der Beladung bereits den dritten Säulenabschnitt errei-

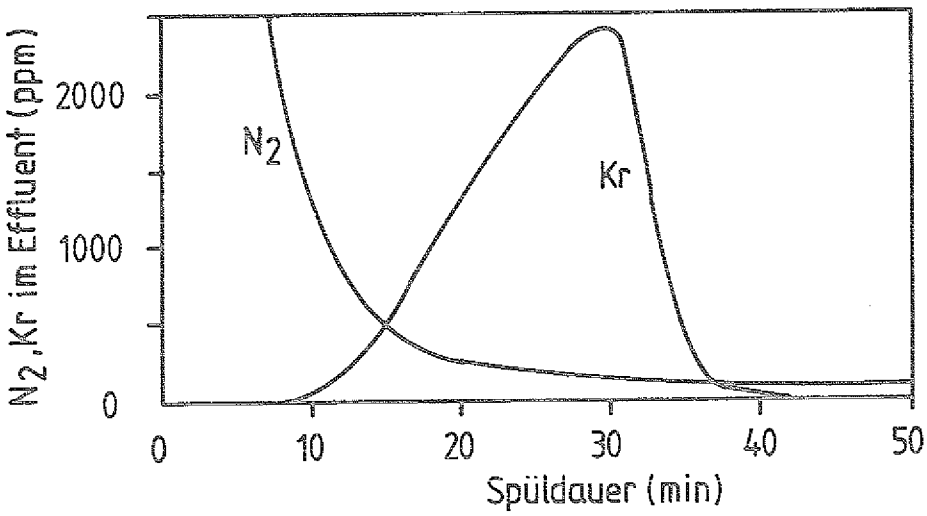


Abb. 38: Desorptionsverlauf Versuch A

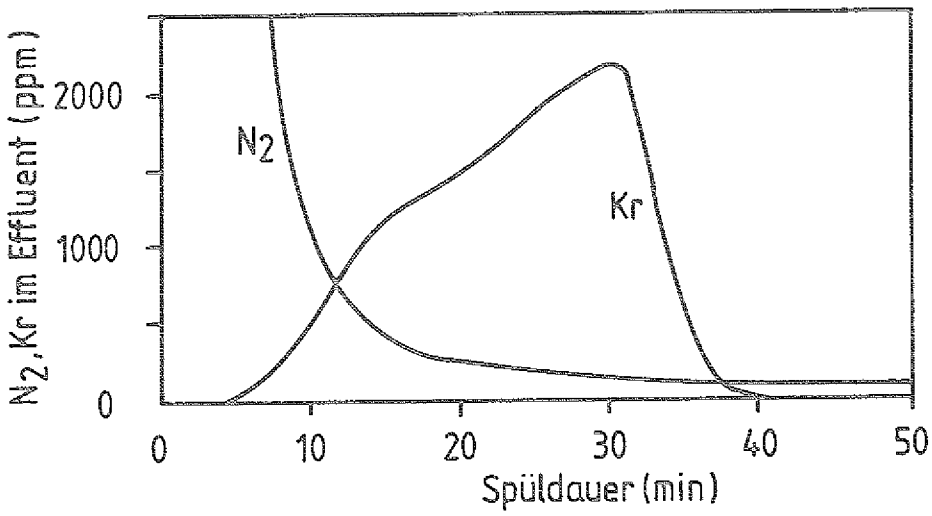


Abb. 39: Desorptionsverlauf Versuch B

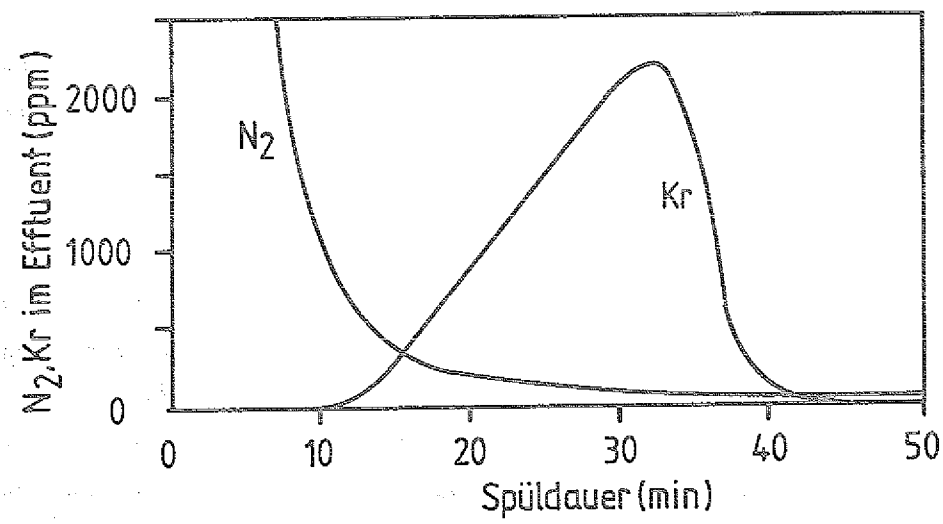


Abb. 40: Desorptionsverlauf Versuch C

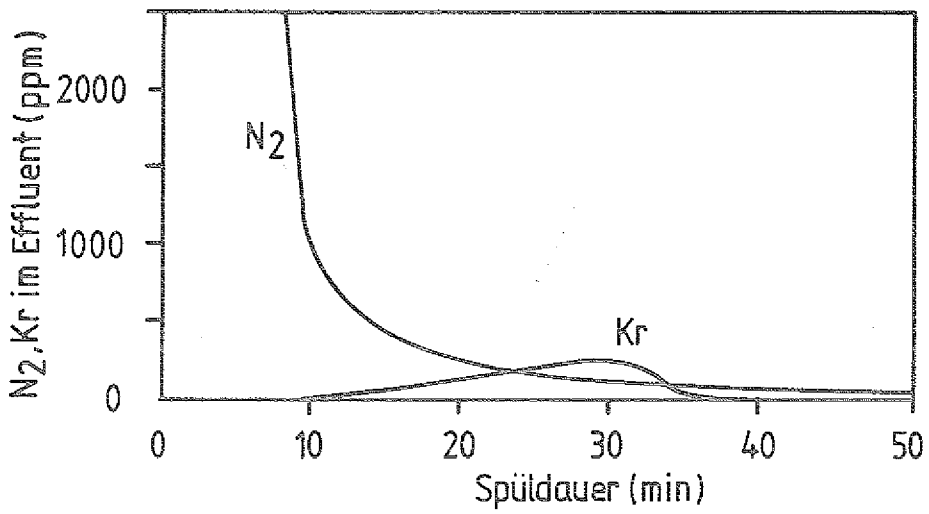


Abb. 41: Desorptionsverlauf Versuch D

chen konnte. Die Folge ist, daß der N_2-Anteil im Produktgas mit 40 Vol.% sehr hoch ist. In Versuch B, C und D dagegen wird der Beladungsenddruck früher erreicht und liegt mit 11 bar gegenüber 7.3 bar höher, so daß das gesamte Krypton auf den Säulen 1 und 2 adsorbieren kann und beim Spülen am Säulenausgang später durchbricht. Der N_2-Anteil im Produktgas kann so auf 27 bzw. 18 Vol.% in Versuch B und C gesenkt werden.

Der geringere Wert in Versuch C erklärt sich dadurch, daß die Säule 3 beim Entspannen nicht mit Stickstoff beaufschlagt wird. Der von Krypton zu trennende Stickstoff wird so auf die in Säule 1 und 2 befindliche Menge reduziert. Diese wird schneller durch die Säule gespült, und die Trennung wird verbessert.

Bei allen vorgenannten Versuchen lag der Dekontaminationsfaktor deutlich über dem geforderten Wert von 100. Das Verhältnis von eingesetztem Spülgas zu gereinigtem Gasgemisch betrug jeweils 1.96. Um den He-Verbrauch zu senken, kann der Desorptionsvorgang durch Unterdruck unterstützt werden. Diese Möglichkeit wurde im Versuch nicht untersucht.

In den Versuchen A, B und C wurde der Adsorber mit einem N_2-Kr-Gasgemisch mit dem im Auflöserabgas maximal zu erwartenden Kr-Anteil von 0.2 Vol.% beladen. Wird, wie in Versuch D, eine geringere Konzentration von z.B. 0.02 Vol.% gewählt, verschlechtern sich die Versuchsergebnisse. In seinem zeitlichen Verlauf verändert sich der Kr-Peak nur geringfügig. Die Peakhöhe wird jedoch wesentlich kleiner, so daß der N_2-Anteil im Produktgas auf

67 Vol.% steigt. Daneben sinkt der Dekontaminationsfaktor auf Werte unter 100.

7.5.3. Versuche bei teilweise gekühlter Säule

Um die Verfahrensnachteile der Edelgasabtrennung bei Raumtemperatur (große Säulenvolumen, hoher He-Verbrauch, mäßiger Dekontaminationsfaktor und schlechte Kr-Produktreinheit) zu umgehen, bietet es sich an, die Säule während der Beladung zu kühlen. Durch die Kühlung soll der durch die Druckbeladung hervorgerufene unsymmetrische Beladungsverlauf zusätzlich verstärkt werden,um auch bei geringen Edelgaseintrittskonzentrationen ausreichende Kr-Produktreinheiten und Dekontaminationsfaktoren erreichen zu können.

Xenon-Abtrennung

Bei einer Temperatur von -40°C wurde ein Adsorber von 0.1 l Volumen bei Normaldruck beladen. Der Kr-Durchbruch erfolgte nach 2.5 min. Xenon brach bei einer Gasgemischmenge von 32.5 Nl durch.

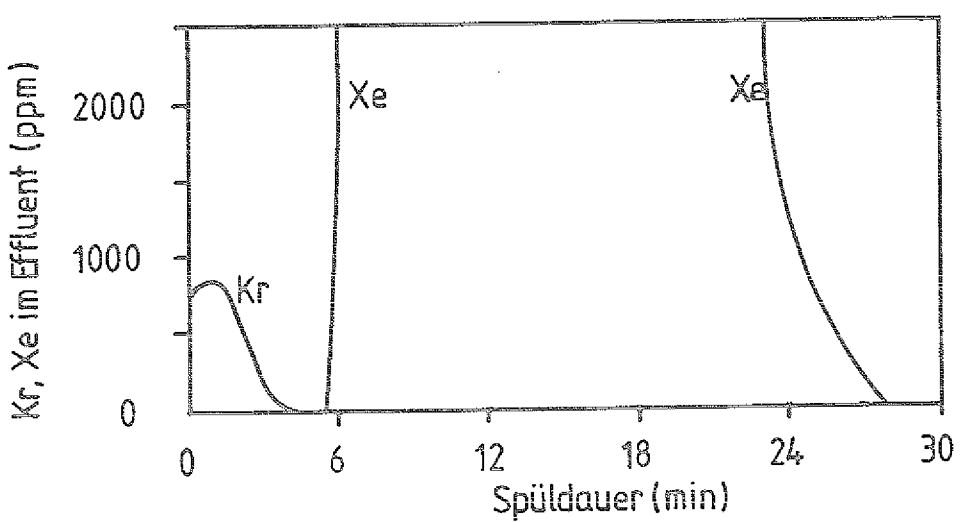


Abb. 42: Xe-Desorption nach Beladen bei -40 °C

Um die Trennung der Edelgase zu erreichen, wurden in einem anschließenden Versuch lediglich 25 Nl Gasgemisch (etwa 75 % der Gasmenge, bei der der Xe-Durchbruch erfolgte) bei sonst gleichen Bedingungen auf die Säule geladen. Zur Desorption der Edelgase wurde die Säule zunächst 3 min bei Beladungstemperatur mit 1 Nl He/min gespült. Dann wurde die Säule bei gleicher Spülgeschwin-

digkeit mit einer Heizrate von 4 °C/min erwärmt.

Versuchsparameter:

Gasgemisch	: N_2 mit 2.14 Vol.% Xe				
Säulenfüllung	: AK.1				
Säulengröße	: V_S	=	0.1	l	(L_S=5dm, D_S=0.16dm)
Beladungstemperatur	: T_b	=	-40	°C	
Beladungsfluß	: $\dot{V}_B$	=	1	Nl/min	
Leerrohrgeschwindigkeit	: v_1	=	49.7	dm/min	
Beladungdruck	: p_b	=	1	bar	(Normaldruck)
Gascharge	: V_B	=	25	Nl	
He-Spülfluß	: $\dot{V}_{He}$	=	1	Nl/min	

Versuchsergebnisse:

spez. Beladung	: b_{Xe}	=	5.35	Nl Xe/l AK.
spez. Gasbeladung	: B	=	250	Nl/l AK.
Gasverhältnis V_{He}/V_B	: v	=	1.2	
Vortrennung	:		10	%

Abb. 42 zeigt den Desorptionsverlauf. Nach 4.5 min ist die Säule Kr-frei. Nach 5 min bricht das Xenon am Säulenausgang durch. Es wird eine vollständige Trennung von Krypton und Xenon erreicht. Bis die Xe-Desorption beendet ist, muß die Säule mit 30 Nl He gespült werden. Das Verhältnis von eingesetzter Heliummenge zu gereinigter Gasgemischmenge ist 1.2. Das zu reinigende Luftvolumen wird auf 90 % reduziert, d.h. die Vortrennung beträgt 10 %.

Kr-Luft-Trennung

Bei ansonsten identischen Bedingungen zu Versuch C (Kap. 7.5.2) wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Kr-Säule beim Beladen auf -62 °C gekühlt wurde. Die Abtrennung mittels der Xe-Vorsäule wurde nicht untersucht, so daß nachfolgend mit Säule 1 die Kr-Säule und mit Säule 2 die Trennsäule bezeichnet ist. Folgender Versuchsablauf wurde gewählt :

(1) Kühlen der Säule 1 auf -62 °C. (Zeit geschätzt). 20 min

(2) Beladen der Säule 1 bei geschlossenem Dreiwegeventil mit 40 Nl Gasgemisch, bis ein Druck von 10 bar erreicht ist. 40 min

(3) Beladen der Säule 1 bei 10 bar, bis 200 Nl Gasgemisch auf die Säule geladen sind. N_2 strömt über Ventil ab. 160 min

(4) Entspannen der Säule 1 in die Atmosphäre. 10 min

(5) Spülen der Säule 1, bis der Kr-Durchbruch erfolgt. 8 min

(6) Spülen der Säule 1 und 2 mit 52 Nl Helium 52 min

(7) Während des Spülens langsame Erhöhung der Säulentemperatur auf +60 °C.

Die Säule wurde mit 200 Nl Gasgemisch beladen (gegenüber den bei Raumtemperatur durchgeführten Versuchen die 8-fache Menge). Nach dem Entspannen auf Normaldruck wurde die Säule langsam erwärmt und gleichzeitig mit 1 Nl He/min gespült. Das abströmende Gas wurde über ein Ventil abgelassen. Im Moment des Kr-Durchbruchs wurde die Trennsäule (Raumtemperatur) zugeschaltet. Bis das gesamte Krypton die Säulen verlassen hatte, wurden insgesamt 60 Nl He-Spülgas eingesetzt. Die Endtemperatur der Kr-Säule betrug 60 °C.

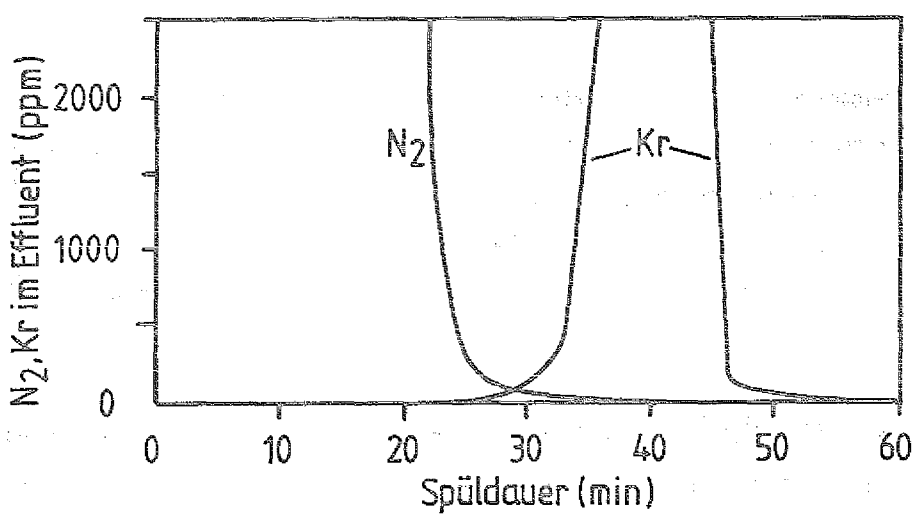


Abb. 43: Desorptionsverlauf nach Druckbeladung bei auf -62 °C gekühlter Säule

Versuchsparameter:

Gasgemisch	: N_2 mit 0.2 Vol.% Kr			
Säulenfüllung	: AK.1			
Säulengröße	: V_{S1}	= 0.628	l	(L_S=5dm, D_S=.4dm)
	: V_{S2}	= 0.8	l	(L_S=40dm, D_S=0.16dm)
Beladungstemperatur	: T_b	= -62	°C	(Säule 1)
Beladungsfluß	: $\dot{V}_G$	= 1	Nl/min	
Leerrohrgeschwindigkeit	: v_1	= 7.95	dm/min	
Beladungsdruck	: p_b	= 10	bar	(Beladungsenddruck)
Gascharge	: V_G	= 200	Nl	
He-Spülfluß	: $\dot{V}_{He}$	= 1	Nl/min	

Versuchsergebnisse:

spez. Beladung	: b_{Kr}	= 0.64	Nl Kr/l AK.	(*1)
spez. Gasbeladung	: B	= 318.5	Nl/l AK.	(*1)
Regenerierungszeit	: t_{reg}	= 90	min	($t_{reg}=t_{ent}+t_{spü}+t_{kün}$)
Zykluszeit	: t_{zyk}	= 180	min	(*2)
mittlerer Gasdurchsatz	: $\dot{V}_{G,D}$	= 2.22	Nl/min	(= 133.3 Nl/h)
Gesamtsäulenvolumen	: V_{Sg}	= 2.256	l	(*3)
spez. Gasdurchsatz	: q	= 0.985	Nl/min*l AK.	(= 59.1 Nl/h*l Ak.)
Kr-Produktreinheit	: y_{Kr}	= 98.6	Vol.%	
Dekontaminationsfaktor	: DF	= 2400		
Gasverhältnis V_{He}/V_G	: v	= 0.3		

(*1) Bezogen auf Säule 1, da nur diese bei der Beladung eingesetzt wird.

(*2) Im Versuch wurde die Säule sehr langsam beladen. Eine Erhöhung der Beladungsgeschwindigkeit, um die Forderung $T_{zyl}=2*T_{reg}>=2*T_{bel}$ zu erfüllen, wird erfahrungsgemäß keinen Einfluß auf die Versuchsergebnisse haben.

(*3) Für den kontinuierlichen Betrieb ist eine zweisträngige Anlage mit einer Trennsäule notwendig.

In Abb. 43 ist der am Ausgang von Säule 2 gemessene Desorptionsverlauf dargestellt. Nach 24 minütigem Spülen bricht Krypton durch. Zu diesem Zeitpunkt ist der N_2-Anteil bereits sehr gering. Durch den Aufwand der Säulenkühlung wird eine sehr gute Trennung von Stickstoff und Krypton erreicht. Der N_2-Anteil im Produktgas

beträgt lediglich 1.4 Vol.%. Das Verhältnis von eingesetzter He-Menge zu gereinigtem Gasgemisch sinkt durch die Kühlung auf 0.3 . Der Dekontaminationsfaktor steigt auf 2400.

7.6. Edelgasabtrennung bei druckloser Säule und tiefen Temperaturen

Wird die Aktivkohle auf sehr tiefe Temperaturen von z.B. -180 °C abgekühlt, so steigt ihre Adsorptionskapazität für Krypton auf das 1000-fache gegenüber Raumtemperatur an (siehe Kap. 5.3.). Dadurch kann die für ein technisches Trennverfahren wesentliche Forderung nach einer hohen Beladung des Adsorbers sehr gut erfüllt werden. Die Anwendung von Druck bei der Beladung erübrigt sich.
Neben dem drucklosen Anlagenbetrieb und dem wegen der hohen Adsorptionskapazität geringen Säulenvolumen ergibt sich als weiterer Vorteil, daß der Spülgasverbrauch wesentlich reduziert wird. Als bedeutendster Vorteil erscheint jedoch, daß die Gastrennung, d.h. Produktreinheit und Dekontaminationsfaktor, erheblich gesteigert werden kann und auch dann noch ausreichend hoch ist, wenn die Edelgaskonzentrationen im Abgas extrem klein sind.
Wie auch bei den anderen Verfahrensvarianten muß der Adsorber bei der Regeneration erwärmt werden. Dabei sollte die Aktivkohle auf ca. 120 °C temperiert werden, da ansonsten das Xenon nur durch sehr langes Pumpen bei niedrigen Drücken oder hohen Einsatz von Spülgas von der Säule desorbiert werden kann. Bei einer Beladungstemperatur von -160 °C ergibt sich deshalb eine Temperaturdifferenz von 280 °C, die durch Kühlen bzw. Heizen während eines Reinigungszyklusses überbrückt werden muß. Mit kleinen Säulenvolumen sollte dies möglich sein.

7.6.1. Versuchsaufbau und -durchführung

Die Abb. 44 zeigt das Fließbild des Aufbaus, mit dem die Versuche zur Tieftemperaturadsorption durchgeführt wurden.
Die Säule wurde in zwei gleich große Teilbereiche von je einem halben Liter Aktivkohle unterteilt. Eine Säule hatte eine Länge von 52 cm bei einen Durchmesser von 3.5 cm. Die Säulenkörper bestanden aus doppelwandigem Kupferrohr, durch dessen Ringspalt

die Säulen im Gleichstrom mit LN_2 gekühlt werden konnten. Zum Erwärmen der Adsorber wurden elektrische Mantelheizungen vorgesehen.

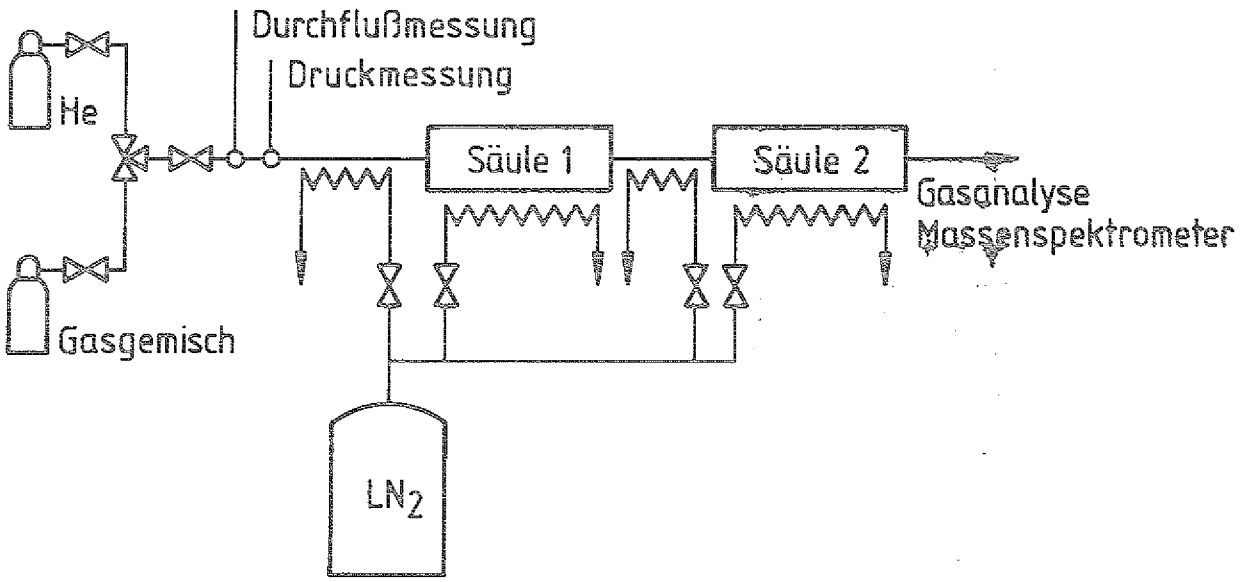


Abb. 44: Versuchsaufbau für die chromatographische Edelgasabtrennung bei druckloser Säule und tiefen Temperaturen

über ein Dreiwegeventil konnte wahlweise das Gasgemisch oder He-Spülgas auf die Säulen geleitet werden. Die gewünschte Abgaszusammensetzung und die Durchflüsse wurden in einer Gasmischstation eingestellt.

Um bei der Beladung die Säulentemperatur möglichst konstant zu halten, wurden den Säulen Gegenstromwärmetauscher vorgeschaltet, in denen das einströmende Gas auf die jeweilige Aktivkohlentemperatur abgekühlt wurde. Die Wärmetauscher bestanden aus zwei konzentrischen Rohren. Durch den Ringspalt wurde das Kühlmedium LN_2 und durch das Zentralrohr das Gasgemisch geleitet. Besonders wichtig war die Dimensionierung des Vorkühlers von Säule 1, in dem der Hauptteil der Kühlleistung, nämlich die Abkühlung des Gasgemischs von Raumtemperatur auf ca. -130 °C, erbracht werden mußte. Dazu wurde ein Vorkühler mit Vakuumisolierung und einer

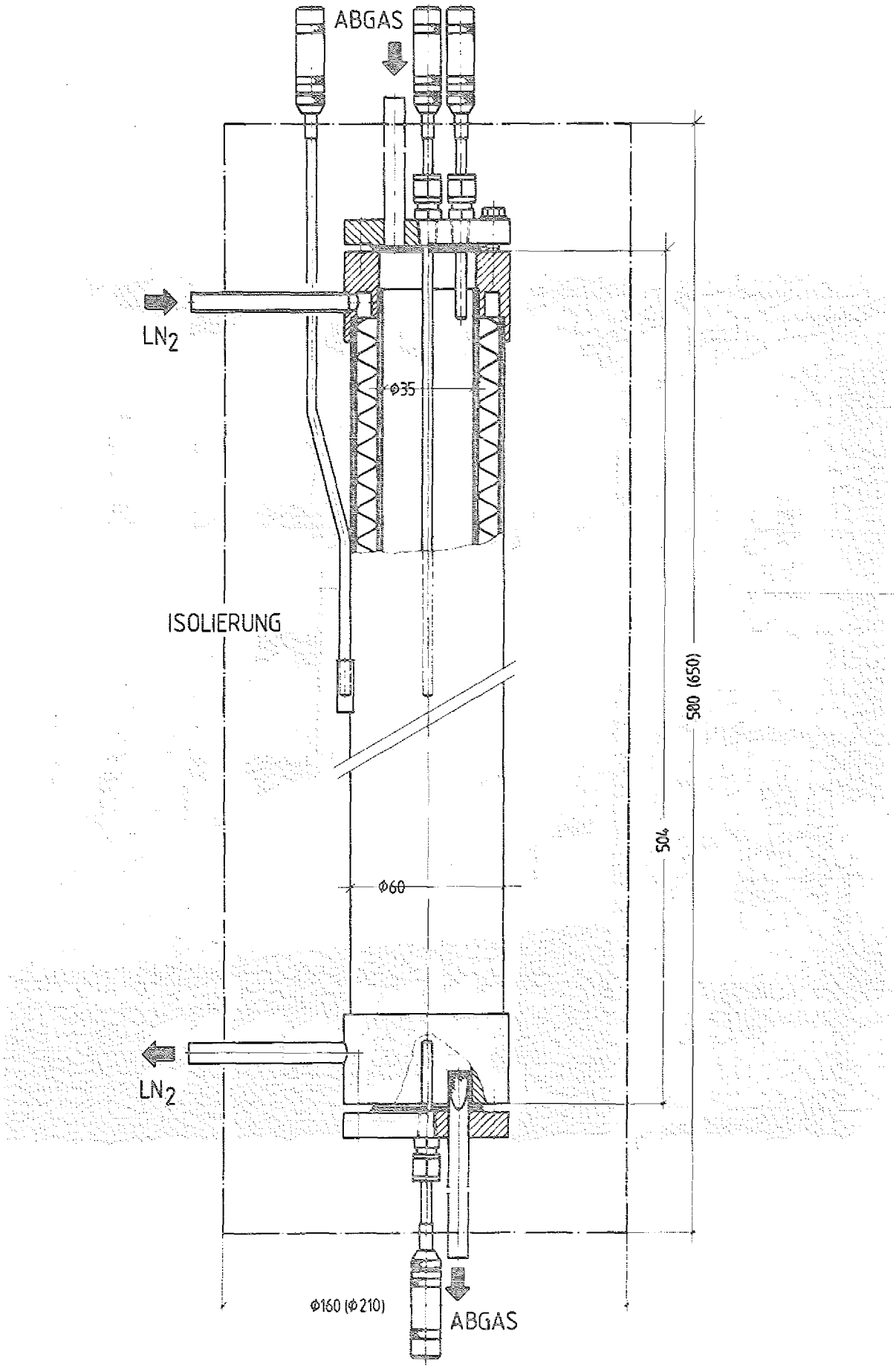


Abb. 45: Schematische Darstellung der Adsorptionssäule (ohne Mantelheizung) mit Hauptabmessungen und Pt-100-Temperaturmeßstellen

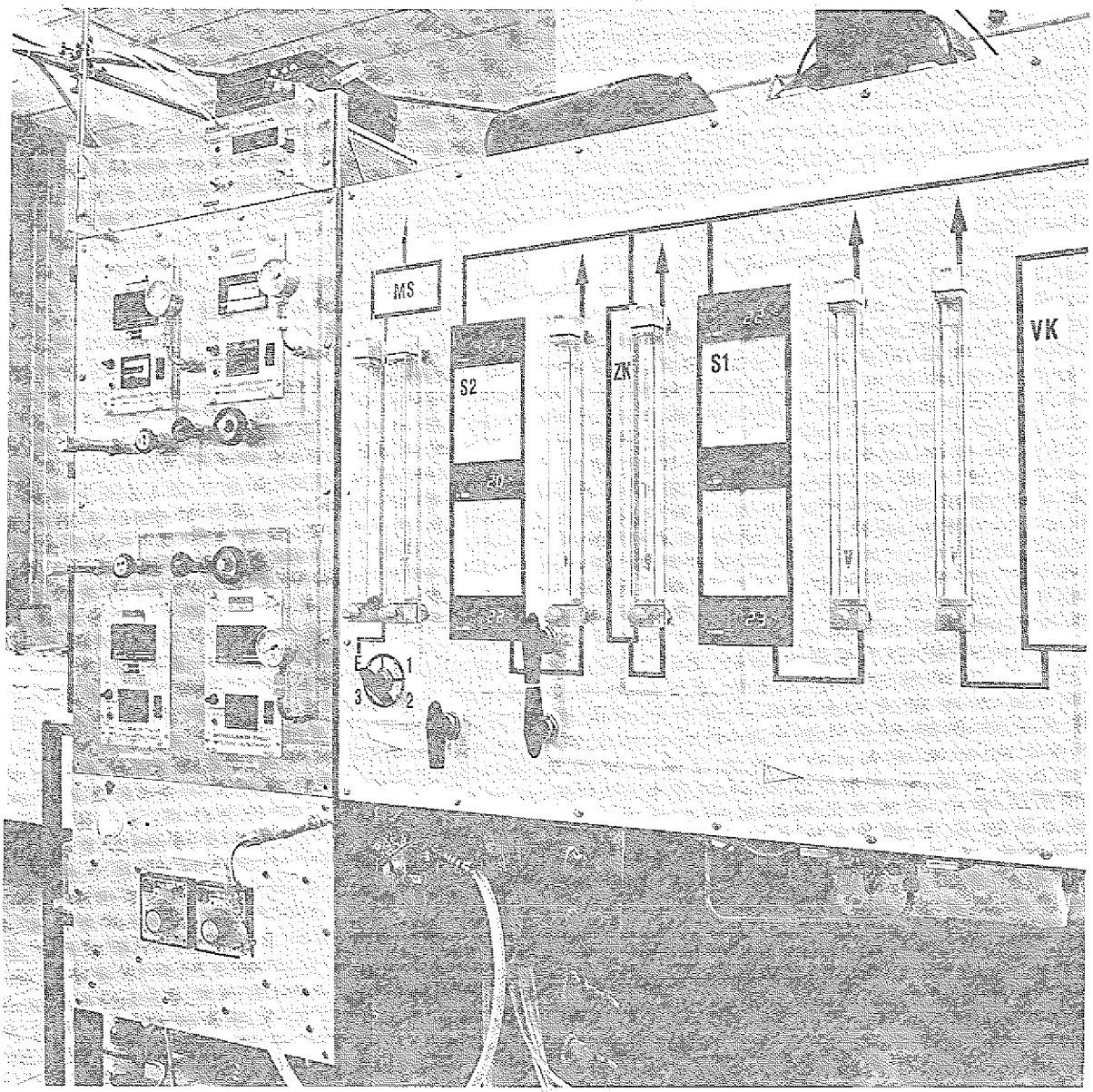


Abb. 46: Vorderansicht der Laboranlage

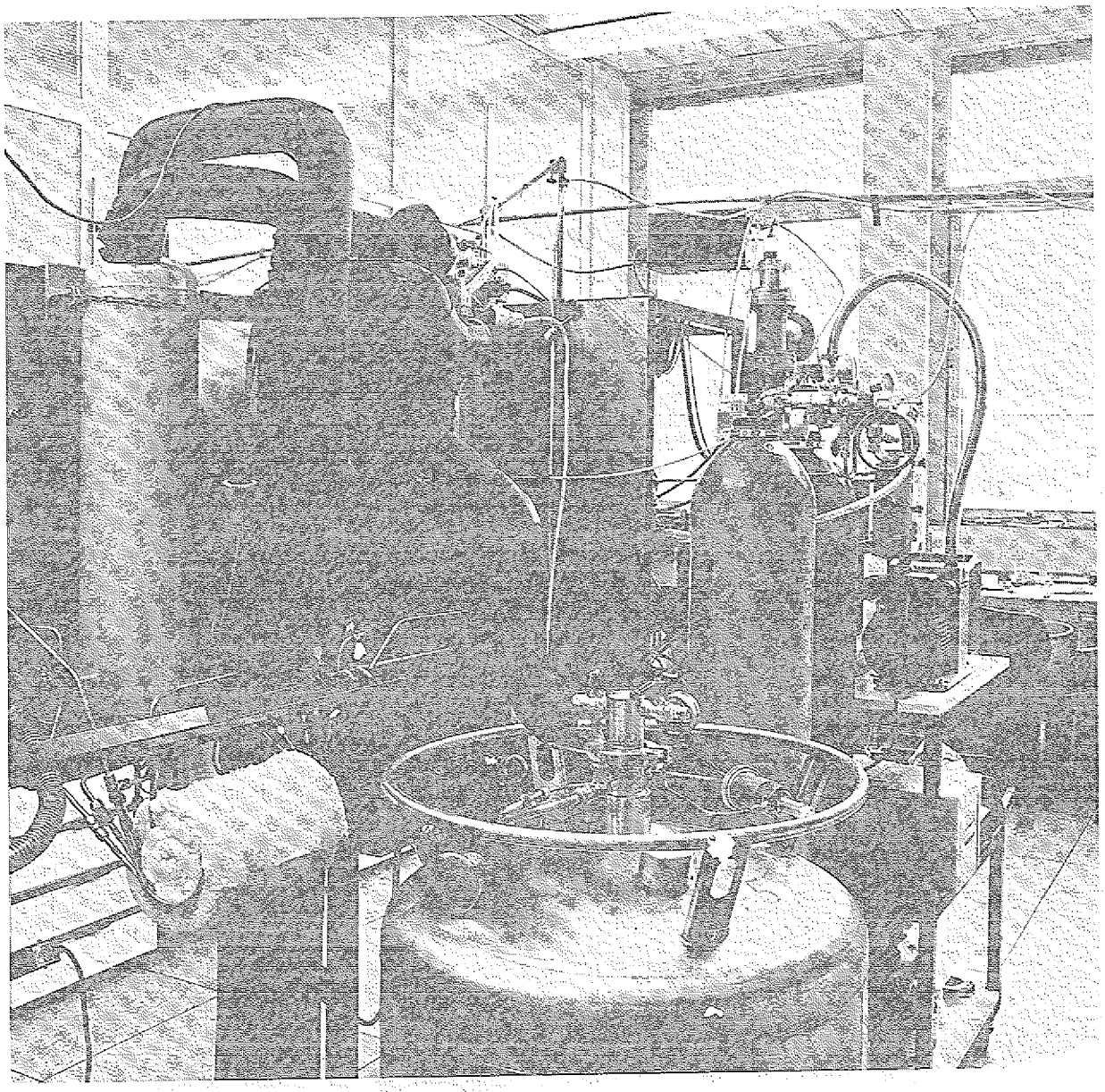


Abb. 47: Rückansicht der Laboranlage

Wärmeaustauschfläche von 0.286 m^2 eingesetzt.
Die Versorgung von Säulen und Vorkühlern mit flüssigem Stickstoff erfolgte zentral über eine LN_2-Kanne, deren Vordruck 1 bar Überdruck betrug. Die verschiedenen Durchflüsse konnten getrennt gemessen und geregelt werden.
Die Gaszusammensetzung wurde mit dem Quadrupol-Massenspektrometer gemessen. Meßstellen wurden am Eingang der ersten Säule, zwischen den Säulen und am Ausgang der zweiten Säule vorgesehen.
Abb. 46 zeigt die Vorderansicht des Versuchaufbaus mit Gasmischstation und Bedienungsfront. Die Abb. 47 gibt die rückwärtige Ansicht mit den beiden isolierten Säulen, den Kühlern, der LN_2-Versorgung und dem Quadrupol-Analysator wieder.

7.6.2. Versuchsergebnisse

Abb. 48 zeigt das Betriebsdiagramm für die Trennung von 2 Nm^3 Gasgemisch bei tiefen Temperaturen. Es sind die Temperatur der beiden Adsorptionssäulen und die Gaszusammensetzung im abströmenden Gas während eines Trennzyklus aufgetragen. Es wurde ein Gasgemisch aus synthetischer Luft mit 0.1 Vol.% Xenon und 0.01 Vol.% Kr eingesetzt.
Es erwies sich als vorteilhaft, die Adsorber bereits beim Abkühlen mit Luft zu beaufschlagen, um so die Wärme, die bei der Adsorption der Luftkomponenten frei wird, bereits vor dem Beladen abzuführen. Dadurch kann ein starker Anstieg der Adsorbertemperaturen bei Beladungsbeginn, der erst mit der Zeit wieder ausgeglichen wird, vermieden werden.
Die Adsorber wurden vor der Beladung auf -130 bzw. -160 °C abgekühlt (zur Wahl der Beladungstemperaturen siehe Kap. 7.6.3). Die Beladung erfolgte in der Regel mit 1 Nm^3 Abgas/h. N_2, O_2 und Ar brachen bald nach Beladungsbeginn am Säulenausgang durch. Nach 2 Stunden, entsprechend einer Gasgemischmenge von 2 Nm^3, wurde der Beladungsvorgang beendet. In den Säulen waren dann folgende Gasmengen adsorbiert:

	0.2 Nl	Krypton	(0.26 Vol.%)
	2 Nl	Xenon	(2.6 Vol.%)
ca.	75 Nl	Luft	(97.14 Vol.%)

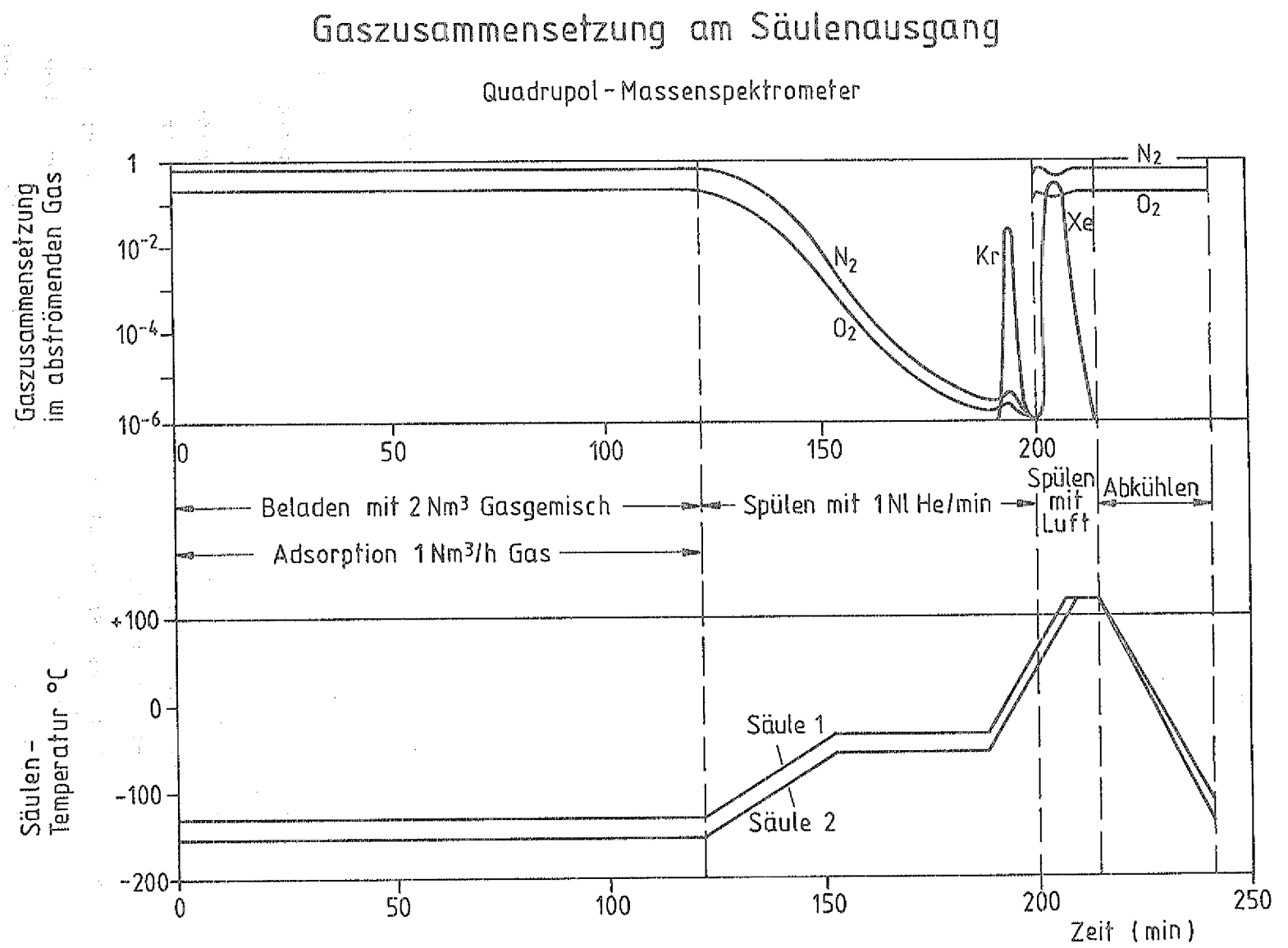


Abb. 48: Betriebsdiagramm für die chromatographische Edelgasabtrennung bei tiefgekühlter Säule

Dies bedeutet, daß wesentliche Trennarbeit bereits während der Beladung geleistet wird. Die Gleichgewichtsadsorptionskapazität für N_2, O_2 und Argon ist bereits nach 4.5 min erreicht. Anschließend strömt die Luft gereinigt ab, während die Edelgase weiter adsorbiert werden und bei Beladungsende im auf der Säule adsorbierten Gasgemisch um den Faktor 26 angereichert sind.
Nach dem Beladen werden die Säulen zur Regenerierung in der Regel mit 1 Nl He/min gespült und mit einer Heizrate von 3.3 °C/min in 30 min auf -30 bzw. -60 °C erwärmt. Bei Erreichen dieser Temperatur wird die Heizung ausgeschaltet. Durch Wärmeeinstrahlung steigen die Säulentemperaturen jedoch geringfügig mit 0.23 °C/min weiter an.
Nach einer Regenerationszeit von 66 min liegt der Stickstoffanteil im abströmenden Gas unter 100 ppm. Der O_2-Anteil liegt weit unter diesem Wert. Zu diesem Zeitpunkt wird die Säulenheizung erneut eingeschaltet, und die Adsorber werden mit einer mittleren Heizrate von 6.3 °C/min erwärmt. Daraufhin bricht nach t_{reg} = 70 min das Krypton durch. Die Kryptonkonzentration im Helium steigt sehr schnell an und erreicht Werte im Prozentbereich. Die durchschnittliche Konzentration des Kr-Peaks beträgt ca. 2 Vol.%. Nach insgesant 10 Minuten ist das Krypton vollständig desorbiert. Um den He-Verbrauch gering zu halten, wird nun von Helium- auf Luftspülung umgeschaltet. Es kann alternativ jedoch auch weiter mit Helium gespült werden, falls reines Xenon gewonnen werden soll (siehe Kap. 7.6.3.).
Damit die Xe-Desorption nicht zu lange dauert, werden die Säulen bis zu einer Endtemperatur von + 120 °C aufgeheizt. Aufgrund dieser starken Temperaturerhöhung bricht bald nach dem Krypton, aber deutlich davon getrennt, das Xenon durch. Dabei steigt der Xe-Anteil im abströmenden Helium bis auf ca. 40 Vol.% an. Xenon ist nach 12 min (Gesamtregenerationszeit = 93 min) vollständig desorbiert. Die mittlere Xe-Konzentration während des Xe-Peaks liegt bei etwa 16 Vol.%.
Nach Abschluß der Regeneration werden die Adsorber wieder auf ihre Beladungstemperatur abgekült, um anschließend erneut beladen werden zu können. Bei einem kontinuierlichen Betrieb mit zwei Säulensträngen stehen dazu 27 min (t_{reg} <= t_{bel} = 120 min) zur Verfügung. Mit der Versuchsanlage konnte diese Abkühlzeit erreicht werden.

Bei der aufgezeigten Betriebsweise beträgt der spezifische Durchsatz 500 Nl Abgas pro Stunde und Liter Aktivkohle. Für den Dekontaminationsfaktor und die Kr-Produktreinheit werden trotz der geringen Kr-Eingangskonzentration Werte von 2300 bzw. >= 98 Vol.% erreicht. Der Heliumverbrauch ist bei einem Gasverhältnis V_{He}/V_G = 0.04 extrem gering. Wiederholungsversuche haben gezeigt, daß diese Ergebnisse problemlos reproduzierbar sind.

Versuchsparameter:

Gasgemisch	: Synth. Luft mit 0.1 Vol.% Xe und 0.01 Vol.% Kr				
Säulenfüllung	: AK.1				
Säulengröße	: V_{S1}	=	0.5	l	(L_S=5.2dm, D_S=0.35dm)
	V_{S2}	=	0.5	l	(L_S=5.2dm, D_S=0.35dm)
Beladungstemperatur	: T_{b1}	=	-130	°C	
	T_{b2}	=	-160	°C	
Beladungsfluß	: $\dot{V}_G$	=	16.6	Nl/min	(1 Nm³/h)
Leerrohrgeschwindigkeit	: v_1	=	172.5	dm/min	(0.287 m/s)
Beladungsdruck	: p_b	=	1	bar	(Normaldruck)
Gascharge	: V_G	=	2000	Nl	
He-Spülfluß	: $\dot{V}_{He}$	=	1	Nl/min	

Versuchsergebnisse:

spez.Beladung	: b_{Kr}	=	0.2	Nl Kr/l Ak.	
	b_{Xe}	=	2	Nl Xe/l Ak.	
spez.Gasbeladung	: B	=	2000	Nl/l Ak.	
Regenerierungszeit	: t_{reg}	=	120	min	($t_{reg}=t_{spü}+t_{kah}$)
Zykluszeit	: t_{zyk}	=	240	min	
mittlerer Gasdurchsatz	: $\dot{V}_{G,D}$	=	16.7	Nl/min	(= 1000 Nl/h)
Gesamtsäulenvolumen	: V_{SG}	=	2	l	(*1)
spez. Gasdurchsatz	: q	=	8.33	Nl/min*l Ak.	(= 500 Nl/h*l Ak.)
Kr-Produktreinheit	: y_{Kr}	>=	98	Vol.%	
Dekontaminationsfaktor	: DF	=	2300		
Gasverhältnis V_{He}/V_G	: v	=	0.04		(*2)

(*1) Zweisträngige Anlage für kontinuierlichen Betrieb

(*2) Heliumspülung bis Krypton vollständig desorbiert ist. Dann Spülen mit Luft.

7.6.3. Untersuchungen zu Verfahrensparametern und -varianten

In Versuchsreihen wurde für die adsorptive Edelgasabtrennung bei tiefen Temperaturen der Einfluß wesentlicher Verfahrensparameter ermittelt. Daneben wurden mögliche Verfahrensvarianten untersucht.

Beladungstemperatur

Da die Adsorptionskapazität von Aktivkohle mit fallender Temperatur sehr ansteigt, wurde angestrebt, den Adsorber bei der Beladung so tief wie möglich zu kühlen.
Die tiefste noch mögliche Temperatur wird durch das Xenon, das den höchsten Siede- bzw. Sublimationspunkt aller Gaskomponenten besitzt, bestimmt (siehe Abb. 5 und Tab.6). Bei zu tiefen Temperaturen würde Xenon ausfrieren und könnte die Apparatur verstopfen. Um dies zu verhindern, d.h. um einen ausreichend großen Abstand zum Sublimationspunkt zu haben, wurde die Säulentemperatur zu -130 °C gewählt. Bei diesen Temperaturen beträgt die Differenz zum Sublimationspunkt rund 40 °C, so daß auch unter Berücksichtigung ungünstiger Einflüsse (höherer Xe-Partialdruck, Xe-Akkumulation an der Aktivkohle) ein Ausfrieren von Xenon ausgeschlossen werden kann.
Im Experiment waren während der Beladung bei -130 °C keine Anzeichen von ausfrierendem Xenon festzustellen. Auch dann, wenn die Temperatur für einige Minuten um -150 °C betrug, traten keine Störungen auf.
Um die mit tieferen Temperaturen weiter ansteigende Adsorptionskapazität ausnützen zu können, wurde die Säule in zwei Bereiche unterteilt, und der zweite Teil, in dem sich während der Beladung kein Xenon befindet, wurde tiefer gekühlt. Dabei zeigte sich jedoch, daß der Luftsauerstoff im Auflöserabgas ein zweiter beschränkender Faktor ist.
Bei Temperaturen in der Nähe der Temperatur von flüssigem Stickstoff (< -180°C) wurde festgestellt, daß das Krypton während der Beladung nicht ausreichend zurückgehalten wird. Anstatt wie bei Temperaturen zwischen - 150 °C und -170 °C vollständig zu adsorbieren, brach es bereits bei der Beladung durch. Da dieses Pro-

blem bei sauerstoffreiem Gasgemisch nicht auftrat, ist anzunehmen, daß der Sauerstoff bei diesen Temperaturen bereits in den Poren der Aktivkohle kondensiert und so ihre Adsorptionskapazität wesentlich herabsetzt.
Die Beladungstemperatur für die zweite Säule wurde deshalb zu -160 °C gewählt. Daraufhin traten auch dann keine Störungen mehr auf, wenn diese Temperatur kurzfristig um 15 bis 20 °C unterschritten wurde.

Beladegeschwindigkeit

Die Verdoppelung der Beladegeschwindigkeit von 1 Nm^3/h auf 2 Nm^3/h (v_1 = 345 dm/min) bewirkte eine geringfügig schlechtere Trennung. Die Ursache lag in dem bei diesen Versuchen unterdimensionierten Vorkühler, in dem das Abgas nur unzureichend abgekühlt wurde. Dies führte dazu, daß vor allem in der ersten Säule die Soll-Aktivkohlentemperatur während der Beladung überschritten wurde.
Dieser Umstand wurde durch den Einbau eines größeren Vorkühlers berücksichtigt. Die Versuche mit doppelter Beladegeschwindigkeit wurden nicht wiederholt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß eine Erhöhung der Beladegeschwindigkeit, unter der Vorraussetzung einer ausreichenden Vorkühlung, keinen negativen Einfluß auf die Trennleistung haben wird.

Edelgaseingangskonzentration

- Höhe der Konzentration

Eine Verdoppelung der Edelgaseingangskonzentrationen ergab keinerlei Einfluß auf die Trennleistung. Eine Verzehnfachung wurde mit dem Regenerationsverlauf nach Abb. 48 nicht untersucht. Ähnliche Versuche lassen jedoch erkennen, daß bei einer 10-fachen Konzentrationserhöhung vornehmlich die Trennung von Xenon und Krypton schlechter wird und sich deshalb die pro Trennzyklus zu reinigende Abgasmenge verringert.
Die Eignung des Verfahrens für extrem geringe Edelgaskonzentra-

tionen wurde in einem weiteren Versuch nachgewiesen, in dem die Adsorber mit reiner Luft (2 Nm^3, Kr-Anteil = 1 ppm , Xe-Anteil = 0.08 ppm) beladen wurden. Bei der anschließenden Säulenregeneration erreichte der Kr-Peak eine mittlere Konzentration von 236 ppm (max.: 486 ppm). Die abgetrennte Kr-Menge war 0.002 Nl; d.h. es wurde das gesamte Krypton gewonnen. Die Kr-Produktreinheit war größer als 90 %. Die mittlere Konzentration des Xe-Peaks betrug ca. 30 ppm (max.: 118 ppm).

- Konzentrationsschwankungen

Wechselnde Edelgaseingangskonzentrationen zeigten keinen Einfluß auf die Gastrennung. In einem Versuch wurde die Freisetzung von Krypton und Xenon beim Schneiden und Auflösen der Brennelemente durch wechselnde Zudosierung der Edelgase in den Beladestrom simuliert. Abb. 3 zeigt diesen Vorgang. Die mittlere Konzentration wurde dabei wieder zu 0.1 Vol.% Xenon und 0.01 Vol.% Krypton gewählt.

Temperaturverlauf bei der Regeneration

Neben der Beladungstemperatur ist der Temperaturverlauf während der Regeneration die wichtigste Einflußgröße auf die Trennung. Um He-Spülgas einzusparen, ist der Verlauf so zu wählen, daß die Gaskomponenten möglichst schnell hintereinander, aber deutlich voneinander getrennt, die Säule verlassen. Das in Abb. 48 dargestellte Betriebsdiagramm kann nach den durchgeführten Versuchen als optimal angesehen werden.
Dieses Betriebsdiagramm ist dadurch gekennzeichnet, daß die Säulen im Anschluß an die Beladung mit einer Heizrate von 3.3 °C/min von -130 °C bzw. -160 °C auf Haltetemperaturen von -30 °C bzw. -60 °C erwärmt wurden. Die Temperaturen stiegen anschließend durch Isolationsverluste weiter geringfügig an. Nachdem der Stickstoffanteil im abströmenden Gas deutlich unterhalb von 100 ppm lag, wurden die Säulen schnell mit 6.3 °C/min aufgeheizt. Daraufhin brach zunächst der Kr-Peak und anschließend der Xe-Peak durch. Die Endtemperatur der Adsorber betrug 120 °C.
Bei Versuchen mit langsameren Aufheizraten bzw. tieferen Halte-

temperaturen wurde die Trennung der Gaskomponenten noch verbessert. Dadurch wurde jedoch gleichzeitig die Regenerationszeit verlängert, und der He-Verbrauch erhöhte sich. Bei schnellerem Aufheizen wurde die Gastrennung ungenügend.

He-Spülgeschwindigkeit

Die Spülgeschwindigkeit muß so gewählt werden, daß bei ausreichender Gastrennung die Regenerationszeit und der Spülgasverbrauch möglichst geringe Werte annehmen. Der optimale Spülgasstrom hängt vom Temperaturverlauf während der Desorptionsphase ab. Wird die Aktivkohle schneller regeneriert, so sollte auch ein etwas höherer He-Strom gewählt werden. Die Spülgeschwindigkeit von 1 Nl He/min (v_1 = 10.4 dm/min) kann bei einem Betrieb nach Abb. 48 als nahezu optimal angesehen werden.
Bei Versuchen mit einer Spülgeschwindigkeit von 0.61 Nl He/min verschlechterte sich die Trennung geringfügig. Charakteristisch war das langsamere Absinken der N_2-Konzentration im abströmenden Gas und die starke Verbreiterung des Kr-Peaks. Während sich der He-Verbrauch um 17 % reduzierte, erhöhte sich die Regenerationszeit um 62 %.
Bei einer Verdoppelung der Spülgeschwindigkeit auf 2 Nl He/min blieb die Trennung gleich. Hier konnte die Regenerationszeit um 16 % verringert werden. Jedoch wurde bis zur vollständigen Kr-Desorption ein um 68 % höherer He-Verbrauch gemessen.

Xe-Ausfrierversuche

Um das nötige Säulenvolumen weiter zu verringern, wurden Versuche durchgeführt, bei denen das Xenon ausgefroren wurde. Die Versuche brachten keinen Erfolg. In einem den Säulen vorgeschalteten und mit LN_2 gekühlten Behälter wurde das Xenon während der Beladung ausgefroren. Anschließend wurde der Behälter bei der Regeneration langsam erwärmt.
Dabei zeigte sich, daß das Xenon bei der Beladung zwar sehr stark zurückgehalten wird, die Trennung von Krypton und Xenon wurde

jedoch wesentlich schlechter. Obschon keine Detailuntersuchungen durchgeführt wurden, erscheint es so, daß im ausfrierenden Xenon große Mengen von Krypton gebunden werden, die bei der Regeneration vom desublimierenden Xenon erst mit so starker Verzögerung freigesetzt werden, daß die Edelgase anschließend beim Wandern durch die Trennsäule nicht mehr ausreichend getrennt werden können.
Im Versuch traten zudem ständig Probleme durch Verstopfungen im Ausfrierbehälter auf; ein Umstand, der wahrscheinlich durch eine geeignet konstruierte Gefrierfalle vermieden werden könnte.

Trennung von CO_2 und Xenon

Das in der Luft mit etwa 0.03 Vol.% enthaltene CO_2 beeiflußt das Verfahren nur dann, wenn Xenon gewonnen werden soll. CO_2 zeigt an Aktivkohle ein ähliches Verhalten wie Xenon und bricht bei der Prozeßführung nach Abb. 48 nur wenige Sekunden vor dem Xenon durch, so daß CO_2- und Xe-Peak vermischt werden. Das He-Trägergas abgerechnet, betragen die mittleren Volumenanteile im abströmenden Gas 60 Vol.% CO_2 und 40 Vol.% Xe.
Das Xenon kann jedoch mit hoher Reinheit gewonnen werden, falls die Regeneration langsamer durchgeführt wird, d.h. wenn bei gleichem Spülgasstrom langsamer geheizt wird. Das entsprechende Betriebsdiagramm zeigt Abb. 49.
Die Regeneration der Säulen wird bis zum Kr-Durchbruch gegenüber Abb. 47 unverändert durchgeführt. Dann werden die Säulen jedoch nicht in einem Schritt bis auf + 120 °C geheizt, sondern nur auf eine zweite Haltetemperatur von - 5 °C erwärmt. Der Kr-Peak verbreitert sich hierdurch zwar, das Versuchsergebnis bleibt aber bezüglich der Kr-Abtrennung unverändert. Nach einer Regenerationszeit von 105 min wird die mittlerweile durch Isolationsverluste auf + 5 °C gestiegene Adsorbertemperatur mit 2.3 °C/min erhöht. Nach t_{reg} = 112 min bricht das CO_2 durch.
Wenn nach weiteren 18 min das Xenon durchbricht, ist das CO_2 bereits nahezu vollständig desorbiert. Die Heizrate wird nun auf 6.3 °C/min erhöht, bis die Adsorbertemperaturen den Endwert von + 120 °C erreicht haben. Nach t_{reg} = 141 min ist die Säule Xe-frei und kann zum erneuten Beladen abgekühlt werden.

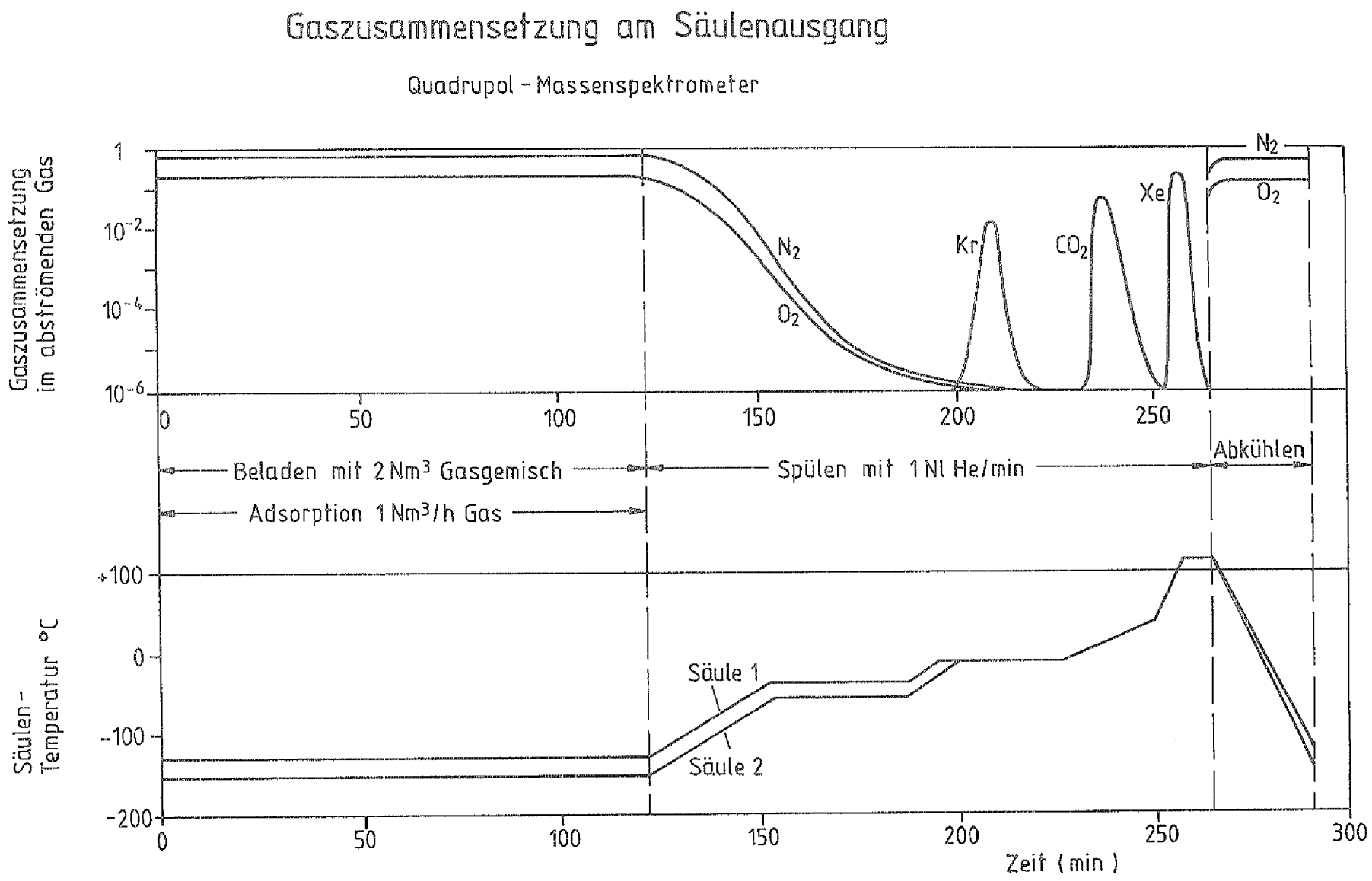


Abb. 49: Betriebsdiagramm für die chromatographische Kr-Abtrennung mit Xe-Gewinnung

Durch die langsamere Regeneration sinkt der spezifische Durchsatz von 500 auf 357 Nl Abgas pro Stunde und Liter Aktivkohle. Der Heliumverbrauch steigt an. Das Gasverhältnis V_{He}/V_G = 0.07 ist jedoch immer noch sehr niedrig. Kr-Dekontaminationsfaktor und Reinheit verändern sich nicht. Die Xe-Produktreinheit konnte nur ungefähr bestimmt werden, da die CO_2-Messung in diesem Fall nur qualitativ durchgeführt wurde. Für obigen Versuch wurde sie zu 98 Vol.% abgeschätzt. Werte über 96 Vol.% können sicher angenommen werden.

Versuchsparameter:

Gasgemisch	: Preßluft mit 0.1 Vol.% Xe und 0.01 Vol.% Kr			
Versuchsergebnisse:				
Regenerierungszeit	: t_{reg} =	168	min	($t_{reg}=t_{spü}+t_{kon}$)
Zykluszeit	: t_{zyk} =	336	min	
mittlerer Gasdurchsatz	: $\dot{V}_{G,D}$ =	11.9	Nl/min	(= 714 Nl/h)
spez. Gasdurchsatz	: q =	5.95	Nl/min*l Ak.	(= 357 Nl/h*l Ak.)
Xe-Produktreinheit	: y_{Xe} >	96	Vol.%	
Gasverhältnis V_{He}/V_G	: v =	0.07		(He-Spülung bis Xe desorbiert ist)

Alle anderen Versuchsparameter und -ergebnisse entsprechend Kap. 7.4.2..

Der Einfluß des mit ca. 0.1 Vol.% im Auflöserabgas enthaltenen Lachgases (N_2O) wurde experimentell nicht untersucht, da das Verhalten von N_2O und CO_2 an Aktivkohle, wie Versuche in einem Gaschromatographen zeigten, nahezu identisch ist.

8. ZUSAMMENSTELLUNG UND VERGLEICH DER VERFAHRENSVARIANTEN

Wie die Versuche zeigen, bieten sich zur adsorptiven Abtrennung von Kr-85 aus dem Auflöserabgas mehrere Alternativen an. Nachfolgend sind sinnvolle Verfahrensvarianten zusammengestellt und durch Fließbilder näher beschrieben.
Eine Übersicht gibt Tab. 12. Die in der Tabelle und in den Fließbildern angegebenen Kennwerte wurden aus den in den Experimenten gewonnenen Ergebnissen auf einen Großanlagendurchsatz von 100 Nm^3/h hochgerechnet. Einflüsse, die durch die veränderten Randbedingungen (z.B. andere Abkühl- und Heizzeiten) einer solchen Anlage entstehen können, sind nicht berücksichtigt.

1. Verfahrensvariante: T_b = RT, p_b = 1 bar (nach Kap.6.)

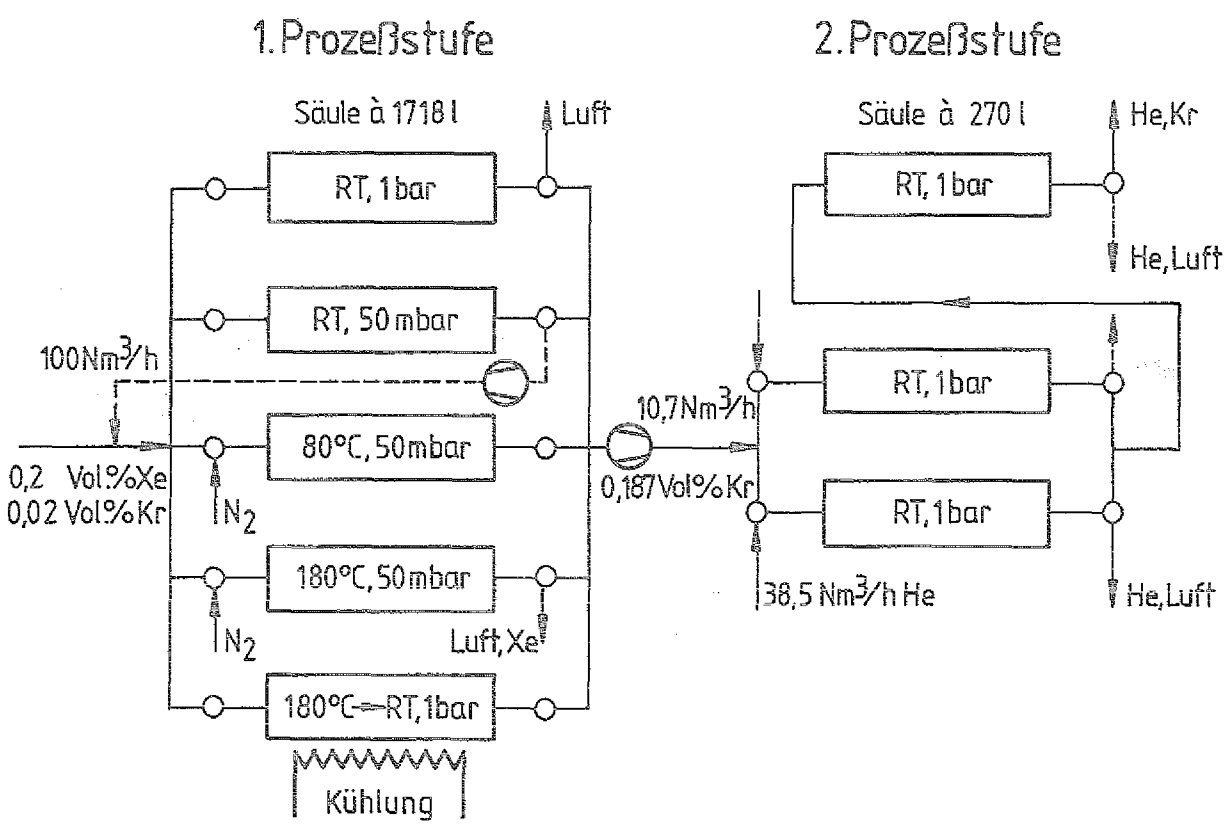


Abb. 50: Fließbild für Verfahrensvariante 1

Für den Fall, daß die Adsorptionskolonnen drucklos und bei Raumtemperatur beladen werden sollen, ist ein zweistufiges Verfahren notwendig.
Bei diesem Verfahren wird zunächst eine adsorptive Xe-Vorabtrennung und Kr-Anreicherung durchgeführt. Anschließend wird das verbleibende Kr/N_2-Gemisch chromatographisch getrennt. Es sind große Adsorbervolumen und He-Trägergasflüsse notwendig. Dekontaminationsfaktor und Trennleistung dieser Variante sind ausreichend.
Aus dem Fließbild ist zu erkennen, daß der Anlagenaufbau aufwendig wäre. Entsprechend ist ein hoher Schalt- und Regelaufwand beim Beladen und Vakuumdesorbieren der Adsorber zu erwarten.

2. Verfahrensvariante: T = RT, p_b = 10 bar (nach Kap.7.5.2)

Diese Variante zeichnet sich dadurch aus, daß die Adsorber, mit Ausnahme der relativ kleinen Vorsäule zur Xe-Abtrennung, konstant bei Raumtemperatur betrieben werden. Trotz Druckbeladung sind mit diesem Verfahren jedoch nur bei hohen Edelgaseingangskonzentrationen ausreichende Werte für Dekontaminationsfaktor und Kr-Produktreinheit zu erreichen. Der He-Verbrauch ist sehr hoch.

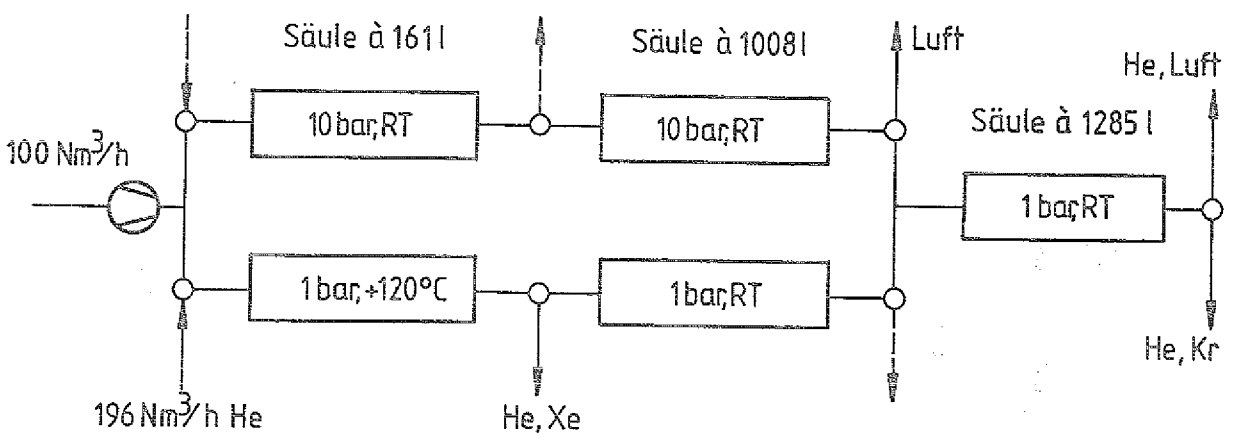


Abb. 51: Fließbild für Verfahrensvariante 2

Das Fließbild in Abb. 51 zeigt die Säulenkonstellation für ein kontinuierlich arbeitendes System. Wird entsprechend Kap. 7.5.2. Versuch C verfahren, wird lediglich eine Trennsäule benötigt, da

der Beladungsvorgang allein über die ersten beiden Säulen abläuft. Die Trennsäule kann abwechselnd die Trennung der dort adsorbierten Gase übernehmen.

3. Verfahrensvariante: T_b = -62 °C, p_b = 10 bar (nach Kap.7.5.3.)

Bei der dritten Variante sind relativ kleine Säulenvolumen und ein geringer He-Strom notwendig. Trennleistung und Dekontaminationsfaktor sind auch bei geringen Edelgaseintrittskonzentrationen ausreichend. Die deutliche Ergebnisverbesserung gegenüber Variante 2 wird durch die Senkung der Beladungstemperatur auf -62 °C erreicht.

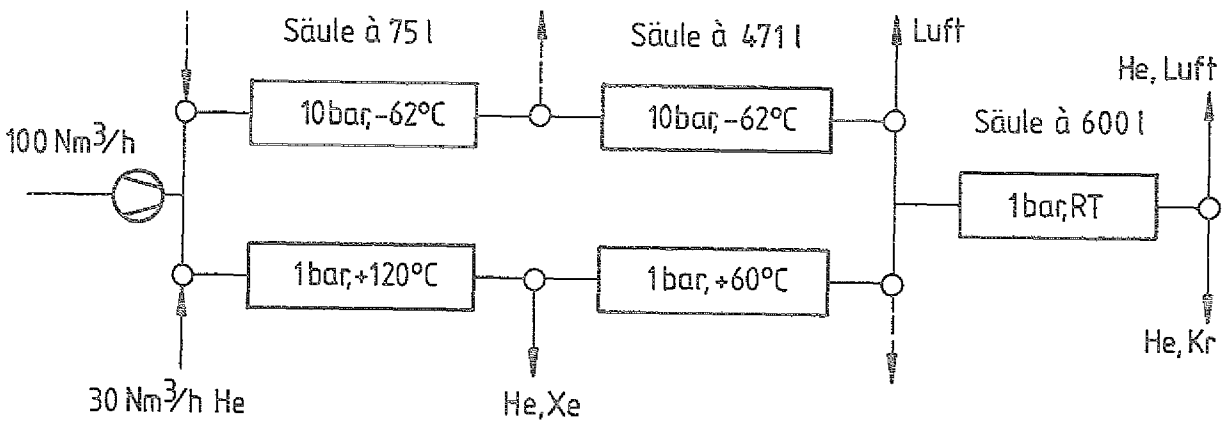


Abb. 52: Fließbild für Verfahrensvariante 3

Der Aufbau einer solchen Anlage, wie er in Abb. 52 skizziert ist, wäre einfach, zumal in einem Temperaturbereich gearbeitet wird, in dem noch konventionelle Kühlmaschinen eingesetzt werden könnten.

4. Verfahrensvariante: T_b = -160 °C, p_b = 1 bar (nach Kap.7.6)

In Variante 4 werden die Adsorber bei der tiefsten noch möglichen Temperatur beladen. Einziger Nachteil bei dieser Verfahrensweise ist, daß die Adsorber sehr tief gekühlt werden müssen und daß bei der Regeneration eine Temperaturdifferenz von bis zu 280 °C

überbrückt werden muß. Dieser Nachteil relativiert sich, wenn man die äußerst kleinen Adsorbervolumen, die zu temperieren sind, berücksichtigt.

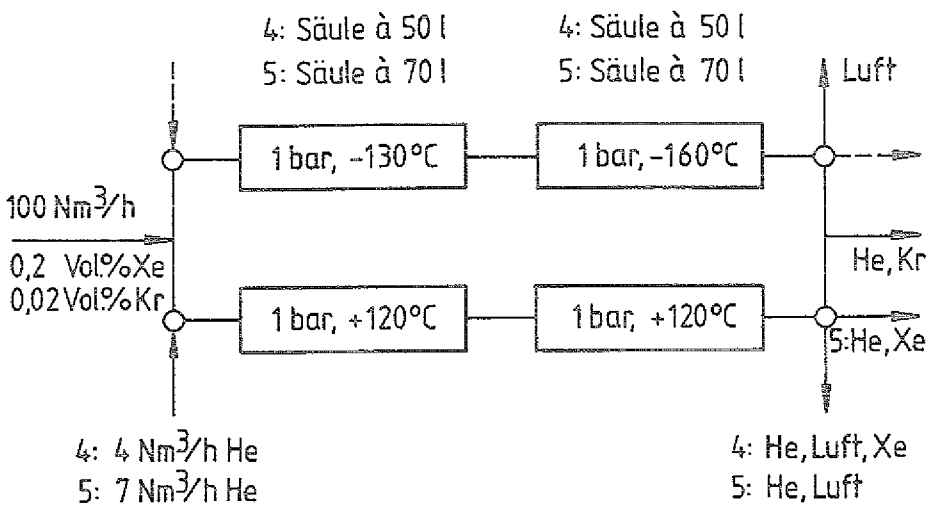


Abb. 53: Fließbild für Verfahrensvariante 4 und 5

Durch die tiefen Temperaturen werden Produktreinheiten und Dekontaminationsfaktoren (auch bei sehr kleinen Edelgaseintrittskonzentrationen) möglich, die mit den Varianten 1-3 nicht zu erreichen sind. Weitere Vorteile sind der minimale He-Verbrauch, der drucklose Betrieb und das einfache Fließbild (Abb.53). Abgesehen von der Temperaturregelung wäre der Schalt- und Regelaufwand zum Beladen und Regenerieren der Adsorber gering.

5. Verfahrensvariante: wie 4. mit Xe-Gewinnung (nach Kap.7.6.3)

Die Gewinnung von reinem Xenon ist prinzipiell (ausgenommen Variante 1) mit allen Verfahrensvarianten möglich, würde jedoch jeweils den He-Spülgasverbrauch steigern. Zusätzlich verlängern sich die Regenerierungszeiten, was zu einer Senkung des spezifischen Durchsatzes und dadurch zum Anwachsen des notwendigen Adsorbervolumens führt.
Wegen des geringen He-Verbrauchs und Adsorbervolumens eignet sich ein auf Variante 4 basierendes Verfahren besonders zur zusätzli-

VERFAHRENSVARIANTE	1	2	3	4	5
ADSORPTION	1.Stufe 2.Stufe				
Druck (bar)	1 1	10	10	1	1
Temperatur (°C)	RT RT	RT	-62/RT	-130/-160	-130/-160
REGENERATION	1.Stufe 2.Stufe				
Druck (bar)	0.05 1	1	1	1	1
Temperatur (°C)	+180 RT	RT (*1)	+60/RT	+120	+120
Spülgas	N_2 He	He	He	He	He
SÄULENVOLUMEN (m^3)	8.6 + 0.81	3.6	1.7	0.2	0.28
HE-VERBRAUCH (m^3/h)	38.5	196	30	4	7
DF	445 (*2)	470 (*3)	2400 (*3)	2300 (*4)	2300 (*4)
KR-REINHEIT (Vol.%)	94 (*2)	82 (*3)	98.6 (*3)	> 98 (*4)	> 98 (*4)
MAX.TEMP.DIFF. (°C)	160	0 (*1)	182	280	280
VORTEILE	T_b=RT; p_b=1bar	T_b=RT; Verfahren, das abgesehen von von der relativ kleinen Xe-Säule konstant bei RT abläuft	y_{Kr} und DF gut; He-Verbrauch gering	p=1bar; sehr kleine Adsorber; extrem geringer He-Verbrauch; y_{Kr} und DF auch bei geringen Edelgaskonzentrationen sehr gut	siehe Variante 4; zusätzlich Gewinnung von Xenon
NACHTEILE	Viele und große Adsorber; hoher He-Verbrauch	p_b=10bar; Extrem hoher He-Verbrauch y_{Kr} und DF bei geringen Edelgaskonzentrat. schlecht	p_b=10bar	große Temperaturdifferenz zwischen Beladung und Regeneration, => hoher Kühl-, Heizaufwand	siehe Variante 4

(*1) Ausgenommen die relativ kleine Xe-Vorsäule, die zwischen RT und +120 °C temperiert werden muß.

(*2) Edelgaseintrittskonzentration im Versuch Xe: 1 Vol.%; Kr: 0.1 Vol.%

(*3) Edelgaseintrittskonzentration im Versuch Xe: 2 Vol.%; Kr: 0.2 Vol.%

(*4) Edelgaseintrittskonzentration im Versuch Xe: .1 Vol.%; Kr: .01 Vol.%

Tab. 12: Vergleichstabelle mit Kennwerten für die Verfahrensvarianten, bezogen auf eine Großanlage mit einem Abgasstrom von 100 Nm^3/h.

chen Xe-Gewinnung. Das Fließbild (Abb. 53) verändert sich nicht. Lediglich der stündliche He-Verbrauch würde von 4 auf 7 Nm^3/h und das Adsorbervolumen von 0.2 auf 0.28 m^3 steigen.

Bei Abwägung aller Vor- und Nachteile sind die Alternativen 4 bzw. 5 zu bevorzugen. Allenfalls Variante 3 kann konkurrieren. In diesem Fall muß auf den drucklosen Betrieb verzichtet werden. Die Verfahren 1 und 2 müssen dagegen aufgrund ihrer gravierenden Nachteile als weniger sinnvoll angesehen werden.

Soll zwischen Variante 4 und 5 entschieden werden, so erscheint es letztlich sinnvoll, mit einer adsorptiven Kr-Abtrennanlage, die bei tiefen Temperaturen betrieben wird, auch das Xenon abzutrennen und zu gewinnen. Pro Tonne Uranbrennstoff wird rund 1 Nm^3 Xenon freigesetzt. Bei einem Verkaufspreis von etwa 16 DM/l Xe (Stand 12.84) hat die Xenon-Jahresproduktion einer WA-350 einen Marktwert von rund 5.6 Mio.DM. Die Möglichkeit der Xe-Gewinnung ist wirtschaftlich interessant und kann in das adsorptive Verfahrenskonzept ohne großen Aufwand integriert werden.

9. AUSLEGUNG EINER ADSORPTIVEN KR-ABTRENNANLAGE MIT EINEM DURCHSATZ VON 100 Nm³ ABGAS PRO STUNDE

Ausgehend von den Versuchsergebnissen wurde ein Konzept für eine großtechnische Anlage zur Abtrennung von Krypton aus dem Auflöserabgas entwickelt. Die Auslegung bezieht sich auf die Variante 5 aus Kap. 9.. Die entsprechenden Laborversuche werden in Kap. 7.6.3 näher beschrieben. Es wird ein Anlagendurchsatz von 100 Nm³ Abgas/h zugrundegelegt. Abb. 54 zeigt das Fließbild.

9.1. Fließbild und Dimensionierung

Die Anlage besteht aus insgesamt vier Adsorbern. Jeweils zwei Säulen sind direkt miteinander verbunden und bilden einen Säulenstrang. Aus dem im Versuch ermittelten spezifischen Durchsatz q = 357 Nm³/h*l Ak. ergibt sich das notwendige Gesamtsäulenvolumen VSgg für den zugrundegelegten Durchsatz mit

$$V_{Sgg} = \frac{\dot{V}_{G,D}}{q} = 0.28 \text{ m}^3 \text{ Aktivkohle .}$$

Demnach wird für die vier gleichgroßen Adsorber eine Säulenfüllung von jeweils 70 l Aktivkohle benötigt. Um die Leerrohrgeschwindigkeiten aus dem Experiment beizubehalten, beträgt der Säulendurchmesser 4.14 dm. Die Säulenlänge bleibt mit 5.2 dm unverändert. Es wäre experimentell zu untersuchen, ob eine schlankere Säulengeometrie oder eine Aufteilung der Säule in mehrere parallel angeordnete kleine Adsorber günstiger ist.
Die in Flußrichtung vorne angeordneten Säulen werden während der Beladung auf -130 °C, die dahinter liegenden Säulen auf -160 °C gekühlt. Beim Regenerieren werden die beiden Adsorber eines Säulenstranges bis auf eine Endtemperatur von +120°C aufgeheizt. Der genaue Temperaturverlauf und die dazu gehörigen Heizraten sind in Abb. 49 bzw. Kap. 7.6.3. angegeben.
Über ein Dreiwegeventil werden die Säulen abwechselnd mit dem Abgas beladen oder mit Heliumspülgas chromatographisch regeneriert. Das mit Raumtemperatur einströmende Abgas wird in einem

zentral angeordneten großen Vorkühler auf -130 °C, also auf die Beladungstemperatur der ersten Säule, abgekühlt. Der Vorkühler übernimmt während der Beladung den größten Teil der Kühlleistung und wird alternierend für beide Säulenstränge eingesetzt. Der Wärmetauscher hat eine Austauschfläche von 5 m². Die notwendige Absenkung der Abgastemperatur vor der zweiten Säule von -130 °C auf -160 °C wird durch einen kleineren Zwischenkühler von 0.5 m² Austauschfläche erreicht. Der an den Adsorbern vorgesehene Kühlmittelanschluß wird nur zum Abkühlen vor dem Beladen benutzt.

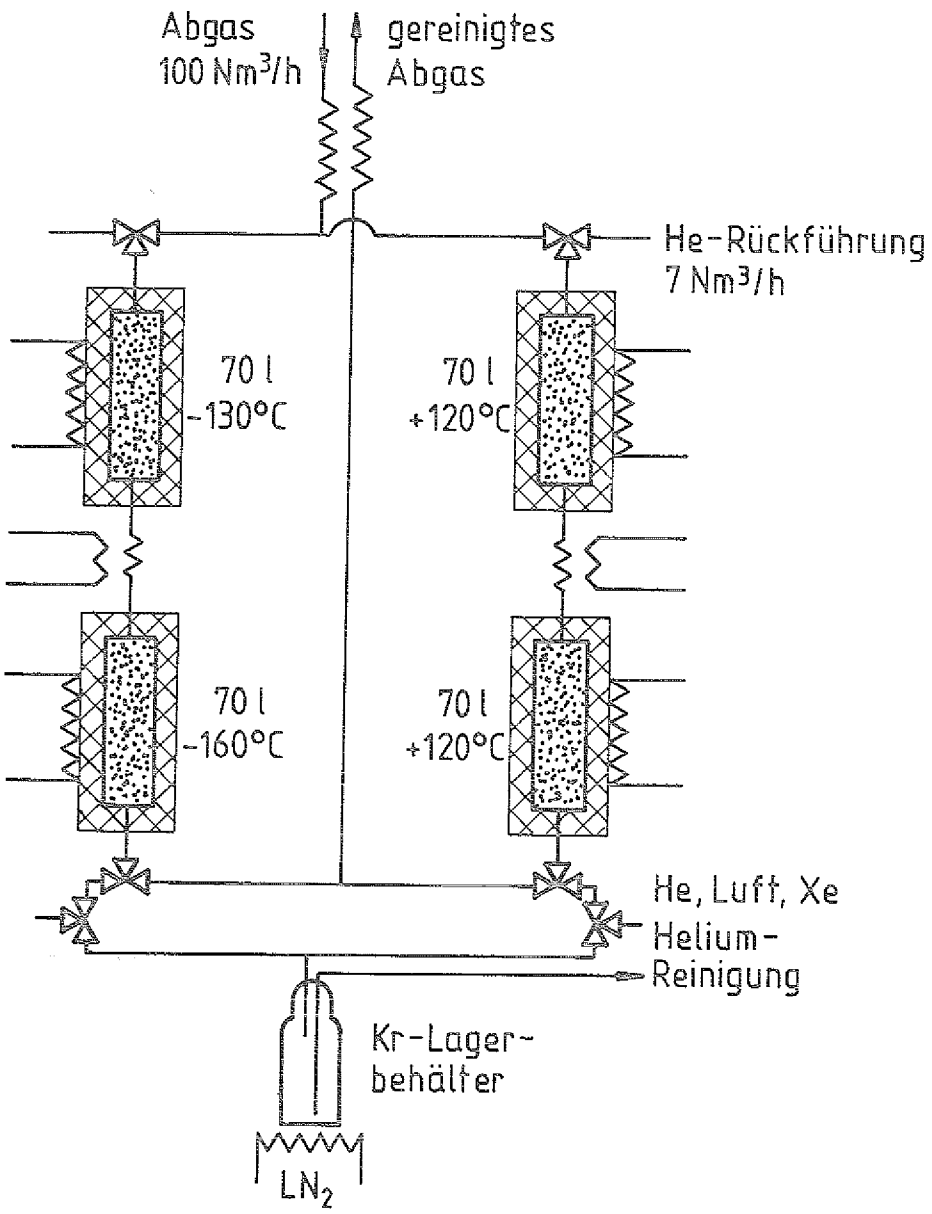


Abb. 54: Fließbild einer großtechnischen Anlage für die adsorptive Kr-Abtrennung

Das bei der Beladung mit einer Temperatur von -160 °C abströmende

gereinigte Abgas (Luft) wird rückgeführt. Die enthaltene Kühlleistung reicht zum Betreiben des zentralen Vorkühlers aus.

4 Säulen:	Volumen	70 l
	Durchmesser	4.14 dm
	Länge	5.2 dm
Adsorbens		Aktivkohle (Merck Art.Nr 9624)
Betriebstemperatur		+ 120 °C ... - 160 °C
Abgasdurchsatz		100 Nm^3/h
He-Spülgasstrom		8.34 Nm^3/h
mittlerer He-Spülgasstrom		7 Nm^3/h
Leerrohrgeschw.	Beladen	123.8 dm/min
	Spülen	10.33 dm/min

Tab. 13: Auslegungsdaten einer großtechnischen Anlage für die adsorptive Kr-Abtrennung und Xe-Gewinnung

In der Regenerationsphase müssen die Adsorber zeitweise mit einem He-Strom von 8.34 Nm^3/h (mittlerer He-Verbrauch: 7 Nm^3/h) gespült werden. Eine Vorkühlung des Heliums ist nicht notwendig. Das abströmende, anfangs mit Luft, dann mit CO_2/N_2O und schließlich mit Xenon verunreinigte Helium wird einer konventionellen Heliumreinigungsanlage zugeführt.
Das teure Xenon wird dort abgetrennt und in Lagerbehältern mit einer Produktreinheit größer als 96 Vol.% gesammelt. Die Luft und die geringen Mengen CO_2 werden ebenfalls vom Helium abgetrennt, jedoch in die Atmosphäre abgegeben. Besteht Bedarf für eine C-14-Rückhaltung und wurde das C-14 (im CO_2 enthalten) nicht bereits vor der Kr-Abtrennung entfernt , kann das CO_2 statt dessen auch

in Lagerbehälter abgeschieden werden. Das aus der Reinigungsanlage abströmende Helium wird rezykliert.
Das während der Regeneration austretende Kr/He-Gemisch wird einer mit LN_2-gekühlten Zwischen bzw. Endlagerflasche zugeführt, die mit Aktivkohle gefüllt ist. Das kaum adsorbierende Helium strömt gereinigt ab und wird rezykliert. Krypton dagegen adsorbiert stark und wird vollständig in der Flasche zurückgehalten. Nachdem die gewünschte Menge Krypton adsorbiert ist, wird die Kr-Abscheidung in einer parallel geschalteten unbeladenen Flasche fortgeführt. Die beladene Flasche wird abgedichtet und gewährleistet den sicheren Einschluß des radioaktiven Kryptons. Entsprechende Experimente wurden bereits an anderer Stelle durchgeführt (31).

9.2. Berechnung der Kühlleistung

In der Zentralabteilung für allgemeine Technologie (ZAT) der KFA Jülich GmbH wurde von D. BUTZEK eine wärmetechnische Auslegungsberechnung für die großtechnische Anlage mit 100 Nm^3 Abgas pro Stunde durchgeführt. Im Fließbild der Abb. 55 sind die Berechnungsgrundlagen und Ergebnisse zusammengestellt.
Für den Beladungsbetrieb ergab die Berechnung, daß der Vorkühler mit dem aus den Säulen abströmenden kalten und bereits gereinigten Luftstrom betrieben werden kann. Um die Isolationsverluste in den beiden Adsorbern auszugleichen, wären jeweils etwa 50 W und zum Betreiben des Zwischenkühlers etwa 740 W Kälteleistung notwendig. Die Gesamtkühlleistung beträgt somit ca. 840 W. Dies entspricht bei einer He-Kühlmaschine einer Antriebsleistung von etwa 6 KW.
Außerdem wurde die Kühlleistung für die instationäre Abkühlung der Adsorber nach der Regeneration berechnet. Die Überschlagsrechnung zeigt, daß bei einer Säulenmasse von 150 kg eine Kühlleistung von 7000 W erforderlich ist, um die Abkühlung von +120 °C auf -150 °C in 15 min durchzuführen. Da diese Kühlleistung nur während der kurzen Abkühlzeit erforderlich ist, wäre es wirtschaftlich, die Säulen mit LN_2 abzukühlen. Der flüssige Stickstoff kann dann z.B. kontinuierlich in einer kleinen Kältemaschine erzeugt oder über eine LN_2-Versorgung bereitgestellt werden. Die Abkühlleistung kann, durch eine z.B. 3-strängige Auslegung der Anlage, noch weiter reduziert werden. Damit würde die

zulässige Zeit für die Säulenabkühlung wesentlich verlängert und die erforderliche Kühlleistung entsprechend verringert.

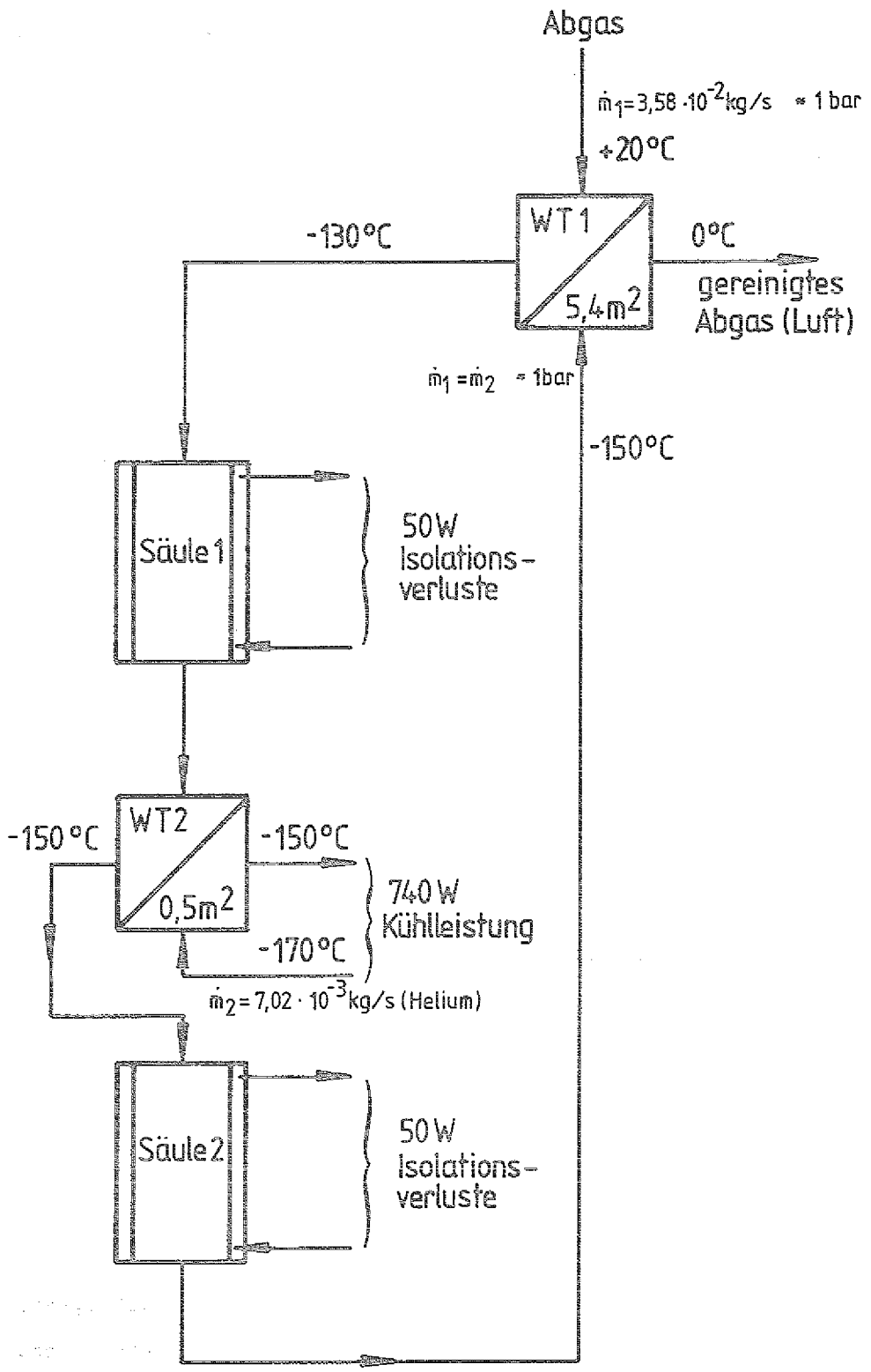


Abb. 55: Aufbau der Kühlung und notwendige Kühlleistungen während der Beladung

9.3. Sicherheitsbetrachtungen

Der notwendige 'Heiß-Zellen'-Platzbedarf einer adsorptiven Kryptonabtrennanlage - dort müßten die Adsorber, die beiden Zwischenkühler, der Vorkühler und die Kr-Abscheideeinrichtung untergebracht werden - beträgt nur wenige m^3. Eine dreisträngige Auslegung der Anlage wäre bei geringem Mehraufwand möglich und hätte neben der Verringerung der Kühlleistung den weiteren Vorteil, daß für den Störungsfall immer eine Reservekolonne zur Verfügung stünde.
Alle Komponenten könnten z.B. in einem vakuumisolierten Modul angeordnet werden. Über die Evakuierungsleitung könnte die Dichtigkeit der Anlagenteile überwacht werden. Bei Störungen würde der gesamte Modul ausgetauscht und außerhalb der 'Heißen-Zelle' instandgesetzt. Kühlaggregat und Heliumreinigung (falls wirtschaftlich) würden außerhalb des Moduls angeordnet.
Folgende Störfälle, welche die hohen Sicherheitsanforderungen in kerntechnischen Anlagen gefährden könnten, sind zu diskutieren:

Aktivkohlebrand

Ein Aktivkohlebrand ist wegen der diskontinuierlichen Betriebsweise sehr unwahrscheinlich. In Kap. 5.1. werden die Zündbedingungen genannt. Sollte sich dennoch aus irgendeinem Grund die Aktivkohle entzünden, kann der Brand sehr schnell gestoppt werden, indem die Abgas- und damit die Sauerstoffzufuhr unterbrochen wird. Ein unkontrollierbares oder vollständiges Abbrennen der Aktivkohle ist nicht möglich.

Nachlassen der Trennleistung der Aktivkohle

Ein schnelles Nachlassen der Trennleistung der Aktivkohle ist nicht zu erwarten. In der Industrie werden für Aktivkohlen, die bei adsorptiven Verfahren eingesetzt werden, sehr lange Standzeiten erreicht. Für die bei den Experimenten über 3 Jahre eingesetzte Merck-Aktivkohle wurde keine Verminderung der Trennleistung festgestellt. Einflüsse durch die radioaktive Strahlung

sind nicht zu erwarten. Im ORNL (USA) wird seit 30 Jahren eine adsorptive Kr-85 Abtrennung/Reinigung bei tiefen Temperaturen betrieben (23). Veränderungen an der Aktivkohle, die während dieser gesamten Betriebszeit nicht gewechselt wurde, konnten nicht festgestellt werden (60). Jährlich werden einige Zyklen von 16 h Dauer durchgeführt.

Störungen in der Abgasvorreinigung

Bei Betriebsstörungen von Anlagenkomponenten der Abgasvorreinigung kann die Kr-Abtrennanlage als zusätzliche Sicherheitsbarriere zur Schadstoffrückhaltung eingesetzt werden. Verunreinigungen lassen sich regenerativ entfernen.
Soll dennoch vermieden werden, daß bei Störungen z.B. größere Mengen NO_x auf die Säule gelangen, könnte zusätzlich ein Molekularsiebbett vor die Kr-Abtrennung geschaltet werden. Dieser Adsorber würde permanent durchströmt und könnte im Störfall für mehrere Stunden die Rückhaltung von NO_x sicherstellen.

Ausfall von Stromversorgung oder Kühlung

Das Verfahren ist in einem weiten Bereich unempfindlich gegenüber Schwankungen der Betriebsbedingungen. Kurzfristige Ausfälle von Stromversorgung oder Kühlung würden den Trennzyklus nicht beeinflussen. Bei länger anhaltenden Störungen wird das auf den Säulen befindliche radioaktive Krypton nur mit starker Verzögerung aus den allmählich wärmer werdenden Adsorbern freigesetzt.

Freisetzung des Kr-85-Inventars

Das maximale Kr-85-Inventar der adsorptiven Kr-Abtrennanlage ist mit etwa 4000 Ci vergleichsweise gering. Eine plötzliche Freisetzung des gesamten Kr-85 ist kaum möglich. Wie bereits angesprochen, würde das Kr-85-Inventar der Anlage bei einem Störfall nur sehr verzögert von der Aktivkohle freigesetzt. Das in den Adsorbern befindliche Krypton könnte mit Helium in den Abscheide-

behälter gespült werden. Für den Fall eines Anlagenlecks sind hohe Freisetzungsraten wegen des Normaldruckbetriebes ebenfalls nicht möglich. Zudem kann die gesamte Anlage bei Bedarf bei geringem Unterdruck betrieben werden.

10. VERGLEICH MIT ALTERNATIVEN VERFAHRENSKONZEPTEN ZUR KRYPTON-ABTRENNUNG

Die unterschiedlichen Verfahrensalternativen zur Kr-85-Abtrennung sind in Kap. 2.2.2. näher beschrieben. In Tab. 14 sind nun Kriterien zusammengestellt, die eine vergleichende Bewertung dieser Konzepte erlauben. Einige der Daten wurden aus (61) übernommen. Die Permeation ist wegen ihres geringen Entwicklungsstandes nicht berücksichtigt.

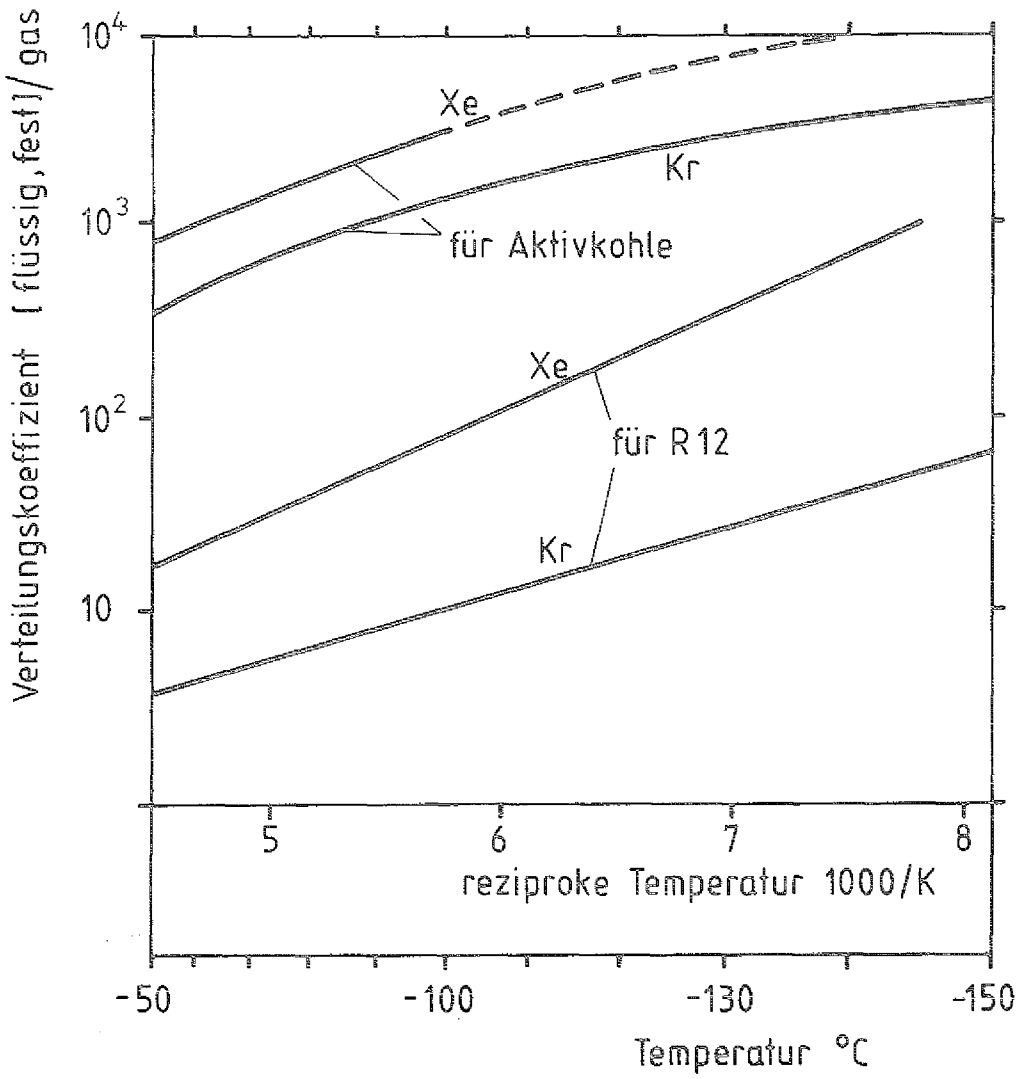


Abb. 56: Verteilungskoeffizient flüssig bzw. fest/gas als Maß für die Selektivität von festen Adsorbenzien (eigene Messungen für Ak.1 mit Xe- und Kr-Eintrittskonzentrationen von 2 bzw. 0.2 Vol.%) und flüssigen Absorbenzien (Messungen nach (24) mit R12 und Xe-Kr-Eintrittskonzentrationen bis 4 Vol.%)

Obwohl der Entwicklungsstand der Tieftemperaturrektifikation relativ hoch ist, können wegen ihrer gravierenden Nachteile (hohes Radiokryptoninventar, komplexe Vorreinigung, Druckbetrieb) die Absorption in Flüssigkeiten und die Adsorption an Feststoffen als günstigste Verfahrensprinzipien angesehen werden. Nur diese beiden Verfahren sollen daher nachfolgend näher verglichen werden.

Prinzipiell unterscheiden sich die beiden Verfahren nur durch den Aggregatzustand des Trennmittels. Wie aus Abb. 56 am Beispiel von Aktivkohle und R12 zu entnehmen ist, sind feste Adsorbenzien wesentlich wirkungsvoller als flüssige Absorbenzien.

Flüssige Absorbenzien hingegen lassen sich besser ausnutzen, weil sie umgepumpt, schneller regeneriert und erneut eingesetzt werden können. Während Absorptionsprozesse kontinuierlich in einer Kolonne betrieben werden können, müssen Adsorptionsanlagen wegen der diskontinuierlichen Arbeitsweise (Beladen-Entladen) mindestens zweisträngig ausgelegt werden.

Hinsichtlich Kr-85-Inventar, Abgasvorreinigung, Produktreinheit, Dekontaminationsfaktor und Betriebsbedingungen sind Ab- und Adsorption vergleichbar. Ebenso sind die Kosten für Aufbau und Betrieb der Anlagen in etwa gleich hoch einzuschätzen. Zudem würden beide Prozesse eine serielle Mehrfachrückhaltung bei Störfallen, wie z.B. dem Ausfall der Jodfilter, garantieren. Das Jod würde jeweils in der Kr-Abtrennanlage mit entfernt. Unterschiedlich sind dagegen Entwicklungsstand und Sicherheit bzw. Störanfälligkeit zu betrachten.

Während das adsorptive Verfahren unmittelbar vor der Übertragung in den Pilotmaßstab steht, werden Untersuchungen an einer entsprechenden Absorptionsanlage bereits durchgeführt.

Sowohl die Absorption in Flüssigkeiten als auch die Adsorption an Feststoffen können grundsätzlich als sichere Verfahren angesehen werden, da in beiden Fällen sicherheitstechnische Grundforderungen wie druckloser Betrieb und geringes Radioaktivitätsinventar erfüllt werden. Dennoch ergeben sich für beide Prozesse unterschiedliche Aspekte, die bei der Betrachtung von Störfallrisiken zu beachten sind. Unterschiede folgen aus den eingesetzten Betriebsmitteln und der unterschiedlichen Betriebsweise.

Das Lösungsmittel R12 kann in Anwesenheit von Wasser Korrosionsprobleme verursachen. Ein Zersetzen der Flüssigkeit durch Radio-

	Tieftemperatur-rektifikation	Absorption in Flüssigkeiten	Adsorption an Feststoffen
Basistechnologie	bekannt	bekannt	bekannt
Entwicklungsstand - kalt -	Anlagen in Mol (Belgien), KFK	Anlagen in Oak Ridge (USA), KFK	Laborversuche,-anlagen in USA, KFA
Entwicklungsstand - heiß -	Kr-85-Gewinnung in Idaho (USA), Anlage in Tokai Mura (Japan) vor Erprobung	R-12-Radiolyse-untersuchungen	Kr-85-Endreinigung in Oak Ridge (USA), Xe-Vorabtrennung in Tokai Mura (Japan)
Betriebsweise	kontinuierlich	kontinuierlich	diskontinuierlich
Betriebstemperatur	-150 °C	-30 °C .. -158 °C	+120 °C .. -160 °C
Betriebsdruck	> 1 bar	drucklos möglich	drucklos
Betriebsmittel	verflüssigt. Abgas	CF_2CL_2	Aktivkohle,Molsieb
Erforderliche Vorreinigung	extrem (O_2)	übliche	übliche
Dekontaminationsfaktor	sehr hoch	ausreichend	ausreichend
Kr-Produktreinheit	sehr hoch	hoch	hoch
Xe-Gewinnung	ja	möglich	ja
Kr-85 Anlageninventar, mittlere Verweilzeit	>= 100 E^3 Ci, 40 h	E^3 Ci, 0.4 h	4 E^3 Ci, 3 h
O_3-Problem	sehr zu beachten	kaum	kaum
Korrosionsproblem	kaum	zu beachten	kaum
Akkumulation von Spuren-verunreinigungen (z.B.CH_4)	sehr zu beachten	zu beachten	kaum (diskont. Betrieb)

Tab. 14: Kennzeichnende Eigenschaften von Kr-Abtrennprozessen

lyse ist gleichfalls denkbar. Diese Probleme bestehen für Aktivkohle nicht. Dafür muß hier die Gefahr eines Brandes, die bei Anwesenheit von Sauerstoff gegeben ist, näher betrachtet werden. Brände von Aktivkohlebetten, wie unlängst im Verzögerungsbett des Kernkraftwerks Philippsburg/Rhein, sind möglich.
Die Zündtemperatur von Aktivkohle beträgt etwa 290 °C (siehe Kap. 5.1.). Eine Herabsetzung der Zündtemperatur durch akkumulierende Spurenverunreinigungen des Auflöserabgases, wie z.B. CH_4 oder Öldämpfe, wird im vorliegenden Fall durch die diskontinuierliche Betriebsweise, bei der die Adsorber regelmäßig vollständig regeneriert werden (im Gegensatz zur Langzeitadsorption im kontinuierlich durchströmten Verzögerungsbett), verhindert. Ein Aktivkohlebrand ist deshalb bei der vorgesehenen Betriebsweise sehr unwahrscheinlich.
Soll dennoch auf den Einsatz von Aktivkohle verzichtet werden, kann das adsorptive Verfahren auf nicht brennbare Molekularsiebe umgestellt werden. Bei Verwendung solcher Adsorbenzien würden etwa doppelte Adsorbervolumen notwendig. Die Betriebsweise müßte den gegenüber Aktivkohle veränderten Retentionszeiten der Abgaskomponenten angepaßt werden.
Während die Anreicherung von Spurenverunreinigungen beim Adsorptionsprozeß also nicht zu erwarten ist, wird diesem Problem bei der kontinuierlich arbeitenden Edelgaswäsche größere Aufmerksamkeit gewidmet.
Der durch die diskontinuierliche Betriebsweise des Adsorptionsverfahrens bedingte mehrsträngige Aufbau der Anlage könnte sich zudem, falls das Verfahren entsprechend ausgelegt würde, bei Störfällen und Interventionen schnell bezahlt machen. Hier müßte die einsträngige Absorptionsanlage ausgeschaltet werden. Die Adsorptionsanlage dagegen, die ohne großen Mehraufwand z.B. dreisträngig ausgelegt werden kann, könnte den Betrieb über zwei Adsorberstränge fortsetzten, während der dritte Strang gewartet wird. Für die Kr-Abtrennanlage wäre dann eine hohe Verfügbarkeit zu erwarten.
Weitere Vorteil der Adsorption sind: Das Krypton kann jederzeit vollständig von den Säulen desorbiert werden. Die Anlage bedarf bei einem Verfahrensstillstand keiner Wartung. Zudem können die Adsorber, als einzige Anlagenteile mit hohen Kr-85-Inventaren, auch gut einzeln abgeschirmt werden. Dann könnten z.B. Ventile an

erreichbarer Stelle angebracht werden und wären auch während des Betriebes austauschbar.

11. ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Wiederaufarbeitung von Uran-Brennelementen wird u.a. das radioaktive Nuklid Kr-85 in die Auflöserspülluft freigesetzt. Im letzten Verfahrensschritt der Auflöserabgasreinigung soll das Krypton aus dem vorgereinigten Abgas (Luft/Kr/Xe-Gemisch) in Behälter zur Zwischen- bzw. Endlagerung abgeschieden werden. Für die Kr-Abtrennstufe wird ein Dekontaminationsfaktor größer als 100 gefordert. Um das Lagervolumen klein zu halten, darf das abgetrennte Krypton maximal einige Vol.% an Verunreinigungen enthalten.

Für das chemisch inerte Edelgas Krypton sind ausschließlich physikalische Abtrennverfahren geeignet. Eines der in Frage kommenden Prinzipien ist die adsorptive Trennung. Sie gründet auf der Neigung von Gasen, sich unterschiedlich stark an der Oberfläche geeigneter Festkörper anzulagern. Durch Adsorptions-Desorptions-Prozesse an Materialien wie Aktivkohle, die eine große Oberfläche besitzen, kann dieser Vorgang zur Trennung von Gasgemischen ausgenutzt werden.

Die Experimente zur adsorptiven Kr-Abtrennung zeigten, daß ein Temperaturwechselverfahren aufgrund der starken Adsorptionsneigung von Xenon nicht zu umgehen ist. Um das Xenon vollständig von den Adsorbenzien zu desorbieren, sind Regenerationstemperaturen von etwa 120 °C notwendig.

Das Abgas kann in einem ein- oder zweistufigen Prozeß gereinigt werden. Die einstufige Verfahrensweise ist dann möglich, wenn der Adsorptionsvorgang so durchgeführt wird, daß eine hohe Edelgasbeladung im Adsorber erreicht wird, und wenn anschließend die Regeneration chromatographisch, d.h. durch ein Spülgas unterstützt, durchgeführt wird. Als Spülgas bietet sich das nur in geringem Maße adsorbierende Helium an. Die erwünschte hohe Beladung kann dadurch erreicht werden, daß die Adsorber unter Druck oder bei Temperaturen unter RT beladen werden.

Es ergaben sich fünf interessante Verfahrensalternativen, die in erster Linie durch ihre Beladungstemperaturen und -drücke gekennzeichnet sind. Zum Vergleich dieser Varianten wurden neben dem Dekontaminationsfaktor und der Kr-Produktreinheit das notwendige Säulenvolumen und der He-Spülgasverbrauch einer großtechnischen

Anlage mit 100 Nm^3 Abgas pro Stunde herangezogen.

1. Soll die Beladung bei Raumtemperatur und Normaldruck erfolgen, ist ein zweistufiges Verfahren notwendig. Zunächst wird das Xenon aus dem Abgas abgetrennt und gleichzeitig das Krypton im Abgas angereichert. In einer zweiten Stufe wird dann aus dem reduzierten Abgasstrom, unter Anwendung des Prinzips der präparativen Gaschromatographie, das Krypton abgetrennt und in Lagerbehälter abgeschieden.
   Das notwendige Säulenvolumen ist mit 9.4 m^3 sehr groß. Der He-Verbrauch beträgt 38.5 m^3/h. Der Dekontaminationsfaktor und die Kr-Produktreinheit sind knapp ausreichend.

2. Erfolgt die Beladung mit 11 bar und werden anschließend die Adsorber chromatographisch unter He-Spülung regeneriert, kann die Kr-Abtrennung bei Raumtemperatur einstufig durchgeführt werden. Dazu bedarf es jedoch mit 196 m^3/h eines sehr hohen He-Verbrauchs und eines Säulenvolumens von 3.6 m^3. Bei einer Kr-Eingangskonzentration von 0.2 Vol.% beträgt der Dekontaminationsfaktor 470 und die Kr-Produktreinheit 82 Vol.%. Allerdings sinken diese Werte für den Fall geringer Edelgaseingangskonzentrationen (0.02 Vol.% Kr) auf 94 bzw. 33 Vol.%.

3. Werden die Adsorber zusätzlich während der Druckbeladung auf -62 °C gekühlt, verbessern sich die Kenndaten deutlich. Säulenvolumen und He-Verbrauch sinken auf 1.7 m^3 bzw. 30 m^3/h. Bei 0.2 Vol.% Kr im Abgas beträgt der Dekontaminationsfaktor 2400 und die Kr-Produktreinheit steigt auf 98.6 Vol.%. Auch bei geringeren Kr-Eingangskonzentrationen werden noch ausreichend hohe Werte erreicht.

4. Wird die Beladung bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt, kann die einstufige Kr-Abtrennung drucklos erfolgen. Der Adsorber wird in zwei Abschnitte gegliedert und bei Temperaturen von -130 °C bzw. -160 °C beladen.
   Bei dieser Variante werden, selbst bei der geringen Kr-Eingangskonzentration von 0.01 Vol.%, noch sehr gute Ergebnisse erreicht. Für diesen Fall beträgt der Dekontaminationsfaktor 2300. Die Kr-Produktreinheit ist größer als 98 Vol.%. Zudem

sinkt der He-Verbrauch auf nur 4 m^3/h, und das Säulenvolumen ist mit 0.2 m^3 extrem gering.

5. Bei der zuletzt genannten Variante bietet es sich an, zusätzlich Xenon und CO_2 voneinander zu trennen und damit das wertvolle Xenon zu gewinnen bzw. das C-14 enthaltende CO_2 abzutrennen. Das Xenon kann ohne großen Mehraufwand mit einer Reinheit größer als 96 Vol.% gewonnen werden. Bei ansonsten unveränderten Kenndaten steigt der He-Verbrauch auf 7 m^3/h an. Das Säulenvolumen erhöht sich auf 0.28 m^3.

Ein Vergleich der experimentell untersuchten Prozeßvarianten zeigt deutliche Vorteile für den Prozeß, bei dem die Adsorption bei sehr tiefen Temperaturen abläuft und bei dem das Xenon gewonnen wird. Für diesen Prozeß wurde eine Kr-85-Abtrennanlage mit einem großtechnischen Durchsatz von 100 Nm^3/h ausgelegt.
Das Konzept sieht eine zweisträngige Anlage mit insgesamt vier jeweils 70 Liter Aktivkohle fassenden Adsorbern vor. Der Prozeß läuft nahezu drucklos oder bei Bedarf auch bei geringem Unterdruck und bei Temperaturen zwischen -160 °C und + 120 °C ab.
Aufgrund der geringen Säulenvolumen ist der Energieaufwand zum Betreiben der Anlage niedrig. Während der Beladung ist eine Kühlleistung von 840 W (entsprechend einer elektrischen Antriebsleistung von etwa 6 KW) notwendig. Weitere Kühlleistung wird zum Abkühlen der Adsorber benötigt. Für den ungünstigen Fall, daß die Adsorber sehr schnell in 15 min abgekühlt werden müssen, beträgt die rechnerische Kühleistung 7000 W.
Ein Vergleich mit konkurrierenden Verfahren zur Kr-Abtrennung zeigt, daß der entwickelte Adsorptionsprozeß sowohl in verfahrens- als auch in sicherheitstechnischer Hinsicht ein günstiges Verfahren ist. Vor allem können die in kerntechnischen Anlagen geforderten hohen Sicherheitsansprüche durch das adsorptive Kr-85-Abtrennverfahren gut erfüllt werden. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einen einfachen Aufbau aus. Eine hohe Verfügbarkeit der Kr-Abtrennung ist zu erwarten. Die Freisetzung von Krypton kann im Störfall nur stark verzögert erfolgen. Das mittlere Kr-85-Inventar ist mit etwa 4 E^3 Ci gering. Zudem sind adsorptive Verfahren aufgrund ihrer diskontinuierlichen Betriebsweise weitgehend unempfindlich gegenüber Verunreinigungen. Unerwünschte

Akkumulationen von Spurenelementen werden durch den sich wiederholenden Regenerierungsschritt vermieden.

12. NOMENKLATUR

Abkürzungen

a	anno (Jahr)
AK	Aktivkohle
DF	Dekontaminationsfaktor
h	hour (Stunde)
KFA	Kernforschungsanlage Jülich GmbH
KFK	Kernforschungszentrum Karlsruhe
KRETA	Krypton-Entfernungs-Tieftemperatur-Anlage
LWR	Leichtwasserreaktor
MS	Molekularsieb
MTZ	Massenübergangszone
ORNL	Oak Ridge National Laboratory
ppm	parts per million (gilt in Volumenanteilen)
RT	Raumtemperatur
SEV	Sekundär Elektronen Vervielfacher
SM	Schwermetall
TTR	Tieftemperaturrektifikation
WA	Wiederaufarbeitung
WAA	Wiederaufarbeitungsanlage

Formelzeichen

a	Säulenausnutzungsgrad (%)
A_s	Säulenquerschnitt (dm^2)
b	mittlere spezifische Beladung (Nl/l AK.)
B	spezifische Gasbeladung (Nl/l AK.)
b_d	spezifische Durchbruchbeladung (Nl/l AK.)
B_d	spezifische Durchbruchgasbeladung (Nl/l AK.)
b_{dy}	spezifische dynamische Beladung (Nl/l AK.)
B_{dy}	spezifische dynamische Gasbeladung (Nl/l AK.)
C	Gaskonzentration
C'	Gaskonzentration im Porenraum
Deff	effektiver Diffusionskoeffizient (cm^2/s)
D_s	Säulendurchmesser (dm)
d_t	Gesamtzeit für Durchbruch (min)

Edes	Aktivierungsenergie zur Desorption (kJ/mol)
k	Henry-Konstante (lineare Adsorptionsisotherme)
Kdes	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
Kodes	Frequenzfaktor der Desorption
kf	Massenübergangskoeffizient (cm^2/s)
L_S	Säulenlänge (dm)
L_{MTZ}	Länge der Massenübergangszone (dm)
nads,t	z.Z. t adsorbierte Stoffmenge
nads,oo	im Gleichgewicht adsorbierte Stoffmenge
ndes,t	z.Z. t desorbierte Stoffmenge
p_b	Beladungsabsolutdruck (bar)
q	spezifischer Durchsatz (Nl/min*l AK.)
R	allgemeine Gaskonstante (J/molK)
R	Kornradius (cm)
T	absolute Temperatur in Kelvin
t_b	Beladungsdauer (min)
T_b	Beladungstemperatur (°C)
t_d	Zeit für Durchbruch- oder Peakabfang (min)
t_e	Entspannzeit einer mit Druck beladenen Säule (min)
t_{eva}	Evakuierungszeit (min)
t_h	Zeit für halben Durchbruch (min)
t_{hei}	Heizzeit (min)
$t_{küh}$	Kühlzeit (min)
t_{reg}	Regenerationszeit (min)
t_s	Zeit für Durchbruch- oder Peakende (min)
$t_{spü}$	Spülzeit (min)
t_{zyk}	Zykluszeit (min)
v	Gasverhältnis V_{He}/V_G
v_d	Geschwindigleit des Peakanfangs (dm/min)
v_s	Geschwindigkeit des Peakendes (dm/min)
V_G	beladene Gasgemischmenge (l)
$\dot{V}_G$	Beladungsfluß (Nl/min)
$\dot{V}_{G,D}$	mittlerer Gasdurchsatz (Nl/min)
$\dot{V}_{GG,D}$	mittlerer Gasdurchsatz großtechnisch (Nl/min)
$\dot{V}_{He}$	Helium-Spülfluß (Nl/min)
V_{He}	benötigte He-Spülgasmenge (Nl)
v_1	Leerrohrgeschwindigkeit (dm/min)
v_{MTZ}	Geschwindigkeit der Massenübergangszone (dm/min)
$\dot{V}_{N2}$	Stickstoff-Spülfluß (Nl/min)

V_s	Säulenvolumen (l)
V_{sgg}	Gesamtsäulenvolumen großtechnisch (l AK.)
Wads	Adsorptionswärme (kJ/mol)
y_e	Adsorptiveingangskonzentration (l/l)
y_{Kr}	Kr-Produktreinheit (Vol.%)
y_{Xe}	Xe-Produktreinheit (Vol.%)

13. LITERATURVERZEICHNIS

(1) F.Hilbert
Erzeugung und Freisetzung von radioaktiven Krypton- und Xenonisotopen durch Kernreaktionen und Wiederaufarbeitungsanlagen und die voraussichtliche radiologische Belastung bis zum Jahr 2000.
Bericht KFK 2035, (1974)

(2) H.J.Schröter
Adsorptive Abscheidung radioaktiver Abgase
Haus der Technik - Vortragsveröffentlichungen, Heft 404, (1978), S.119-124

(3) M.Laser
Die Wiederaufarbeitung und Behandlung radioaktiver Abfälle
in: Tatsachen über Kernenergie, Girardet Verlag, (1983), S.73-89

(4) E.Merz
Brennstoffkreislauf von Kernkraftwerken
Umdruck zur Vorlesung an der RWTH Aachen, (1984)

(5) A.Sittkus, H.Stockburger
Naturwissenschaften 63, (1976), S.266-272,

(6) Bundesanzeiger
No. 128, 14.7.1983, S.7037

(7) E.Henrich, W.Weinländer
Behandlung des Scheren- und Auflöserabgases
in: Chemie der Nuklearen Entsorgung, Thiemig-Taschenbücher Band 66, Teil II, (1978), S. 110-141

(8) D.Richter
Beseitigung radioaktiver Gase aus Kernanlagen
Kernenergie 15, 9 (1972), S.293-302

(9) Bericht über das in der Bundesrepublik Deutschland geplante Entsorgungszentrum für ausgediente Brennelemente aus Kernkraftwerken
Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH Hannover, (1977)

(10) H.Geiß, M.Patschke
Radioökologie - Die Emmision von Radionukliden und ihr Verhalten in der Nahrungskette und im menschlichen Körper
in: Tatsachen über Kernenergie, Girardet Verlag, (1983), S. 204-225

(11) H.Ringel, M.Barnert-Wiemer, E.Zimmer
Zurückhaltung der flüchtigen radioaktiven Spaltprodukte
Chemie der Entsorgung von Kernkraftwerken
Jül-Conf-33, (1979), S.21-25

(12) D.Gründler
Kosten-Nutzen-Analysen zur Rückhaltung von Tritium, C-14 und Kr-85 aus Wiederaufarbeitungsanlagen für LWR-Brennelemente
Dissertation TH Aachen, (1981)

(13) E.Merz
Umweltprobleme bei der nuklearen Energiegewinnung
Umdruck zur Vorlesung an der RWTH Aachen, (1972)

(14) D.Niephaus
Sicherheitstechnische Untersuchungen und Störfallanalysen zu Beseitigungsmethoden des aus dem Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage für LWR-Kernbrennstoffe abgetrennten Krypton-85
Bericht Jül-1765, (1982)

(15) G.F.Offutt, C.L.Bendixsen
Rare gas recovery facility at the Idaho chemical reprocessing plant
Bericht IN-1221, (1969)

(16) R.v.Ammon, W.Bumiller, H.-G.Burkhardt, E.Hutter, G.Neffe
Die Entwicklung der Abtrennung von Kr-85 aus dem Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen
KfK-Nachrichten, Jg.11, 3 (1979), S.19-24

(17) R.v.Ammon, W.Bumiller, E.Hauss, E.Hutter, G.Knittel, C.Mas, G.Neffe
Der Einfluß von Verunreinigungen und die Rolle der Vorreinigung bei der kryogenen Abtrennung von Krypton-85 aus dem Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen
KfK-Nachrichten, Jg.14, 3 (1982), S.166-171

(18) G.W.Keilholtz
Krypton-Xenon removal systems
Nuclear Safety, Vol.12, No.6 (1971), S.591-599

(19) S.A.Stern, S.C.Wang
Permeation cascades for the separation of krypton and Xenon from nuclear reactor atmospheres
AIChE Journal, Vol.26 (1980), 6, S.891-901

(20) D.T.Pence
Critical rewiew of noble gas treatment systems
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-801038, Vol.2, (1980), S.988-1017

(21) C.Slansky
Separation process for noble gas fission products from off-gas of fuel-reprocessing plants
International Atomic Energy Agency, (1969)

(22) J.R.Merriman, M.J.Stephenson, B.E. Kanak, D.K.Little
Removal of noble gases by selective absorption
International Symposium on Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities, Wien, (1980)

(23) D.K.Little, R.S.Eby, J.L.Norton, J.L.Patton, R.M.Schultz, J.M.Varagona
Noble gas removal and concentration by combining fluorcarbon absorption and adsorption technologies
17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Conf-820833, Vol.2, (1982), S.694-717

(24) E.Henrich, R.Hüfner, F.Weirich
Edelgasrückhaltung bei der Wiederaufarbeitung durch eine drucklose Gaswäsche mit kleinem Radiokryptoninventar
KfK-Nachrichten, Jg.14, 3 (1982), S.172-180

(25) H.Brück
Verzögerung der Emission von Krypton und Xenon durch Adsorption an Aktivkohle
Chemie-Ing.-Techn., Jg.41, Nr.19, (1969), S.1046-1050

(26) H.J.Schröder, H.Queiser, W.Reim
Abgasanlage im Kernkraftwerk Grundremmingen
Kerntechnik, Jg.13, Nr.5, (1971), S.205-213

(27) J.G.Wilhelm
Abluft- und Abgasreinigung in Kernkraftwerken
Wissenschaft und Umwelt, Nr.1, (1978), S.25-33

(28) D.T.Pence, C.C.Chou, J.D.Christian, W.J.Paplawsky
Noble gas separation with the use of inorganic adsorbents
15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-780819, (1982), S.512-522

(29) H.Jüntgen, H.J.Schröter, R.v.Ammon, C.H.Leichsenring
Versuche zur adsorptiven Abtrennung von Edelgasen aus dem Abgas einer Wiederaufarbeitungsanlage
Kerntechnik, 20, 10 (1978), S.450-456

(30) H.Ringel
Experiments on adsorptive retention of NO_x and Krypton from dissolver off-gas
17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, Vol.2, (1982), S.664-682

(31) H.Ringel
Verfahrenskonzept zur Abtrennung des radioaktiven Kryptons aus dem Auflöserabgas mittels Adsorption
Bericht Jül-1733, (1981)

(32) H.Ringel
Adsorptive Abtrennung von NO_x aus dem Auflöserabgas
Bericht Jül-1930, (1984)

(33) G.L.Haag, J.W.Nehls, G.C. Young
Carbon-14 immobilization via the $Ba(OH)_2*8H_2O$ process
17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, Vol.1, (1982), S.431-454

(34) V.S.Chew, C.H.Cheh, R.W.Glass
Mechanism of the CO_2-$Ca(OH)_2$ reaction
17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, Vol.1, (1982), S.400-413

(35) H.Braun, H.Gutowski, H.Bonka, D.Gründler
Plant for retention of C-14 in reprocessing plants for LWR fuel elements
17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-820833, Vol.1, (1982), S.381-399

(36) Y.Yamamoto, Y.Sawada, B.An, E.Inada
Long-term storage of radioactive Krypton using adsorbent and a double cylinder
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-801038, Vol.2, (1980), S.1047-1058

(37) H.J.Schmidt, E.Henrich, F.Baumgärtner
Conditioning and storage of fission product krypton using continuous ion implantation into sputtered metals
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-801038, Vol.2, (1980), S.1019-1033

(38) R.-D.Penzhorn
Long-term storage of Kr-85 in Zeolithe 5A+
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, CONF-801038, Vol.2, (1980), S.1034-1046

(39) H.Schüttelkopf
Radioökologische Aspekte der Entsorgung
in: Chemie der Nuklearen Entsorgung, Thiemig-Taschenbücher Band 66, Teil 1, (1978), S.155-181

(40) Gase-Handbuch
Messer Griesheim GmbH, Frankfurt, 2.Auflage

(41) Sondergase
Linde AG, Werksgruppe Technische Gase, Höllriegelskreuth, Oktober (1983)

(42) J.L.Kovach
Gas-Phase Adsorption
in: Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers
McGraw-Hill Book Company, (1975), S.3-1 - 3-47

(43) H.Jüntgen
Physikalisch-chemische und verfahrenstechnische Grundlagen von Adsorptionsverfahren
Haus der Technik - Vortragsveröffentlichungen, Heft 404, (1978), S.5-23

(44) F.Pratsch, H.Jüntgen
Neuartige Molekularsiebe aus Kohlenstoff
Verfahrenstechnik. Nr.6, 12 (1978), S.369-373

(45) H.Jüntgen
Grundlagen der Adsorption
Staub-Reinhalt. Luft, 36, Nr.7, (1976), S.281-287

(46) F.Pratsch
Zur Sorptionskinetik in gasdurchströmten Schüttungen kohlenstoffhaltiger Adsorbentien mit unterschiedlicher Porenstruktur
Dissertation TH-Aachen, (1977)

(47) W.Kast
Adsorption aus der Gasphase - Grundlagen und Verfahren
Chem.-Ing.-Tech., 53 (1981), Nr.3, S.160-172

(48) H.Jüntgen
Aktivkohleverfahren
Fortschritte der Verfahrenstechnik, Bd.15, (1977), S.205-247

(49) K.Knoblauch, J.Reichenberger
Druckwechselverfahren zur Gastrennung
Haus der Technik, Essen, Vortragsveröffentlichungen 404, (1978), S.86-97,

(50) Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik
Balzers AG, Lichtenstein, Bericht BG 800 169 PD (8304)

(51) Gaseinlass-System GES 010
Balzers AG, Lichtenstein, Bericht BG 800 126 PD (8205)

(52) H.Jüntgen
Gezielte Herstellung von Porensystemen aus kohlenstoffhaltigem Material
Ber. Bunsenges. phys. Chemie, 79, (1975), Nr.9, S.747-748

(53) K.Knoblauch, J.Reichenberger, H,Jüntgen
Molekularsiebkokse zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff
"gwf" gas/erdgas, Jg.113, (1975), Nr.9, S.382-386

(54) S.L.Kovach, J.E.Green
Evaluation of Ignition Temperature of aktivated Charcoals in dry Air
Nuclear Safety, Vol.8, No.1 (1966), S.41-46

(55) R.E.Adams, W.E.Browning
Estimate of the Probability and Consequences of Ignition of the HRT Charcoal Beds
USAEC Report CF-58-6-6, Oak Ridge National Laboratory, June 3, (1958)

(56) Merck Analysenzertifikat vom 21.06.1983

(57) P.Kronauer
Bergbauforschung-Essen, schriftliche Mitteilung vom 14.12. 1982

(58) M.Matoni
Abtrennung von Krypton aus dem Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage unter Anwendung der präparativen Gaschromatographie
Dissertation TH-Aachen, (1984)

(59) E.Henrich, U.Bauder, H.J. Steinhardt, W.Bumiller
Continous chemical cold traps for reprocessing off-gas purifikation
18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference, (1984) in Vorbereitung

(60) H.Ringel
Persönliche Mitteilung, KFA Jülich/ICT, (1984)

(61) E.Henrich, R.von Ammon, K.Ebert
Krypton control alternatives
18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference, (1984) in Vorbereitung

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung der Kernforschungsanlage Jülich GmbH.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. rer. nat. E. Merz, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Ing. H. Hartmann, Inhaber des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik II an der RWTH Aachen, danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Ringel für die kollegiale Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen und Ratschläge, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Weiter gilt mein herzlicher Dank den Herren W. Frommelt und K. Hein. Ohne ihren Einsatz beim Aufbau der Experimente und ihre stete Hilfsbereitschaft während der Versuchsdurchführung hätten viele Probleme nicht gelöst werden können. Ebenso danke ich Frau A. Hrastnik sowie den Herren Dr. H. Hackfort und Dr. K. Kroth für ihre Unterstützung bei der Analytik und bei der Durchführung der Kr-85 Tracerversuche.

Darüber hinaus gilt mein Dank auch allen namentlich nicht erwähnten Mitarbeitern dieses Instituts, die mich stets hilfsbereit unterstützt haben.