



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

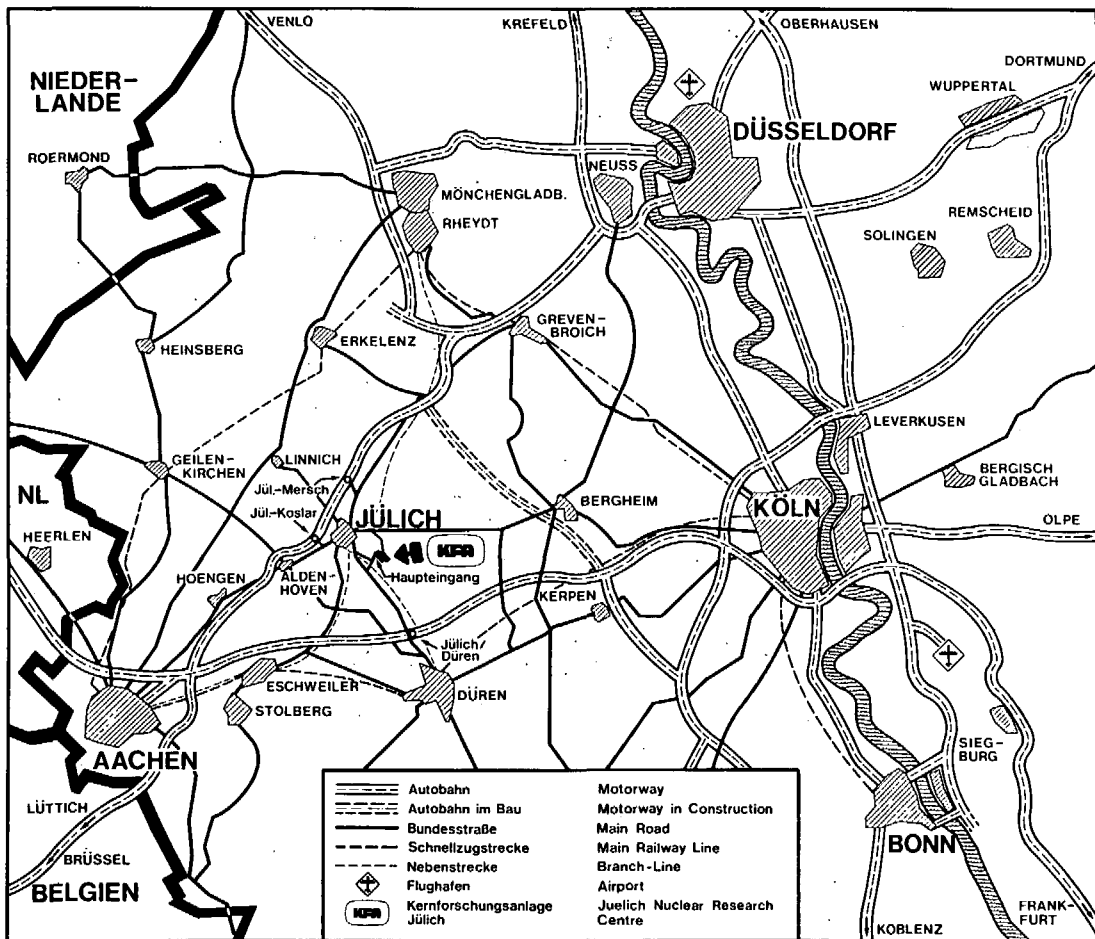
**Institut für Chemische Technologie
der Nuklearen Entsorgung**

**Experimentelle Darstellung von
Kr/Xe-Hydrat bei Drücken bis 160 Bar**

von

R. Simonis

**Jül – 1995
Juni 1985
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1995

Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung Jülich – 1995

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Experimentelle Darstellung von Kr/Xe-Hydrat bei Drücken bis 160 Bar

von

R. Simonis

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. KURZFASSUNG	1
2. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
3. HYDRATE	2
3.1 Struktur der Hydrate	2
3.2 Existenz und Stabilität der Hydrate	4
3.3 Meßkonzept und Versuchsablauf	8
3.4 Versuchsanordnung	9
3.5 Versuchsdurchführung und Ergebnisse	12
3.5.1 Niederdruckexperimente	13
3.5.2 Mitteldruckexperimente	22
3.5.3 Hochdruckexperimente	29
4. FOLGERUNGEN FÜR DAS VERHALTEN EINES Kr/Xe-GASGEMISCHES BEI DESSEN VERSENKUNG IN DIE TIEFSEE	30
4.1 Randbedingungen	30
4.2 Versenkungsvorgang und Lagerung am Meeresboden	31
5. FOLGERUNGEN FÜR DIE TRENNUNG VON EDELGASGEMISCHEN DURCH HYDRATBILDUNG	34
5.1 theoretischer und experimenteller Trennfaktor	34
5.2 Bestimmung des experimentellen Trennfaktors	36
6. ZUSAMMENFASSUNG	43
7. LITERATURVERZEICHNIS	45
8. TABELLENVERZEICHNIS	47
9. ABBILDUNGSVERZEICHNIS	48
10. VERWENDETE FORMELZEICHEN	51

ANHANG A: Bestimmung der Hydratdichte in Abhängigkeit
vom Besetzungsgrad

ANHANG B: Modifizierung der Clausius Clapeyron-Gleichung
zur Überprüfung der Hydrattension

ANHANG C: Hydrattension von Gas- und Gasgemischhydraten

ANHANG D: Gasprobenentnahme

1. KURZFASSUNG

Krypton, Xenon und ein Gemisch aus diesen Edelgasen bilden unter Druck mit Wasser eine Verbindung die Gas(-misch)hydrat genannt wird. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese Hydrate bei Drücken bis 160 bar experimentell darzustellen.

In Nieder- und Mitteldruckexperimenten wird die Dissoziationsfunktion der Hydrate bestimmt. Bei der Darstellung der Kr/Xe-Gasmischhydrate mittels Niederdruckexperimenten werden dem Druckbehälter außerdem Gasproben entnommen und analysiert.

Bei der Hydratdarstellung kann beobachtet werden, daß sich an der Grenzfläche Gas-Wasser eine Trennschicht aus Hydrat bildet und die Fortsetzung der Hydratreaktion nahezu unterbindet. Durch starkes Rühren läßt sich diese Trennschicht verhindern bzw. zerstören. Es wird gezeigt, daß bei Drücken oberhalb 50 bar die Dissoziationsfunktion $p_D(T)$ bei logarithmischer Darstellung des Druckes über der absoluten reziproken Temperatur nicht-linear wird.

Bei den Mitteldruckexperimenten wird gezeigt, daß die Dichte des Gases, bestehend aus Xe bzw. Kr und Xe, größer als die des Wassers wird. In diesem Fall kippt das System und es befindet sich Gas am Boden und Wasser an der Decke des Druckbehälters. Die bei der Mischhydratdarstellung entnommenen Gasproben zeigen, daß sich Kr in der Gas- und Xe in der Hydratphase anreichern.

2. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Seit etwa 100 Jahren ist bekannt, daß sich manche Gase bei bestimmten Temperaturen im Wasser nicht nur lösen, sondern auch eine feste Verbindung eingehen können, die Hydrat genannt wird. Im Wesentlichen untersuchte M.v. STACKELBERG /1 - 6/ systematisch die Hydrate bezüglich der Voraussetzungen zur Hydratbildung, ihrer Gitterstrukturen, ihrer formelmäßigen Zusammensetzung und ihrer Dissoziationsfunktion.

BARRER und EDGE /7/ stellten theoretische thermodynamische Betrachtungen zur Ermittlung der Dissoziationsfunktion an, trennten experimentell Edelgasgemische bei tiefen Temperaturen und bestimmten somit einen Trennfaktor.

Bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe werden u. a. die Edelgase Krypton (Kr) und Xenon (Xe) frei, deren Isotope teilweise radioaktiv sind. Es ist vorgesehen, das Gasgemisch zu trennen, indem das Krypton mit dem radioaktiven ^{85}Kr ($T_{1/2} \approx 10,6$ a) angereichert und einer Endlagerung zugeführt wird.

Bekannte Verfahren zur Gastrennung mit ihren jeweiligen Vor- und Nachteilen beruhen auf dem Prinzip der Adsorption, der Absorption oder der Verflüssigung.

Eine denkbare Alternative zur Entsorgung des abgetrennten ^{85}Kr ist seine Versenkung in Druckbehältern in der Tiefsee (van DALEN /8/, NIEPHAUS /9/).

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, das Verhalten eines Kr/Xe-Gasgemisches unter Tiefseebedingungen zu ermitteln. Ferner soll die Möglichkeit der Anreicherung einer Komponente dieses Gasgemisches durch Hydratbildung bei höheren Temperaturen untersucht werden.

Diese Fragestellung konnte durch die Darstellung von Kr/Xe-Hydrat gelöst werden.

3. HYDRATE

3.1 Struktur der Hydrate

M.v. STACKELBERG /2/ unterscheidet die Hydrate nach ihrer Gitterstruktur und der damit verbundenen Zusammensetzung für reine Kristalle in die 3 Arten

Gashydrate
Flüssigkeitshydrate
Doppelhydrate.

Hierbei besteht bei den Gas- und Flüssigkeitshydraten der Hydratbildner aus einer einzigen Komponente. Neben diesen reinen Hydraten existieren noch die Formen der Gas- bzw. Flüssigkeitsmischhydrate. Die Hydratbildner bestehen dann aus Mischungen.

Kr- und Xe-Hydrate gehören zu der Gruppe der Gashydrate mit einer Gitterstruktur nach Abb. 1, die dem Eis verwandt ist. Die Gitterkonstante beträgt 1,2 nm.

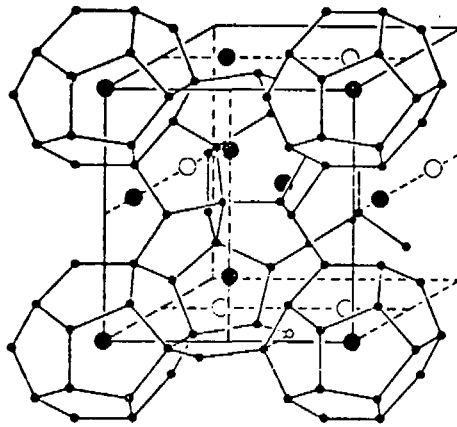


Abb. 1: Gitterstruktur der Gashydrate (aus STACKELBERG /2/)

48 Wassermoleküle stellen das Gerüst der Raumgruppe O_h^3 dar, in dem sich 2 kleine und 6 große Hohlräume befinden. Diese Hohlräume haben Durchmesser von 0,58 nm und 0,66 nm (Hohlräume 1. und 2. Art). In diese Hohlräume können elektrisch neutrale Molekeln eingelagert werden, die möglichst kugelförmig sein und die richtige Größe besitzen sollen.

Krypton hat einen Molekeldurchmesser von ca. 0,40 nm und Xenon als größeres Atom einen Durchmesser von 0,44 nm. Beide Gase passen somit in die Hohlräume 1. und 2. Art. Aus dieser Gitter-

struktur ergibt sich eine Dichte ρ_H der Hydrate, die abhängig ist von der Besetzung der Hohlräume mit dem jeweiligen Hydratbildnermolekel. Im Vergleich zum Eis ($\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$) beträgt die Dichte des leeren Hydratgitters $\rho_H^0 = 0,83 \text{ g/cm}^3$. Bei vollständiger Besetzung der Hohlräume mit Kr bzw. Xe-Atomen wächst die Dichte der Kr- bzw. Xe-Hydrate bis (Berechnung siehe Anhang A)

$$\begin{aligned}\rho_H (\text{Kr-Hydrat}) &= 1,4740 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_H (\text{Xe-Hydrat}) &= 1,8391 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

und ist somit deutlich größer als die von Eis und Wasser.

3.2 Existenz und Stabilität der Hydrate

Ein Maß zur Charakterisierung der Stabilität der Hydrate ist der Dissoziationsdruck p_D (auch Hydrattension bzw. Tension genannt). Der Dissoziationsdruck ist temperaturabhängig und wird für $\theta = 0^\circ\text{C}$ angegeben. Ist der Druck p_D größer als der das Hydrat umgebende Druck p , so zerfällt das Hydrat (dissoziiert) in seine Bestandteile Hydratbildner und Wasser.

Den Existenzbereich der Hydrate erkennt man im Zustandsdiagramm. Abbildung 2 zeigt ein Zustandsdiagramm in allgemeiner Form.

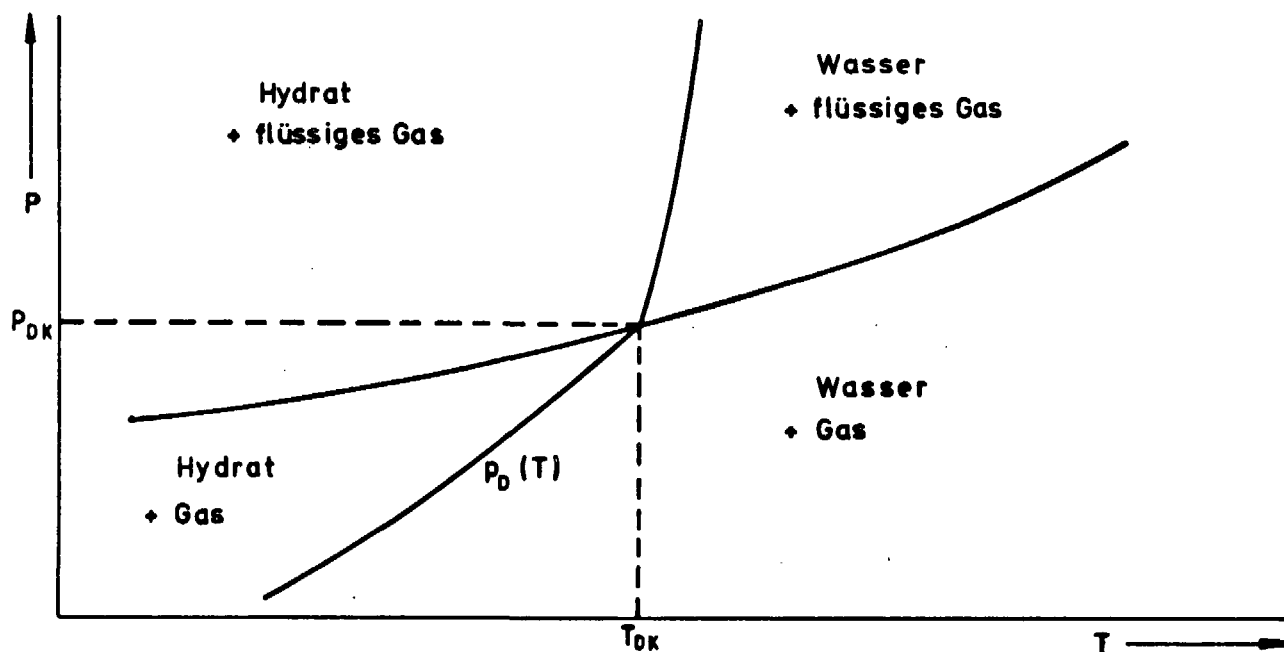


Abb. 2: Allgemeines Zustandsdiagramm für Hydrate

Die Hydrate können nur oberhalb einer temperaturabhängigen Dissoziationsfunktion $p_D(T)$ existieren. Dabei ist für eine gegebene Temperatur T die Hydratart mit der niedrigeren Hydrattension p_D stabiler. Bei $\Theta = 0^\circ\text{C}$ beträgt beispielsweise der Dissoziationsdruck für Kr-Hydrat

$$p_D(\text{Kr}) = 14,5 \text{ bar}$$

und für das stabilere Xe-Hydrat

$$p_D(\text{Xe}) = 1,52 \text{ bar.}$$

Mit zunehmender Temperatur steigt der Dissoziationsdruck an, bis die Dampfdruckkurve $p_d(T)$ des wassergesättigten Hydratbildners geschnitten wird. Dieser Schnittpunkt wird kritischer Zersetzungspunkt genannt. Daraus ergeben sich die kritischen Zersetzungstemperatur T_{DK} und der kritische Zersetzungsdruck p_{DK} .

Im Gegensatz zu vielen anderen Gashydraten endet bei Kr und Xe die Dampfdruckkurve $p_d(T)$ im kritischen Punkt, bevor sie die Hydrattension erreicht (für Xe siehe Abb. 17; der kritische Punkt für Kr befindet sich außerhalb des in Abb. 3 dargestellten Temperatur- und Druckbereiches). Dies bedeutet, daß ein kritischer Zersetzungspunkt nicht existieren sollte. M.v. STACKELBERG gibt dagegen in /1/ für diese Gashydrate als kritische Zersetzungstemperatur

$$\Theta_{DK}(\text{Kr}) = 13^\circ\text{C} \quad \text{bzw.}$$

$$\Theta_{DK}(\text{Xe}) = 24^\circ\text{C}$$

an, wobei in anderen Veröffentlichungen /2 - 6, 10/ die Existenz eines kritischen Zersetzungspunktes verneint wird. Bis zu diesen Temperaturen sind Meßwerte der Hydrattension vorhanden (Tabelle 1). Diesem Widerspruch wird im weiteren Verlauf der Untersuchung nachgegangen.

Krypton		Xenon	
Θ °C	p_D bar	Θ °C	p_D bar
0	14,65	0	1,52
2	17,69	2	1,92
4	21,66	6	2,95
6	26,06	10	4,58
8	31,65	14	7,11
10	37,66	18	10,73
12	41,16	22	15,82
		24	19,23

Tabelle 1: Hydrattension von Kr und Xe (aus /10/)

Bei logarithmischer Darstellung der Hydrattension über der reziproken absoluten Temperatur ergibt sich für ideale Gase wegen der Clausius-Clapeyron'schen Relation (Gl. (1)) in Abb. 3 für Kr- bzw. Xe-Hydrat eine Gerade.

$$\frac{d \ln p_D}{dT} = \frac{\bar{H}_R}{R \cdot T^2} \quad (1)$$

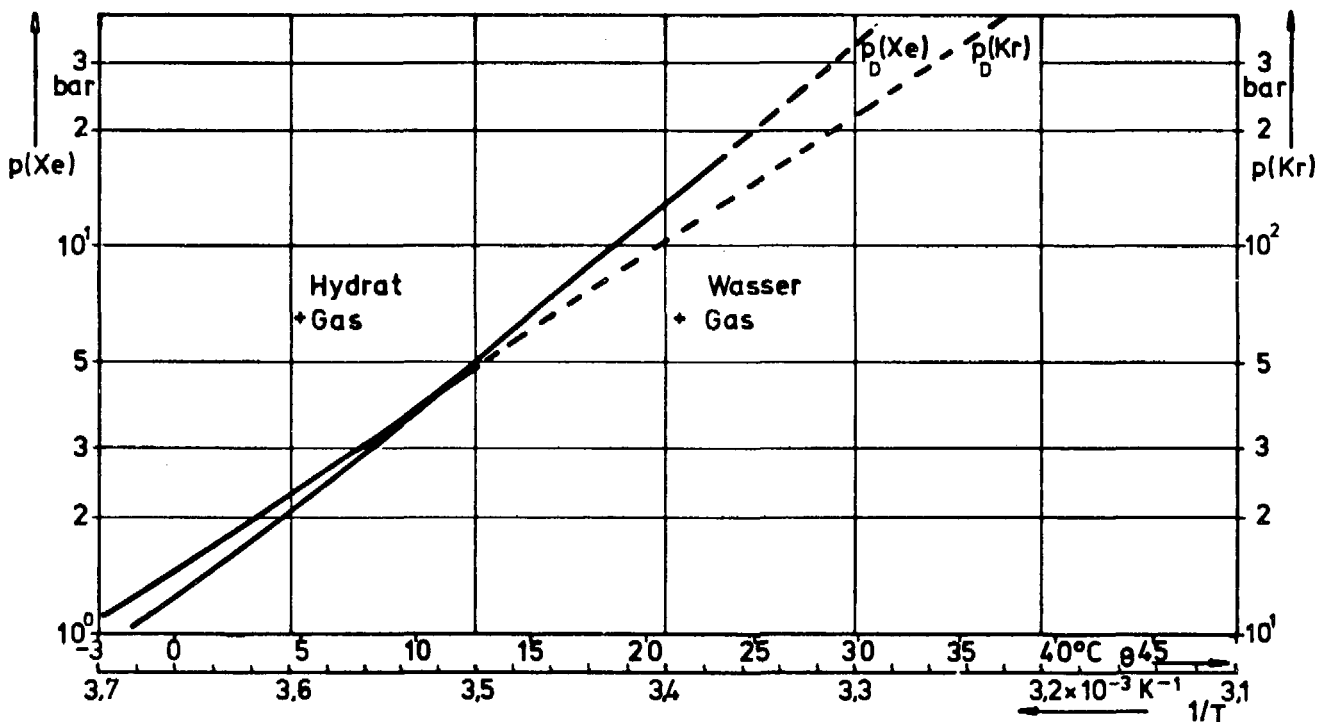


Abb. 3: Dissoziationsfunktion p_D (T) für Kr- und Xe-Hydrat
(— gemessen nach /10/, --- extrapoliert)

Die durchgezogene Gerade stellt die gemessene und die unterbrochene die extrapolierte Tension dar. Diese Relation gilt jedoch im vorliegenden Fall nur näherungsweise. Bei realen Gasen muß sie nach M.v. STACKELBERG /1/ modifiziert werden. Bei höheren Temperaturen und den damit verbundenen Dissoziationsdrücken $p_D(T)$ werden weitere Effekte wirksam, die in der Relation (1) berücksichtigt werden müssen. Dies wird bei den Mitteldruckexperimenten (Kap. 3.5.2) gezeigt und im Anhang B wird darauf näher eingegangen.

STACKELBERG und MEINHOLD /3/ untersuchten Flüssigkeitshydrate, deren kleine Hohlräume mit Gasen wie H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 usw. besetzt wurden. Dadurch entstanden die eingangs erwähnten Flüssigkeitsmischhydrate. Als Beispiel für Gasmischhydrate stellten sie Br/Cl-Hydrat dar, wobei sie annahmen, daß "die Gashydrate untereinander vermutlich in jedem Verhältnis mischbar sind".

BARRER und EDGE /7, 11/ stellten unter anderem aus Gasmischungen von Ar, Kr und Xe bei Temperaturen $\theta \leq -30^\circ C$ Gasmischhydrate dar. Sie ermittelten eine Anreicherung der Gasart mit dem niedrigeren Dissoziationsdruck im Hydrat, indem sie die Gaszusammensetzung des Restgases und die des Hydrates bestimmten. Aus diesen Konzentrationsgrößen $x_i(G)$, $x_i(H)$, $i = Ar, Kr, Xe$ ließ sich ein Trennfaktor η_M angeben (Gl. (5.1) in Kap. 5) und mit einem theoretischen η_{th} nach BARRER und STUART /12/

$$\eta_{th} = \frac{p_D(i)}{p_D(j)} \quad (2)$$

vergleichen.

Im folgenden wird die Nichtexistenz einer kritischen Zersetzungstemperatur T_{DK} durch Mitteldruckexperimente gezeigt.

Die Dissoziationsfunktion $p_D(T)$ ergibt bei logarithmischer Darstellung in diesem Druckbereich keine Gerade. Gasmischhydrate werden mittels Kr/Xe-Gasgemischen durch Niederdruckexperimente in Kap. 3.5.1 dargestellt. In Kap. 5 werden die bei den Niederdruckexperimenten ermittelten Trennfaktoren η_M mit den theoretischen η_{th} verglichen und bezüglich der Trennung von Gasgemischen (hier Kr/Xe-Gasgemisch) durch Hydratbildung Überlegungen angestellt.

3.3 Meßkonzept und Versuchsablauf

Zur Ermittlung des Verhaltens von Kr/Xe-Gasgemischen unter dem Versenkungs- und Gastrennaspekt interessieren der Verlauf der Hydrattension

- bei höheren Temperaturen und
- bei variierender Gaszusammensetzung.

Zusätzlich ist der experimentelle Trennfaktor von Bedeutung. Zur Problemlösung wird daher von folgendem Meßkonzept ausgegangen:

- Hochdruckexperimente bis $p = 500$ bar im Metallautoklaven,
- Mitteldruckexperimente bis $p = 160$ bar im Plexiglasautoklaven,
- Niederdruckexperimente bis $p = 20$ bar im Glas- und Plexiglasautoklaven.

Bei diesen Experimenten wird im allgemeinen Gas vorgelegt und Wasser aufgepreßt. Durch Variation der Temperatur bewegt man sich bei geeigneten Randbedingungen im Phasendiagramm von einem Zustandsgebiet in ein anderes. Am Beispiel der Temperaturabsenkung nach Abb. 4 sei dies erläutert: Im Zustand A besteht das System aus Wasser, Gas und im Wasser gelöstem Gas mit den Größen T_A und p_A (T_A). Bei Verringerung der Temperatur erfolgt Druckabfall

- durch Abkühlung des Gases und
- durch Zunahme der Gaslöslichkeit im Wasser.

Ab Überschreiten des Punktes B besteht die Möglichkeit der Hydratbildung, bis im Extremfall in C die neue Temperatur T_C erreicht, jedoch noch kein Hydrat entstanden ist. Bei konstanter Temperatur wird infolge der Hydratbildung so viel Gas gebunden, bis der Druck auf p_D abgesunken ist und kein neues Hydrat mehr entstehen kann.

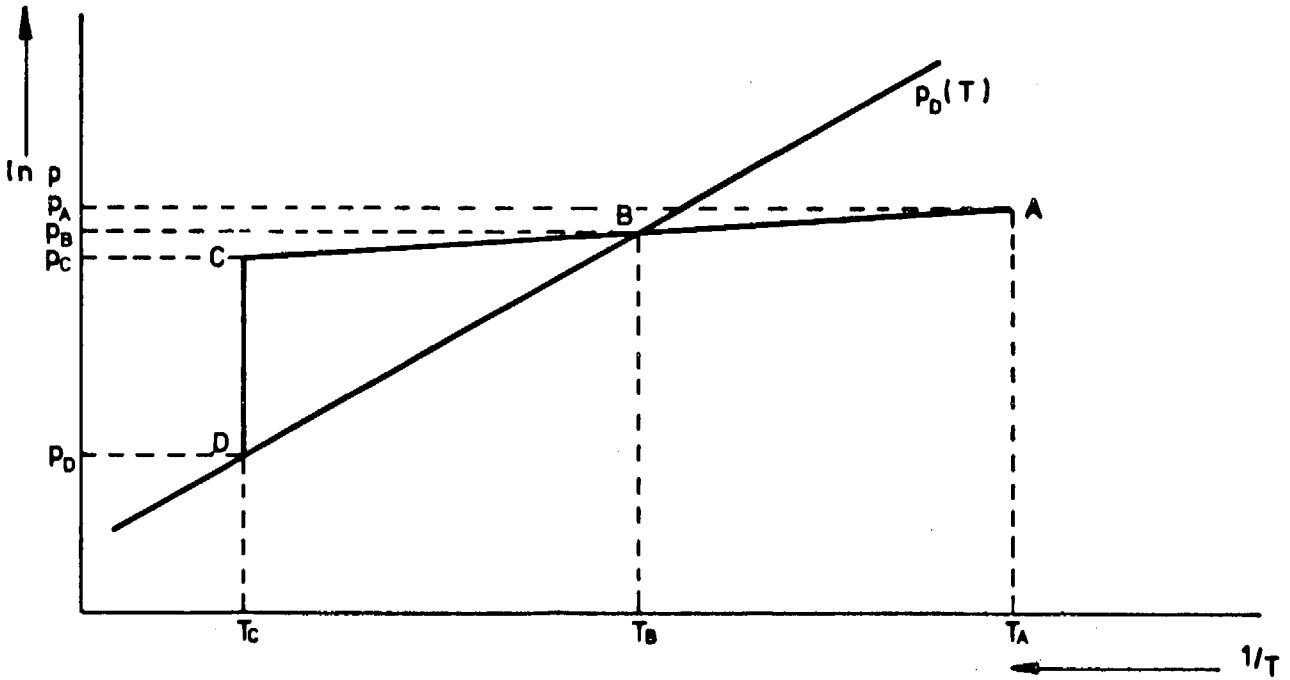


Abb. 4: Allgemeiner Druckverlauf im Zustandsdiagramm zur Ermittlung der Dissoziationsfunktion $p_D(T)$ bei den Versuchen zur Hydratdarstellung

Durch schrittweise langsame Temperaturerhöhung bis T_B (Zerstörung des Hydrats) erhält man durch den sich einstellenden Druck den Verlauf des Dissoziationsdruckes $p_D(T)$. Aus den Randbedingungen (Wassermenge, Gasinhalt, Autoklavenvolumen, Realgas- und Löslichkeitsdaten) kann man auf die Hydratformel bzw. die gebildete Menge Hydrat schließen.

3.4 Versuchsanordnung

Zur Durchführung der Versuche wurde eine Meßanordnung (siehe Abb. 6) nach dem in Abb. 5 gezeigten Verfahrensfließbild aufgebaut, die für die verschiedenen Versuchsabschnitte jeweils modifiziert wurde.

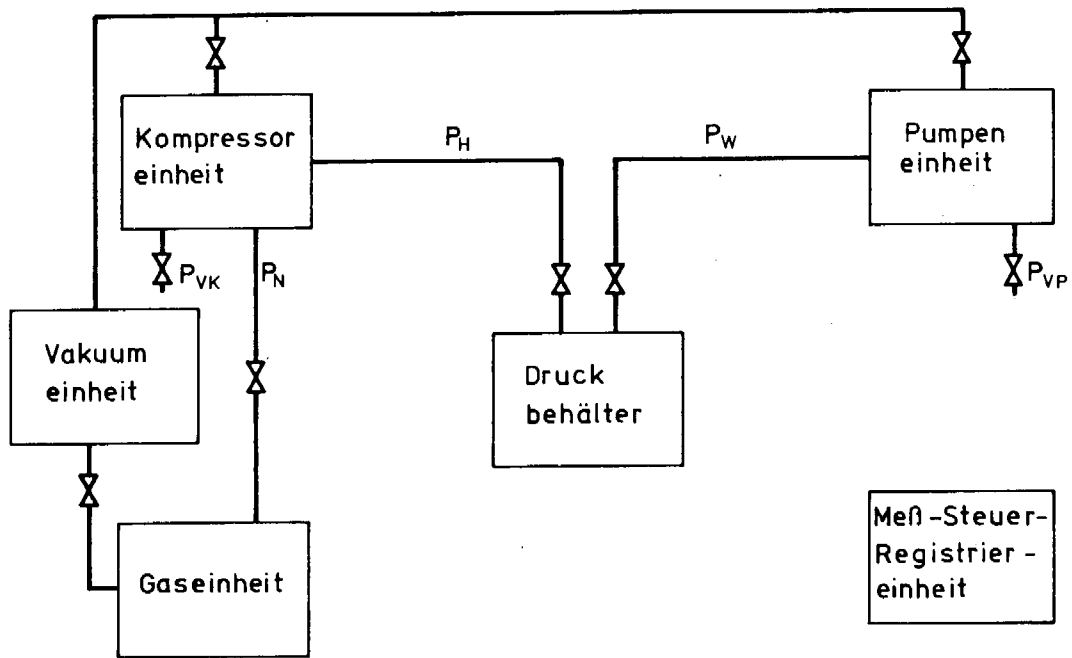


Abb. 5: Verfahrensfließbild zur Versuchsdurchführung

- Die Vakkumeinheit dient im wesentlichen dazu, Restgase aus dem System zu entfernen. Es wurde dafür eine Drehschiebervakuumpumpe der Fa. Leybold Heraeus, Typ trivac D8A verwendet.
- Aufgabe der Gaseinheit ist es, verschiedene Gase (He, Ar, Kr, Xe) aus Gasflaschen über Reduzierventile der Kompressoreinheit bei konstantem Druck bereitzustellen.
- Mittels Kompressorstation besteht die Möglichkeit, das von der Gaseinheit mit dem Druck p_N gelieferte Gas auf einen maximalen Druck $p_H = 500$ bar im Autoklaven zu verdichten. Verwendung fand ein pneumatischer Kolbenkompressor der Fa. Schmitt, Kranz & Co., Zorge, Typ DLE 15/75; mittels Niederdruck p_N und Antriebsdruck p_{VK} (Druckluft) ließ sich der maximale Druck p_H sicher einstellen.
- Zur Pumpeneinheit gehören ein Vorratsgefäß, eine Bürette und eine Hochdruckpumpe.

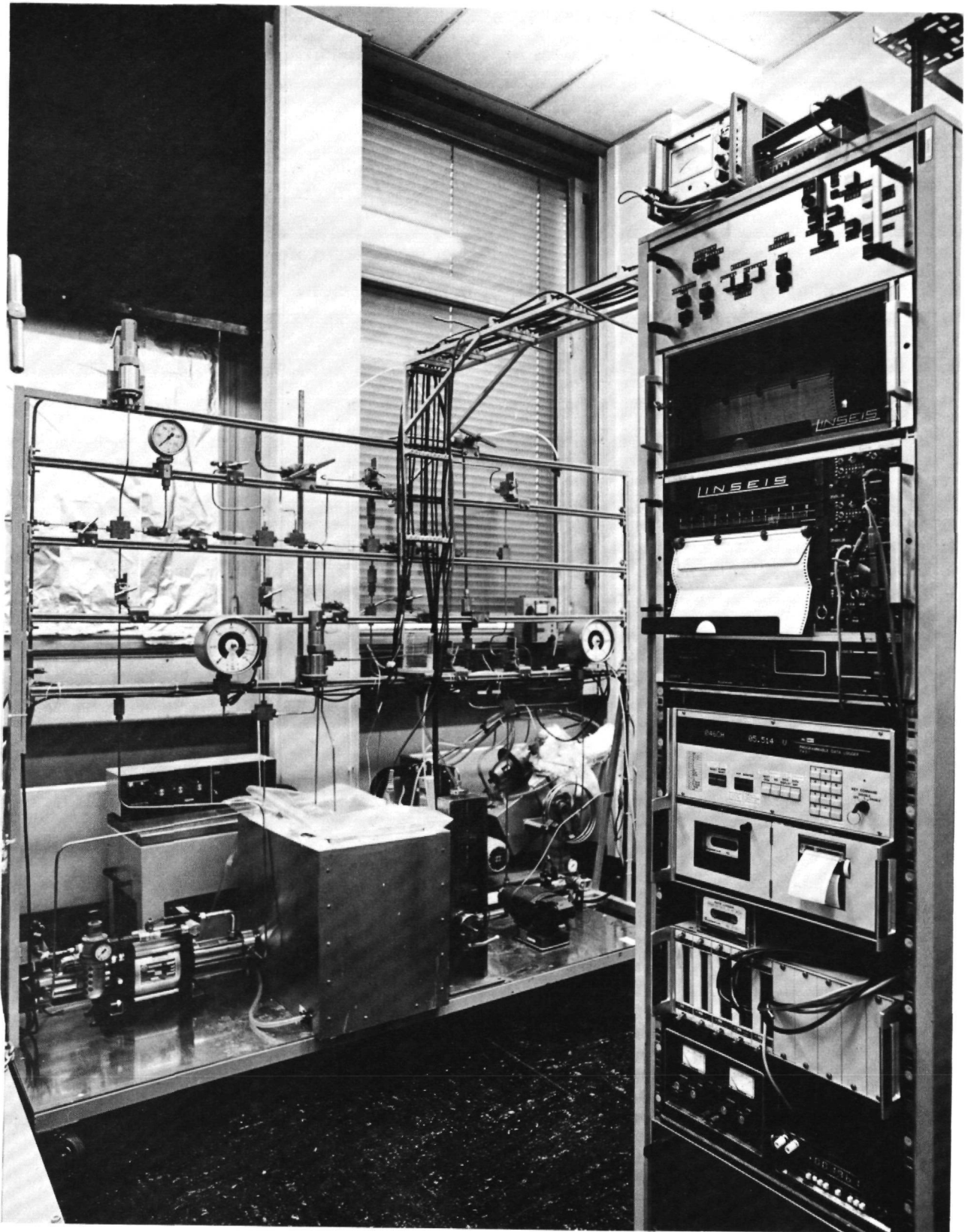


Abb. 6: Versuchsaufbau zur Kr/Xe-Hydratdarstellung

Das Vorratsgefäß dient als Vorlage für die Bürette, aus der die Pumpe das Wasser in den Autoklaven fördert. Vielfache des Bürettenvolumens bestimmen demnach das in den Autoklaven gepumpte Wasservolumen.

Aus Reinheits- und Sicherheitsgründen wurde eine elektropneumatisch angetriebene Membran-Dosierpumpe MRX-05.6 der Fa. Burdosa benutzt.

Der Maximaldruck $p_W = 500$ bar wird durch den Arbeitsdruck p_{VP} (Druckluft) bestimmt, während die Fördermenge über den Hub und die Hubfrequenz variiert wird.

- Zur Versuchsdurchführung wurden je nach Problemstellung verschiedene Druckbehälter (Autoklaven) mit ihren Sensoren verwendet; diese werden im Kap. 3.5 "Versuchsdurchführung und Ergebnisse" jeweils erläutert.

Alle Experimente mußten bei definierten Autoklaventemperaturen stattfinden, die mittels Kältethermostat F3K der Fa. Haake, Karlsruhe, eingestellt wurden.

- Zur Registrierung der Meßgrößen dienten je ein 12-Kanal Punktdrucker LD 12, ein 4 Kanal-Schreiber der Fa. Linseis und ein Datalogger der Fa. Sansei.

3.5 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Es wurden Hoch-, Mittel- und Niederdruckexperimente durchgeführt, bei denen Gas vorgelegt und Wasser eingepreßt wurde. Durch Absenken der Temperatur bestand die Möglichkeit der Hydratbildung. Da sich in Vorversuchen herausstellte, daß die Hydratbildung unter Umständen langsam erfolgen würde, wurde aus Zeitgründen als Hochdruckexperiment die "Simulation des Versenkungsvorganges" zuerst durchgeführt. Zur Erklärung der dabei aufgetretenen Phänomene werden die Nieder- und Mitteldruckversuche mit herangezogen.

3.5.1. Niederdruckexperimente

Für die Experimente wurde eine Druckbehältereinheit benutzt, deren schematischer Aufbau in Abbildung 7 verdeutlicht ist.

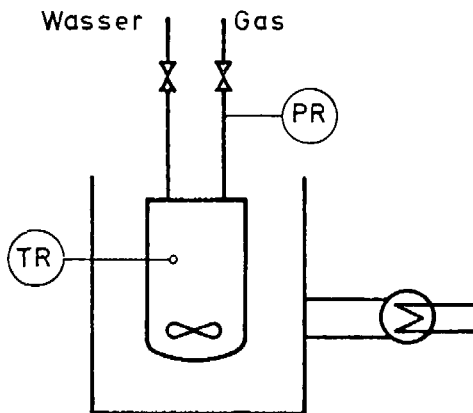


Abb. 7: Meßanordnung (Druckbehälter) zur Durchführung der Nieder- und Mitteldruckexperimente bei $p \leq 160$ bar

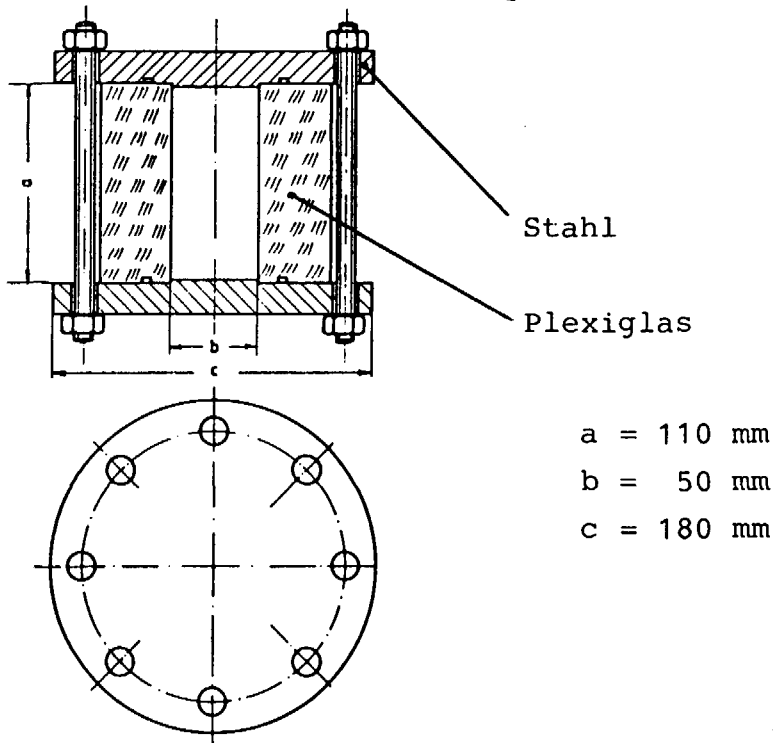


Abb. 8: Plexiglasautoklav

Als Druckbehälter bis $p = 15$ bar diente ein Autoklav der Fa. Schott/Mainz aus Duran-Glas, der später durch einen Plexiglas-

autoklaven bis $p = 20$ bar eigener Herstellung nach Abb. 8 ersetzt wurde. Der Druck p wurde mittels Druckaufnehmer Typ 242 pc 250 g der Fa. Honeywell/Offenbach gemessen. Zur Durchmischung diente ein Magnetrührer, dessen Drehzahl variiert werden konnte.

Der Autoklav wurde mittels Kryostaten F3K der Fa. Haake (Karlsruhe) temperiert. Seine Innentemperatur wurde mit einem Widerstandsthermometer Pt 100 der Fa. Philips gemessen.

Die bei der Hydratdarstellung im Niederdruckbereich auftretenden typischen Phänomene seien an einem Beispiel dargestellt, bei dem Gas der Zusammensetzung

$$x_{\text{Kr}}^{\circ} = 0,1$$

$$x_{\text{Xe}}^{\circ} = 0,9$$

im evakuierten Autoklaven ($V_A = 217 \text{ cm}^3$) vorgelegt und anschließend $V_W = 125,6 \text{ cm}^3$ destilliertes Wasser ($\hat{=}$ 8 Büretten) eingepreßt wurde. Abb. 9 zeigt den Autoklaven im Zustand "A". Zur Verdeutlichung wurde das Wasser grün eingefärbt.

- Bei $\Theta = 25^{\circ}\text{C} \hat{=} T_A$ stellte sich ein Druck $p = 18,4 \text{ bar} \hat{=} p_A \leq p_D(T_A)$ ein (vergleiche Abb. 4). Da sich bei diesen Randbedingungen kein Hydrat bilden kann, wird der Druck p nur durch das Realgasverhalten des Gasgemisches und dessen Löslichkeit im Wasser bestimmt.
- Durch Absenken der Badtemperatur wurde die Temperatur T_B (vergl. Abb. 4) unterschritten und T_C erreicht. An der Grenzfläche Wasser-Gas entstand eine "Haut" aus Kr/Xe-Hydrat.
- Ein mit der Hautbildung verbundener Druckabfall Δp kam zum Stillstand.
- Durch starkes Rühren konnte die Haut zerstört und mit Wasser verwirbelt werden.

Abb. 10 zeigt den Effekt, wo sich bereits Hydrat gebildet hat und als weiße Flocken vom Magnetrührer durch das

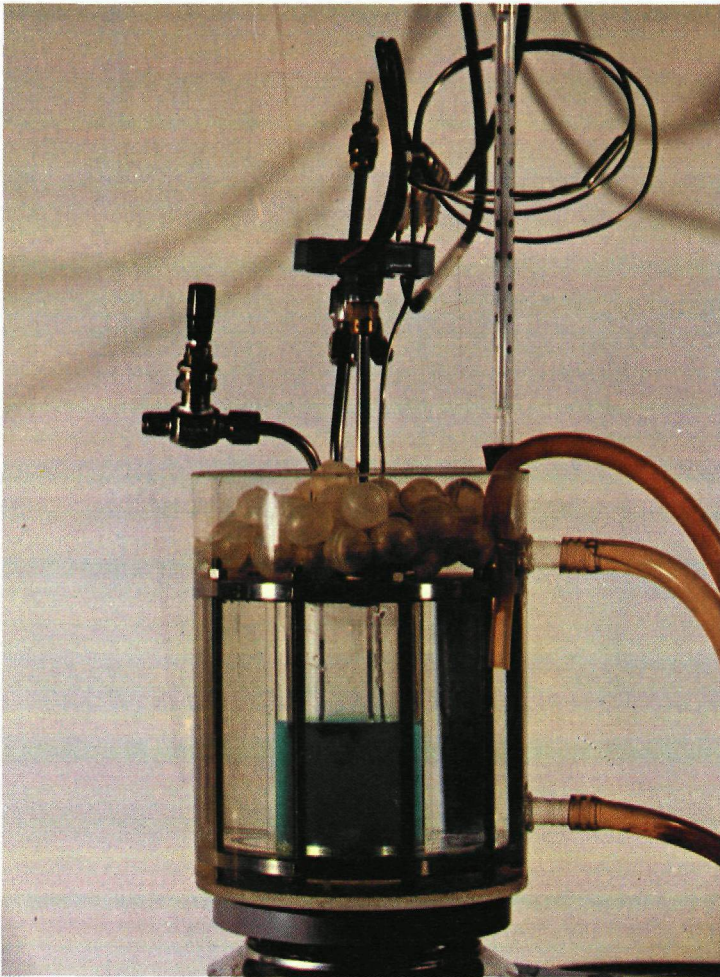


Abb. 9: Autoklav beim
Niederdruckversuch

(Zustand "A")

$$\Theta = 25^{\circ}\text{C}$$

$$p = 18,4 \text{ bar}$$

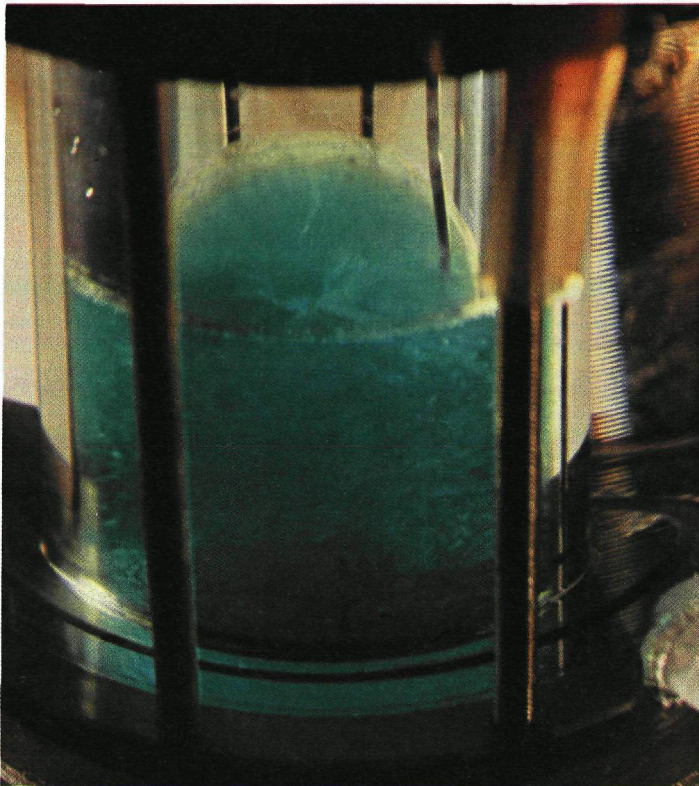


Abb. 10: "Hautbildung"
bei der Kr/Xe-Hydrat-
darstellung

$$p_D(T_C) \leq p \leq p_C(T_C)$$

Wasser gewirbelt wird. Durch diese Wirbelbewegung wird die Haut trichterförmig ausgebildet. Sie ist ca. 1 - 2 mm dick und als weißer Streifen am Innenrand des Autoklaven erkennbar.

- Daraus resultierte ein erneuter Druckabfall, der sich verringerte, bis bei gleichbleibender Temperatur

$$\Theta = 0^{\circ}\text{C} \hat{=} T_c$$

der Dissoziationsdruck

$$p_D (\Theta = 0^{\circ}\text{C}) = 2,5 \text{ bar} = p_D (T_c)$$

erreicht wurde.

- In diesem Zustand existierte die Haut nicht mehr und es befand sich im Wasser ein weißer flockiger Niederschlag, das Kr/Xe-Mischhydrat. Abbildung 12 zeigt den Autoklaven in diesem Zustand.
- Der zeitliche Verlauf der Hydratbildung ist in Abbildung 11 dargestellt; man erkennt, daß die Hydratbildung in diesem

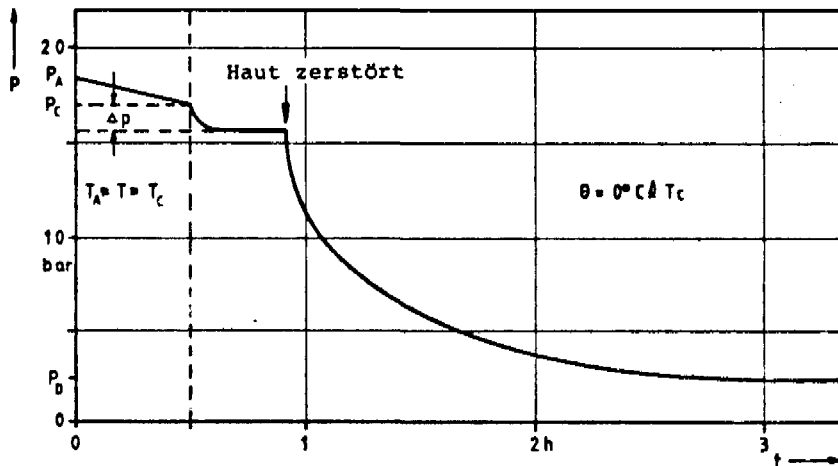


Abb. 11: Zeitlicher Druckverlauf bei der Hydratbildung

Fall nach ca. 2 h beendet ist. Für einen möglichst schnellen Ablauf der Hydratbildung ist es wesentlich, daß sich durch geeignete Maßnahmen (z. B. starkes Rühren) keine Haut bilden kann. Andernfalls wird sich die Haut (Hydratschicht) verstärken und die Hydratreaktion weiter drosseln.

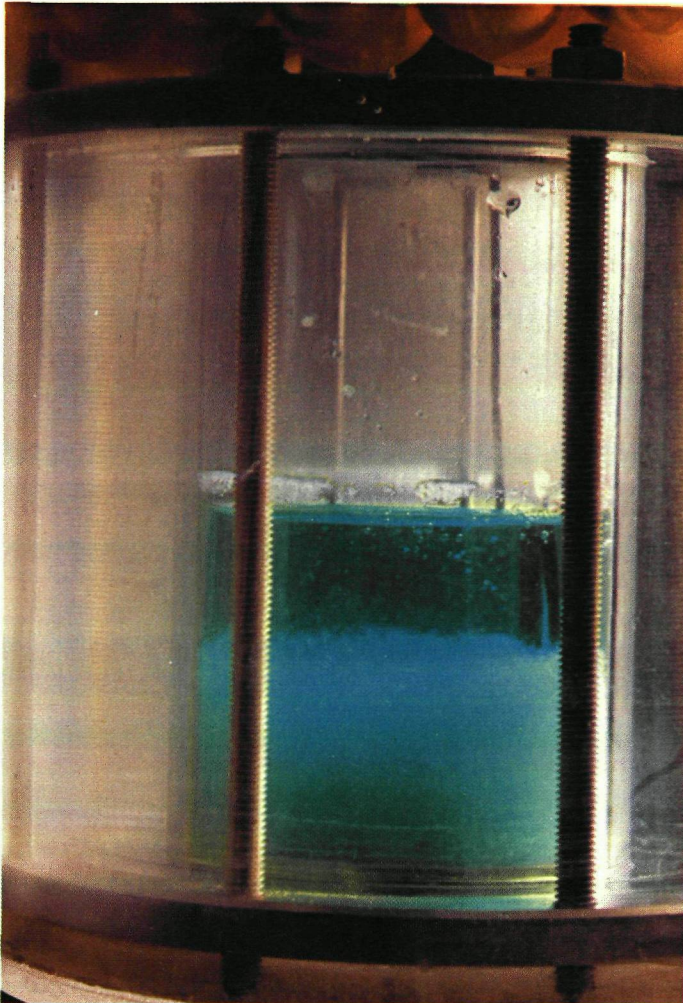


Abb. 12: Kr/Xe-Hydrat
im Gleichgewichtszustand
 $\Theta = 0^{\circ}\text{C}$
 $p = 2,5 \text{ bar}$



Abb. 14: Kr/Xe-Hydrat
im Gleichgewichtszu-
stand
 $\Theta = 20^{\circ}\text{C}$
 $p = 13,4 \text{ bar}$

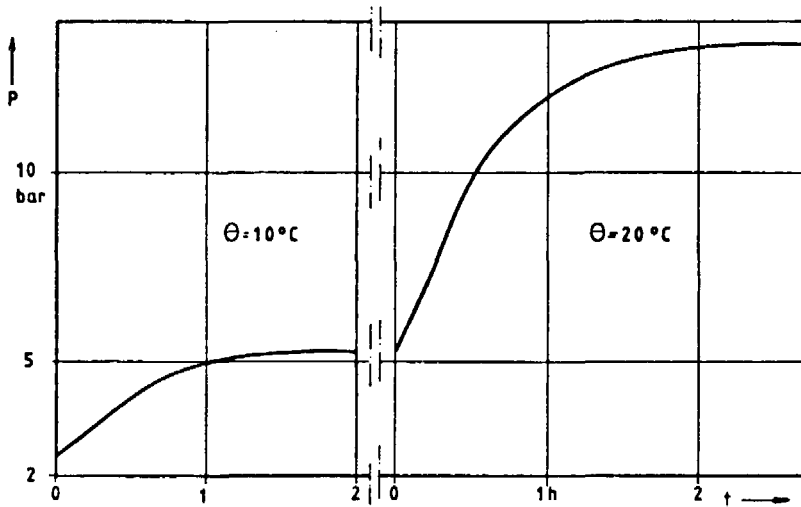


Abb. 13: Zeitlicher Druckverlauf bei der Ermittlung der Dissoziationsfunktion $p_D(T)$

- Indem die Temperatur Θ sukzessive auf $\Theta = 20^\circ\text{C} \leq \hat{=} T_B$ erhöht und der sich jeweils einstellende Gleichgewichtsdruck ermittelt wurde (Abb. 13), ergab sich die Dissoziationsfunktion $p_D(T)$. Nach ca. 2 h herrschte im System Gleichgewicht.
- Nach jeder Temperaturerhöhung verringerte sich die Menge des flockigen Niederschlages, wie Abb. 14 für $\Theta = 20^\circ\text{C}$ und $p_D(20^\circ\text{C}) = 13,4$ bar verdeutlicht.

Diese Effekte können dahingehend interpretiert werden, daß bei Unterschreiten der Temperatur T_B an der Grenzfläche Wasser/Gas diffusionsbedingt die Konzentration von Gas in Wasser maximal ist. An dieser Grenzfläche bildet sich zuerst Hydrat als Festkörper. Durch Hydratbildung wird dem Gasraum Gas entzogen, was zu einem Druckabfall im System führt.

Da zur weiteren Hydratbildung Gas durch die "Haut" (Hydratschicht) in das Wasser diffundieren muß, wird dieser Vorgang durch die Hydratschicht gebremst.

Durch starkes Rühren und die damit verbundene mechanische Zerstörung der Trennschicht ist es möglich, die Hydratbildung wieder zu aktivieren und bei gegebener Temperatur T in Gang zu halten, bis der Dissoziationsdruck $p_D(T)$ erreicht ist. Das System Wasser, Gas, Hydrat und im Wasser gelöstes Gas ist dann im Gleichgewicht.

Bei mikroskopischer Betrachtungsweise sind zu Reaktionsbeginn die Hohlräume im Hydrat zum Teil mit Gasatomen besetzt. Makroskopisch ist dadurch die Dichte ρ_H des Hydrates

$$\rho_H \leq 1 \text{ g/cm}^3$$

und das Hydrat schwimmt an der Wasseroberfläche. Mit zunehmender Zeitdauer werden die leeren Hohlräume mit Gasatomen gefüllt. Die Dichte ρ_H nimmt zu, bis

$$\rho_H \geq 1 \text{ g/cm}^3$$

wird und das Hydrat als flockiger Niederschlag zu Boden sinkt.

In Anhang A wird die Hydratdichte als Funktion des Besetzungsgrades abgeleitet.

Mit dieser prinzipiellen Vorgehensweise wurden eine Reihe von systematischen Niederdruckexperimenten durchgeführt. Es wurden 3 verschiedene Gasgemische mit folgenden Molenbrüchen

$$\begin{array}{lll} 1: & x_{xe}^o & \approx 0,1 \\ 2: & x_{xe}^o & \approx 0,5 \\ 3: & x_{xe}^o & \approx 0,9 \end{array}$$

vorgelegt. Durch Zudosieren einer definierten Menge destillierten Wassers ließ sich ein bestimmter Ausgangsdruck $a, b, c \dots$, bei dem noch kein Hydrat entstanden war (Zustand "A"), im Autoklaven einstellen. Entsprechend dem vorher beschriebenen Versuchsablauf wurde die Temperatur abgesenkt; durch Messung des Gleichgewichtsdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur wurde die Dissoziations-

funktion a , b , c ... für das jeweils vorgelegte Gasgemisch 1, 2, 3 gemessen.

Die so experimentell erhaltenen Hydrattensionen sind in Abb. 15 als Ergebnis, einschließlich der Tension für das reine Kr- bzw. Xe-Hydrat, dargestellt. Die Entstehung der Kurvenscharen $p_D(T)$ bei der Darstellung von Kr/Xe-Hydrat wird in Anhang C erklärt.

Bei bestimmten Temperaturen Θ wurden dem Gasraum des Autoklaven außerdem Gasproben entnommen und gaschromatographisch analysiert. Dabei ergab sich erwartungsgemäß, daß sich die Gaszusammensetzung in Richtung auf eine Anreicherung der Kryptonkomponente im Gasraum änderte. Dieser Effekt nahm mit abnehmendem Gasvolumen im Autoklaven zu. Die so experimentell ermittelten Trennfaktoren $\eta_M(T)$ konnten mit den jeweiligen theoretischen Trennfaktoren $\eta_{th}(T)$ verglichen werden. In Kapitel 5 wird auf das Phänomen der Trennung von Gasgemischen bei der Hydratbildung und auf die experimentellen Ergebnisse (Tabellen 2.1-2.3, S. 40-42) näher eingegangen.

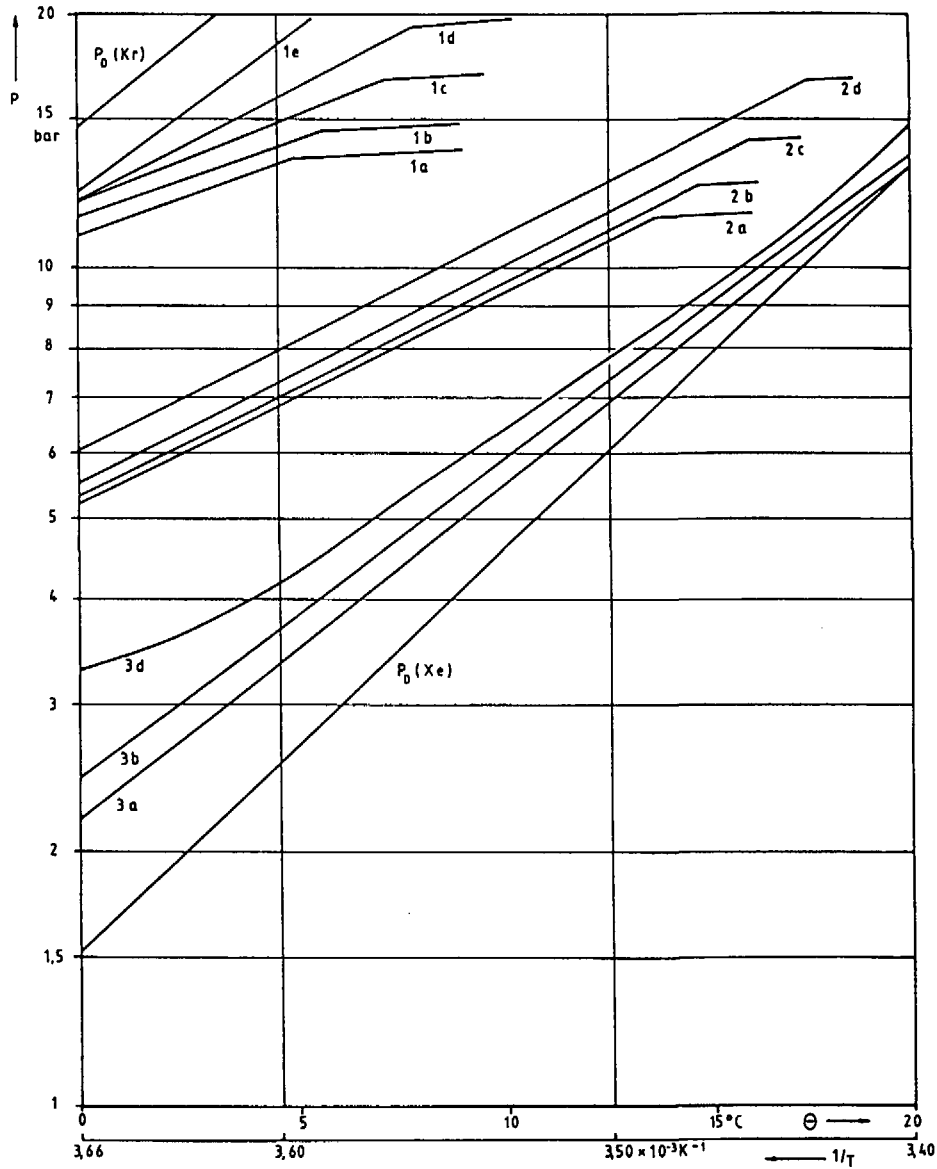


Abb. 15: Dissoziationsfunktionen $p_D(T, x)$ für Kr/Xe-Hydrate bei verschiedenen vorgelegten Gasmischungen und Ausgangsdrücken (Tabellen 2.1-2.3, S. 40-42)

3.5.2-----Mitteldruckexperimente

Zur Bestimmung der Hydrattension von reinem Kr- und Xe-Hydrat und zum Nachweis des Verhaltens eines Kr/Xe-Gasgemisches mit einer Anfangsgaszusammensetzung von $x_{\text{Xe}}^0 \approx 0,5$ wurden Mitteldruckexperimente bis zu einem Druck $p = 160$ bar geführt.

Hierbei wurde prinzipiell die Meßanordnung nach Abbildung 7 benutzt, allerdings mit einem gegenüber den Niederdruckexperimenten modifizierten Plexiglasautoklaven und einem anderen Druckaufnehmer (P 741-0001 der Fa. Schaevitz, Berkshire, England).

Bei der Darstellung des Kr- bzw. Xe-Hydrats wurde Gas im evakuierten Autoklaven vorgelegt und anschließend dest. Wasser zudosiert, bis die Hydratbildung bei einer bestimmten konstanten Temperatur einsetzte. Durch die Hydratbildung erfolgte ein Druckabfall, der dem Dissoziationsdruck $p_D(T)$ bei der Temperatur T im Gleichgewicht entsprach. Durch Temperatur- und Druckerhöhung mittels Zudosieren von dest. Wasser konnten auf diese Art und Weise die Dissoziationsfunktionen $p_D(T)$ für Kr- und Xe-Hydrat ermittelt werden.

Abbildung 16 gibt den Verlauf der beiden Funktionen wieder. Bei beiden Funktionen $p_D(T)$ ergaben sich für Drücke oberhalb $p \approx 50$ bar beträchtliche Abweichungen von den extrapolierten (unterbrochene Linie) Geraden. Diese Nichtlinearität bei logarithmischer Darstellung wird bereits bei M.v. STACKELBERG /1/ erwähnt (siehe Kap. 3.2). Im Anhang B wird dieses Phänomen für Kr- und Xe-Hydrat überprüft. Die Nichtlinearität bei logarithmischer Darstellung der Hydrattensionen wird für die in Kapitel 5 näher erläuterten Trennung von Gasgemischen durch Hydratbildung wesentlich sein.

Die beim Xenonversuch aufgetretenen Phänomene seien mit Hilfe des Zustandsdiagramms nach Abb. 17 erläutert.

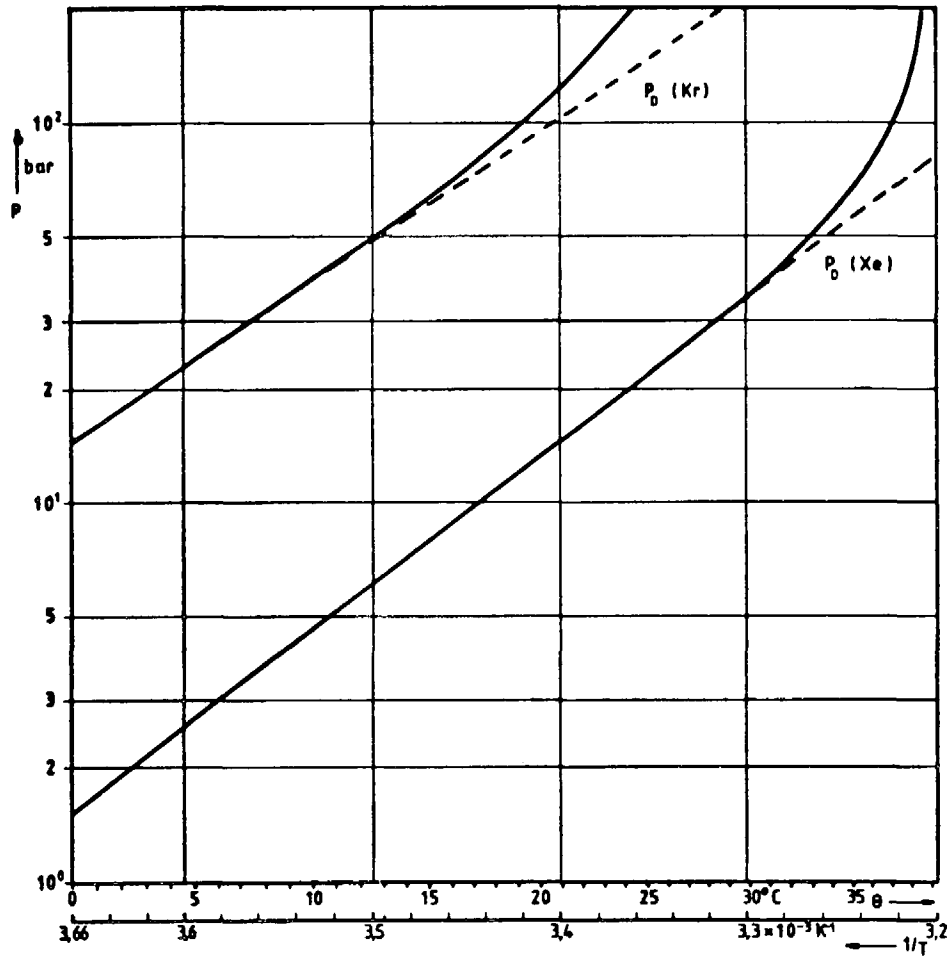


Abb. 16: Dissoziationsfunktionen $p_D(T)$ für Kr und Xe
(— experimentell, --- extrapoliert)

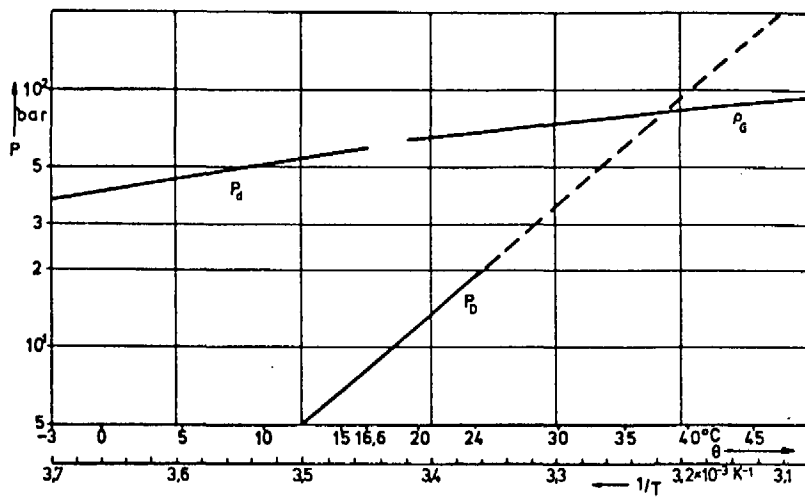


Abb. 17: Zustandsdiagramm für Xenon (--- extrapolierte Xe-Hydrattension)

Die Abbildung zeigt die Dissoziationsfunktion $p_D(T)$ (Meßwerte aus /10/, extrapoliert) sowie die Dichtefunktion $\rho_G(T) \geq 1 \text{ g/cm}^3$ und die Dampfdruckkurve $p_d(T)$ aus dem Gasehandbuch der Fa. Messer Griesheim /13/.

Beim Experiment wurde Xe-Gas bei $p \approx 40$ bar und Raumtemperatur vorgelegt und grün angefärbtes Wasser aufgepreßt. Die Temperatur wurde auf $\Theta = 45^\circ\text{C}$ gehalten. Man befand sich damit unterhalb der Funktionen $p_D(T)$ und $\rho_G(T)$, und es lag ein System Gas, Wasser und in Wasser gelöstes Gas ohne Hydratbildung vor.

Abbildung 18 zeigt den Autoklaven in diesem Zustand im thermostatisierten Bad. Am Boden liegt der Magnetrührer. Das Druckmeßsystem wurde durch eine Druckübertragerflüssigkeit (Pumpenöl) und Latexhütchen (gelbe Gummikappe) vom Gas/Wasser/Hydrat-System getrennt. So konnte ein Verstopfen des Druckaufnehmeranschlusses und eine damit verbundene Druckfehlmessung vermieden werden.

Durch fortwährendes Zudosieren von Wasser erhöhte sich im System der Druck p . Im Zustandsdiagramm bewegte man sich senkrecht aufwärts und näherte sich der Dichtefunktion $\rho_G(T) \geq 1 \text{ g/cm}^3$.

Bei zunehmendem Gasdruck sank das von oben zudosierte Wasser tropfenweise und langsam durch die Gasphase zur Wasseroberfläche. Diese nahm konvexe Gestalt an. Abbildung 19 zeigt den Autoklaven in diesem Zustand mit einem Wassertropfen kurz über der konvexen Wasseroberfläche.

Die Dichte des Xe-Gases wurde schließlich größer als die des Wassers. Das Gas sank als Gasblase zu Boden und verdrängte das Wasser an die Decke des Autoklaven. Abbildung 20 zeigt das solchermaßen "gekippte" System. Der Magnetrührer befindet sich im verdichteten Xe-Gas am Boden des Autoklaven.

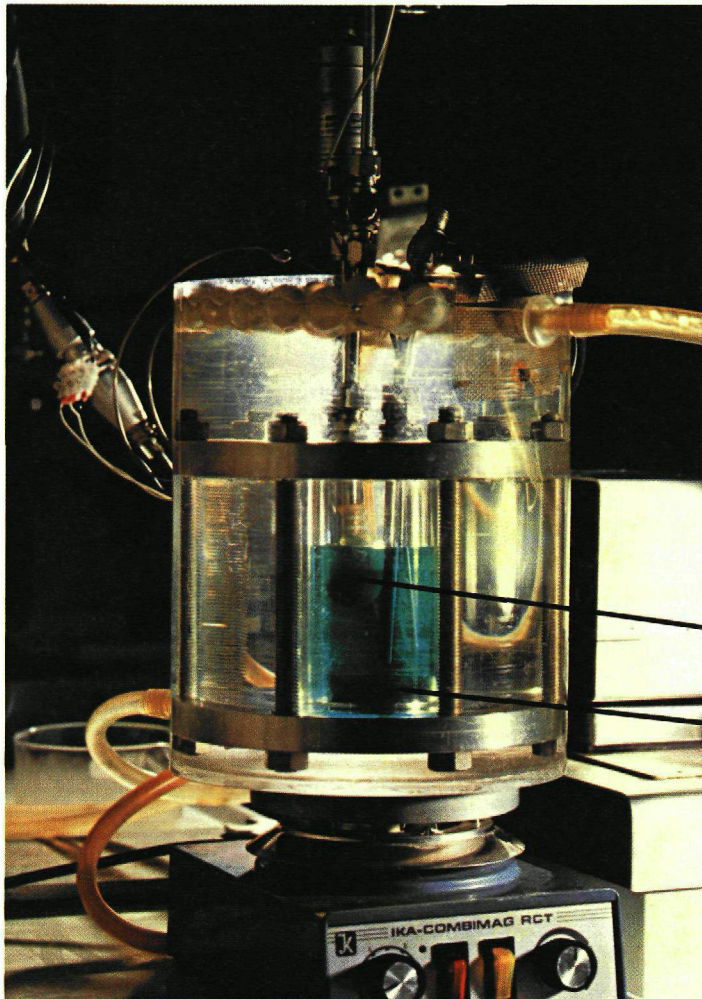


Abb. 18: Mitteldruck-
versuchsaufbau beim Xe-
Experiment

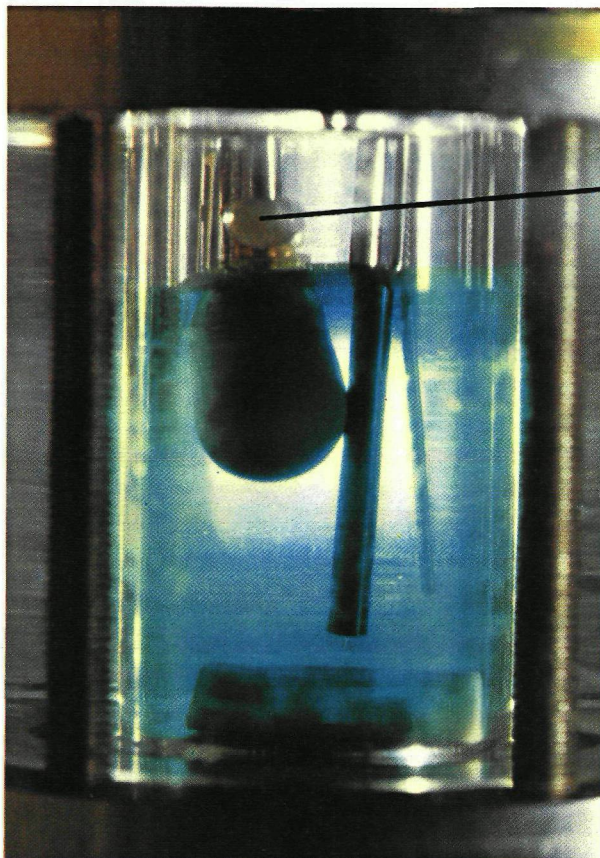
$\Theta = 45^\circ\text{C}$

$p \leq 90 \text{ bar}$

keine Hydratbildung

Gummikappe

Magnetrührer



langsam sinkender
Wassertropfen

Abb. 19: Druckerhöhung
durch tropfenweises Zu-
dosieren von Wasser
($\Theta = 45^\circ\text{C}$; $p \approx 90 \text{ bar}$;
keine Hydratbildung)

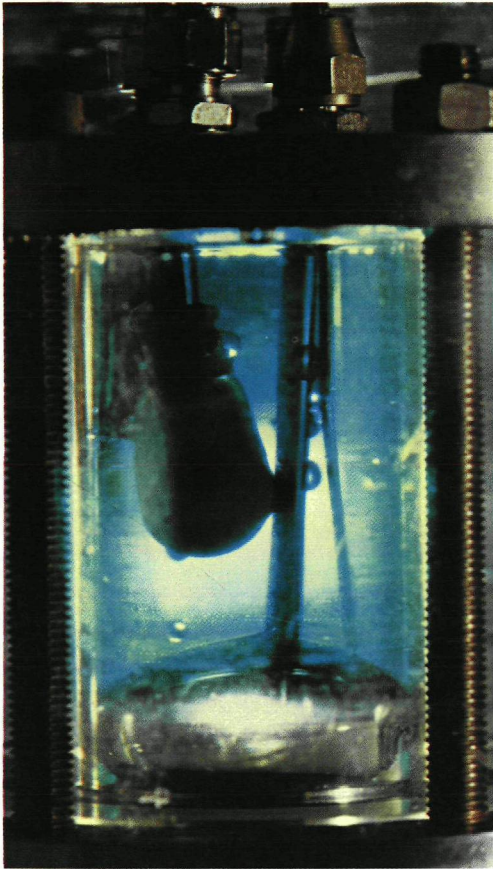


Abb. 20: Durch Druckerhöhung erzwungenes Sinken der verdichteten Gasblase
(keine Hydratbildung)

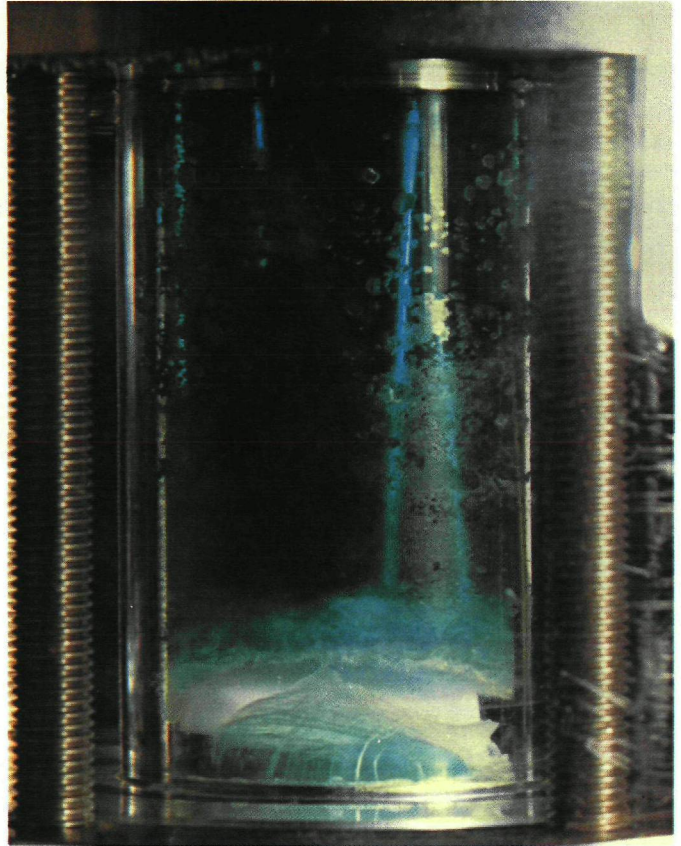


Abb. 21: Xe-Hydratschicht an der Grenzfläche Gas-Wasser
 $\Theta = 37^{\circ}\text{C}$; $p = 100 \text{ bar}$

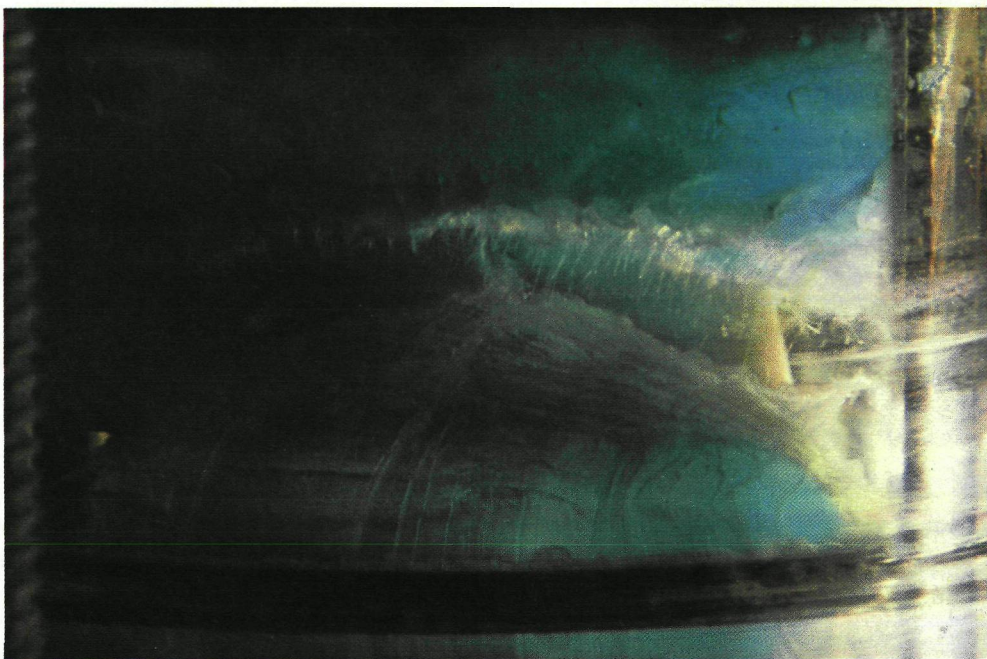


Abb. 22: Nadelförmiges Wachstum von Xe-Hydrat vom Wasser in den Gasraum (Ausschnitt von Abb. 21)

Durch weiteres Zudosieren von Wasser bei gleichzeitiger Absenkung der Temperatur wurde der Druck konstant gehalten. Man bewegte sich im Zustandsdiagramm waagerecht vom System Gas, Wasser und in Wasser gelöstem Gas durch Schneiden der Hydrat-tension $p_D(T)$ in den Hydratbereich. Abbildung 21 zeigt das Xe-Hydrat, das sich am Boden des Autoklaven an der Grenzschicht Gas/Wasser gebildet hat. Aus der Detailaufnahme in Abbildung 22 läßt sich erkennen, daß das Xe-Hydrat in Gestalt feiner Nadeln vom Wasser in das verdichtete Gas hineinwächst. Nach der Wasser-dosierung sank der Druck auf den für die Temperatur typischen Dissoziationsdruck $p_D(T)$ und die Gasdichte war $\rho(p_D, T) \geq 1$.

Im Falle des Kr/Xe-Experiments wurde ein Gasgemisch, bestehend aus Kr und Xe, mit ca. $x_{Xe}^o = 0,5$ vorgelegt und bei der Temperatur ca. $\Theta = 40^\circ\text{C}$ Wasser eingepreßt. Bei einem Druck $p \approx 160$ bar wurde die Dichte des Gasgemisches größer als die des Wassers, und die Gasblase sank wie beim Xenonexperiment zu Boden.

Durch weiteres Zudosieren von Wasser bei gleichzeitiger Absenkung der Temperatur auf $\Theta = 28^\circ\text{C}$ wurde der Druck p konstant gehalten und man bewegte sich in den Hydratbereich. An der Grenzfläche Gas-Wasser entstand eine Schicht aus Kr/Xe-Mischhydrat, die im Gegensatz zum reinen Xe-Experiment in das Wasser hineinwuchs. Abbildung 23 zeigt den Autoklaven mit dem in das obenliegende Wasser hineinwachsenden Mischhydrat.

Die unterschiedlichen Wachstumsrichtungen der beiden Hydrate (Xe-Hydrat und Kr/Xe-Mischhydrat) lassen sich dahingehend interpretieren, daß im Vergleich zur Dichte des Wassers ρ_W nicht nur die Hydratdichte ρ_H , sondern auch die Gasdichte ρ_G einen wesentlichen Einfluß auf dieses Phänomen besitzt. Demnach wird die Richtung der Hydratbildung durch folgende Relationen bestimmt:

$$\begin{array}{ll} \rho_H \leq \rho_W \leq \rho_G & : \quad \text{Grenzfläche} \rightarrow \text{Wasser} \\ \rho_W \leq \rho_H \leq \rho_G & : \quad \text{Grenzfläche} \rightarrow \text{Wasser} \\ \rho_W \leq \rho_G \leq \rho_H & : \quad \text{Grenzfläche} \rightarrow \text{Gas} \\ \rho_G \leq \rho_W \leq \rho_H & : \quad \text{Grenzfläche} \rightarrow \text{Wasser} \end{array}$$

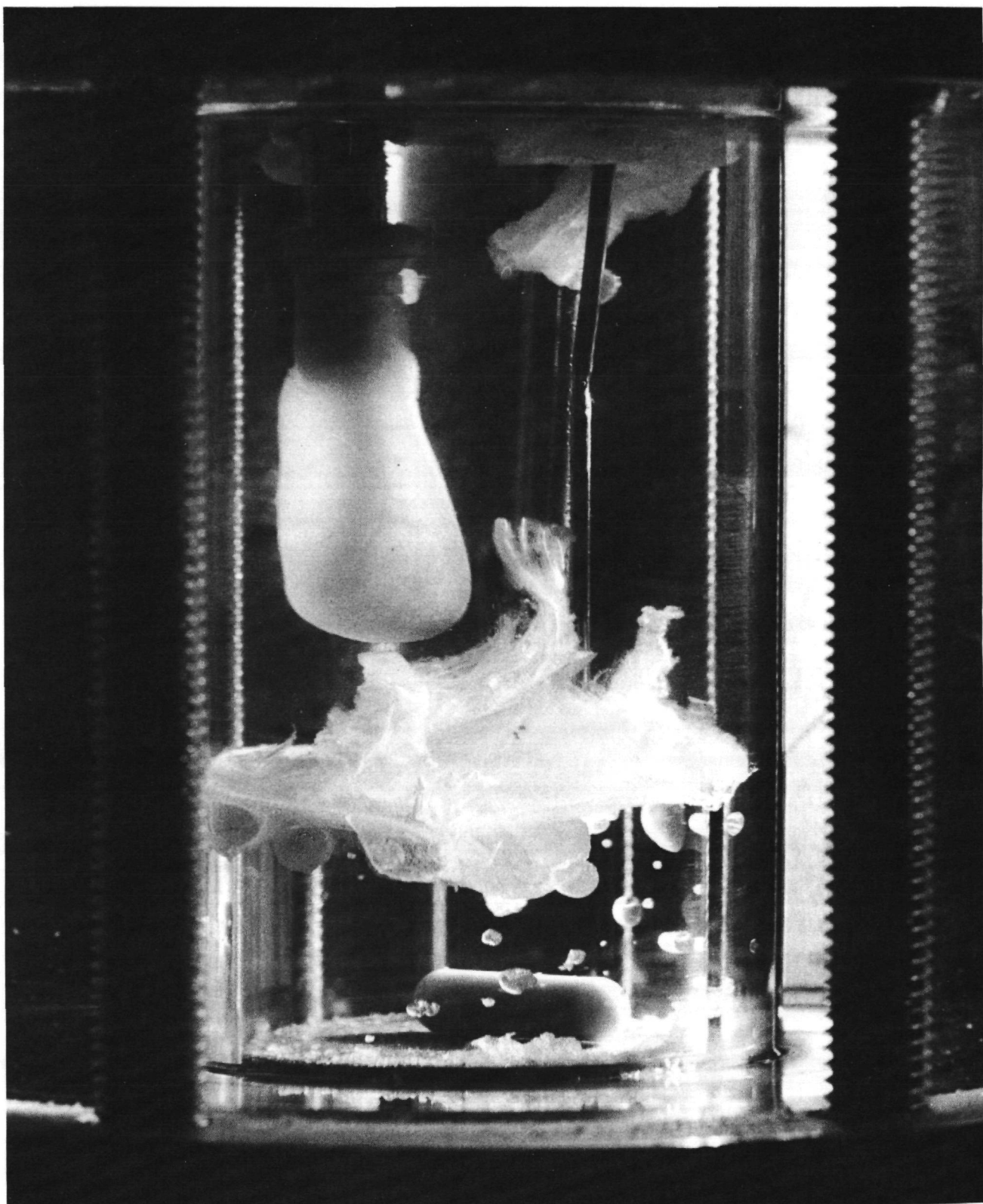


Abb. 23: Kr/Xe-Mischhydrat als weiße, kristalline Trennschicht zwischen wässriger (oben) und gasförmiger (unten) Phase ($\Theta \approx 28^\circ\text{C}$; $p \approx 160 \text{ bar}$)

Durch die Mitteldruckexperimente konnte auf diese Weise das nichtlineare Verhalten der Hydrattension bei logarithmischer Darstellung für reine Gashydrate ermittelt werden. Es fand ein "Umkippen" des Systems für Xe-Hydrat und Kr/Xe-Mischhydrat entsprechend den Dichteverhältnissen statt. Durch diese Versuche der Hydratdarstellung im erhöhten Druckbereich ($p \leq 160$ bar) läßt sich auf das Verhalten von Kr/Xe-Gasgemischen unter Tiefseebedingungen (Kap. 4) und für den Fall der Gastrennung durch Hydratbildung (Kap. 5) auf einen optimalen Arbeitsbereich schließen.

3.5.3 Hochdruckexperimente

Es wurden zwei Hochdruckexperimente bis $p = 500$ bar in Metallautoklaven der Fa. A. Hofer, Mülheim/Ruhr, Mat.-Nr. 1.4439 durchgeführt. Die in Abbildung 7 gezeigte Meßanordnung wurde dahingehend modifiziert, daß Wasseranschluß und Rührer fehlten. Bei diesen Experimenten wurde ein Gasgemisch, bestehend aus 90 % Krypton und 10 % Xenon, bei Raumtemperatur und einem Druck von $p = 70$ bar im Autoklaven vorgelegt. Anschließend wurde Meerwasser durch den Gasanschluß in die Autoklaven gepumpt, bis ein Druck $p = 500$ bar bei einer Temperatur $\theta \leq 20^\circ\text{C}$ erreicht war.

Die beiden Hochdruckexperimente unterschieden sich durch ihre Anordnung:

- a) Ein Autoklav stand in einem Temperiergefäß zur Simulation der Versenkung (Versenkungsexperiment).
- b) Der andere Autoklav wurde ebenfalls temperiert, jedoch zur Reaktionsbeschleunigung der Hydratbildung ständig geschüttelt. (Schüttelexperiment)

In beiden Fällen konnte bei Temperaturabsenkung ein Druckabfall festgestellt werden. Da bei Erhöhung der Temperatur auf die ursprünglichen Werte der Druck jeweils seine ursprüngliche Druckgröße nicht mehr erreichte, lag die Vermutung nahe, daß das System undicht war. Da nur ein Anschluß vorhanden war, konnte sich außerdem bereits beim Füllvorgang Hydrat in der Leitung bilden, diese und den Druckaufnehmer verstopfen und so falsche Meßwerte liefern.

Die Ergebnisse der Hochdruckexperimente wurden daher nicht berücksichtigt; das Verhalten eines Gasgemisches unter Tiefseebedingungen läßt sich auch mit den Ergebnissen der Mittel- und Niederdruckexperimente ausreichend beschreiben.

4. FOLGERUNGEN FÜR DAS VERHALTEN EINES KR/XE-GASGEMISCHES BEI DESSEN VERSENKUNG IN DIE TIEFSEE

4.1 Randbedingungen

Bei der Beseitigung von ^{85}Kr durch Versenkung mittels Gasflaschen und Druckausgleich in der Tiefsee wird von folgenden Randbedingungen ausgegangen:

- Wassertiefe: ca. 5000 m $\hat{=}$ Druck : 500 bar
- max. Wassertemperatur: + 5°C /14/
- Salzgehalt des Meerwassers: $\leq 3,5 \%$ /15/
- Zusammensetzung des Gasgemisches: $^{85}\text{Kr} = 6,8 \%$
 $\text{Kr}_{\text{ges}} = 90,0 \%$
 $\text{Xe} = 10,0 \%$

Nach NIEPHAUS /9/ stellt sich das Versenkungsszenario so dar, daß die Druckgasflasche nach Einbringen in das Meer mit einer stationären Geschwindigkeit sinkt. Ab einer bestimmten Wassertiefe entsprechend einem Wasserdruck p_W öffnet sich das Druckausgleichsventil, und Meerwasser strömt in die Druckgasflasche mit dem Druck p_{Dgf}

$$p_W \geq p_V + p_{\text{Dgf}}$$

$$p_V = \text{Öffnungsdruck des Ventils} \approx 30 \text{ bar}$$

Nach Erreichen der Versenkungstiefe von ca. 5000 m herrscht dann in der Druckgasflasche ein Druck von ungefähr 470 bar.

4.2 Versenkungsvorgang und Lagerung am Meeresboden

Die bei diesen Vorgängen auftretenden Phänomene seien mit Hilfe der Abbildung 24 und 25 erläutert. In Abbildung 24 ist die Wassertemperatur Θ_W als Funktion des Wasserdruckes, dem eine bestimmte Wassertiefe entspricht, aufgetragen. Unter Berücksichtigung der Hochdruckexperimente und einer konservativen Abschätzung ergab sich die gemäß Randbedingungen (Meerwasser, Gasgemisch) ermittelte Dissoziationsfunktion $p_D(T)$.

Aus der Abbildung 24 läßt sich entnehmen, daß sich bereits beim Versenkungsvorgang selbst Hydrat in Abhängigkeit von der Wassertemperatur Θ_W und dem Wasserdruck p ($\hat{=}$ Wassertiefe) bilden. Dies ist möglich für Drücke oberhalb der Dissoziationsfunktion p_D (Kr/Xe, Meerwasser) und Wassertemperaturen $\Theta_W \leq 12^\circ\text{C}$ (Schnittpunkt B). Dies entspricht einer Wassertiefe ≥ 700 m.

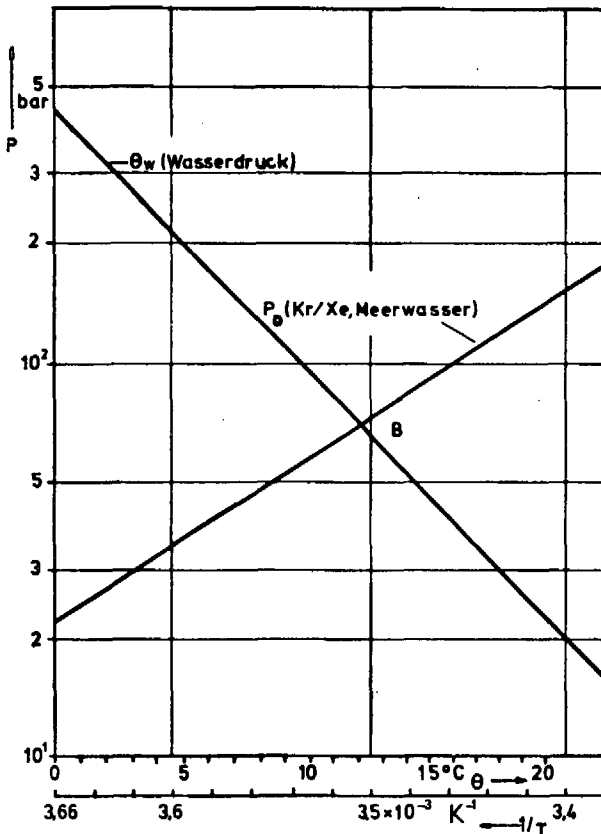


Abb. 24: Zustandsdiagramm zur Hydratbildung beim Versenkungsvorgang

Der Versenkungsvorgang dauert etwa 15 Minuten; trotz der dabei stattfindenden Durchmischung durch das einströmende Wasser ist die Hydratbildung während dieser Zeitspanne unvollständig (vergl. Kap. 3.5.1). Damit existiert während des Versenkungsvorganges innerhalb der Gasflasche eine Gasblase.

Für Abbildung 25 wurde die Gasdichtefunktion ρ_G für verschiedene Wassertiefen und die damit verbundenen Wassertemperaturen Θ_W konstruiert. Basis für die Gasdichtefunktion ρ_G waren Druck-Dichte-Experimente eines Kr/Xe-Gasgemisches mit 10 % Xe und 90 % Krypton bis $p = 500$ bar und $\Theta = 40^\circ\text{C}$ /16/. Nach J. BORK /14/ ist die Dichte des Meerwassers ρ_W für die verschiedenen Wassertemperaturen Θ_W , Wassertiefen und Salzgehalte im Vergleich zur Gasdichte ρ_G nahezu konstant.

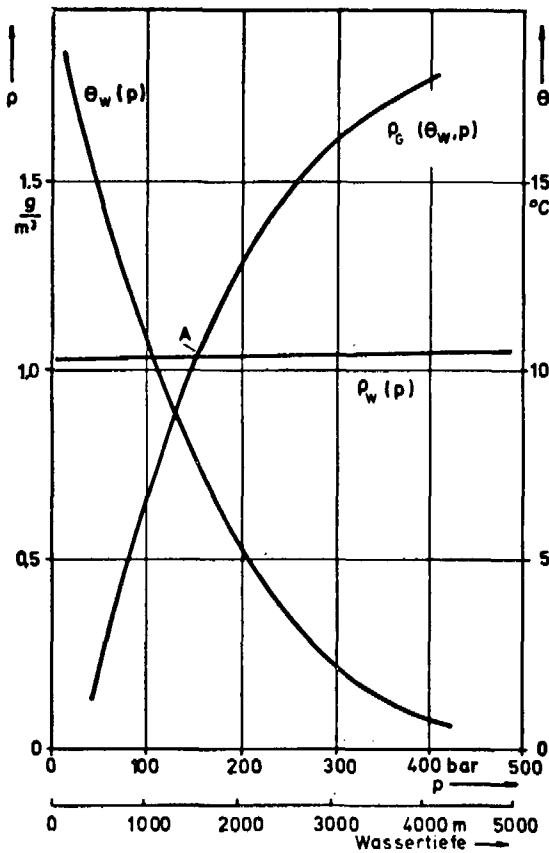


Abb. 25: Zustandsdiagramm zur Gasdichte beim Versenkungsvorgang

Damit erfolgt bei dem Versenkungsvorgang eine kontinuierliche Abkühlung und Kompression des Gasgemisches und eine damit verbundene Dichteerhöhung, bis die Gasdichtefunktion ρ_G die Funktion der Dichte des Meerwassers ρ_W schneidet (Punkt A).

Im weiteren Verlauf (ab ca. 1600 m Wassertiefe) ist die Dichte der Gasblase größer als die des umgebenden Meerwassers, so daß von da ab bei einer angenommenen Undichtigkeit des Druckbehälters freiwerdendes Gas in Richtung Meeresboden sinken müßte.

Nach Beendigung des Versenkungsvorganges liegt der Druckbehälter in 5000 m Tiefe auf dem Meeresboden. Durch Druckausgleich herrscht in ihm ein Druck von $p = 470 \text{ bar}$ /9/.

Wie in Abb. 23 ersichtlich, entsteht an der Grenzfläche Wasser-Gas eine Hydratschicht, die im Laufe der Zeit in das Wasser wächst. Da die Dichte des Hydrats größer als die des Wassers ist, würde das Hydrat bei einem defekten Druckgasbehälter am Meeresboden sedimentieren.

Dieser Sedimentationsvorgang kann durch Meeresströmungen gestört werden. Im Falle des Transports von Hydratkristallen in geringere Wassertiefen mit höheren Wassertemperaturen, besteht die Möglichkeit der Hydratdissoziation. Das dann freiwerdende Kr/Xe-Gasgemisch hat die Tendenz, im Wasser in Lösung zu gehen. Das so in Wasser gelöste Gasgemisch kann an die Meeresoberfläche gelangen, wo es in die Troposphäre ausgast.

In /16/ wurden mittels konservativer Annahmen (keine Hydratbildung, vollständige Löslichkeit des Gases und damit Überschätzung der Mobilität des gelösten Gases) Berechnungen hinsichtlich der Strahlenbelastung durch freiwerdendes ^{85}Kr angestellt. Die so erhaltenen Strahlendosiswerte sind vernachlässigbar gering, außer bei sehr großem Zubau von Kernkraftwerken.

5. FOLGERUNGEN FÜR DIE TRENNUNG VON GASGEMISCHEN DURCH HYDRATBILDUNG

5.1 Theoretischer und experimenteller Trennfaktor

Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, werden Hydrate durch ihre Dissoziationsfunktion charakterisiert. Bei der Hydratbildung aus einem binären Gasgemisch entsteht im allgemeinen ein Hydrat, dessen Gaszusammensetzung nicht der des vorgelegten Gases entspricht. Dieser Effekt kann für die Trennung von Edelgasgemischen genutzt werden.

BARRER und EDGE /7/ haben bei binären Gasgemischen im Überschuß, bestehend aus Ar, Kr und Xe, und bei Temperaturen

$$- 100^{\circ}\text{C} \leq \theta \leq - 30^{\circ}\text{C}$$

den Trennfaktor η_M beim Übergang in die Hydratphase für eine bestimmte Temperatur

$$\eta_M = \frac{x_A (H) \cdot x_B (G)}{x_A (G) \cdot x_B (H)} \quad (5.1)$$

$x_A (H)$ = Molenbruch des Hydrates der Komponente A

$x_A (G)$ = Molenbruch im Gasraum der Komponente A

experimentell bestimmt und mit dem von J.H. van der WAALS /17/ mittels Festkörperlösungstheorie berechneten theoretischen Trennfaktor

$$\eta_{th} = \frac{p_D (A)}{p_D (B)} \quad (5.2)$$

verglichen.

Da die Dissoziationsfunktion bei logarithmischer Darstellung über die reziproke Temperatur eine Gerade ergibt, wird der theoretische Trennfaktor η_{th} ebenfalls die Form einer Geraden

annehmen. Abweichungen von dieser Kurvenform treten erst durch Nichtlinearitäten mindestens einer der Dissoziationsfunktionen $p_D(T)$ auf. Als Folge dieser Nichtlinearität kann sich in Abhängigkeit von der Temperatur der Trennfaktor $\eta_{th}(T)$ verändern. Es besteht damit die Möglichkeit, für die Gastrennung einen optimalen Temperaturbereich auszuwählen. Die bisherigen Überlegungen werden am Beispiel der Gastrennung eines Kr/Xe-Gasgemisches erläutert.

Mit dem von J.H. van der WAALS /17/ in Gleichung (5.2) angegebenen theoretischen Trennfaktor

$$\eta_{th} = \frac{p_D(Xe)}{p_D(Kr)} = \eta_{th}(Xe/Kr) = \frac{1}{\eta_{th}(Kr/Xe)}$$

und der experimentell ermittelten (Abb. 16) Hydrattension für Kr und Xe folgt die in Abbildung 26 dargestellte Trennfaktorfunktion.

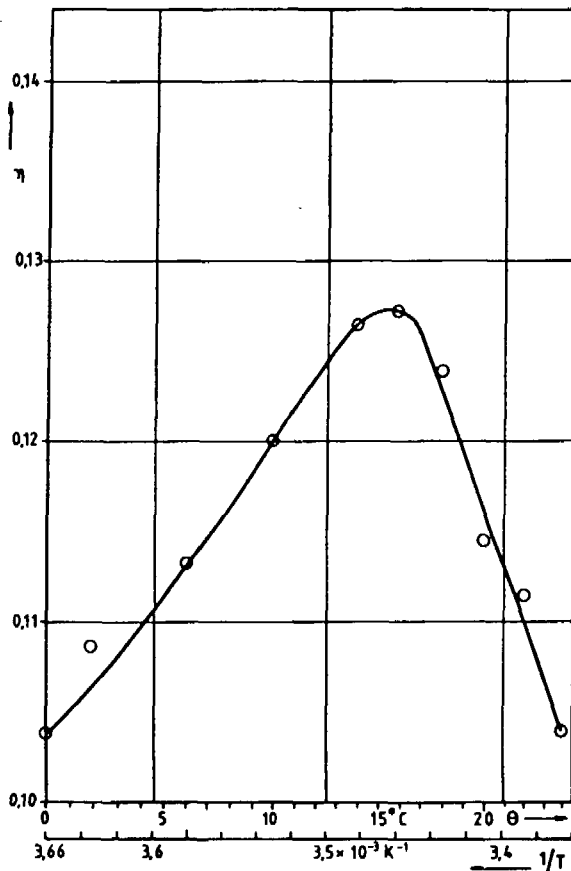


Abb. 26: Trennfaktorfunktion η_{th} von Xe/Kr durch Hydratbildung

Mit Hilfe der Relation (5. 1) gilt für den experimentellen Xe/Kr-Trennfaktor die Beziehung

$$\eta_M = \eta_M (\text{Xe/Kr}) = \frac{x_{\text{Kr}} (\text{H}) \cdot x_{\text{Xe}} (\text{G})}{x_{\text{Xe}} (\text{H}) \cdot x_{\text{Kr}} (\text{G})} = \frac{1}{\eta_M (\text{Kr/Xe})} \quad (5.3)$$

Sie bedeutet, daß sich, ausgehend von einem Kr/Xe-Gasgemisch, durch Hydratbildung Xe um so mehr im Hydrat und Kr im Gasraum anreichert, je kleiner der Trennfaktor $\eta_M (\text{Xe/Kr}) \leq 1$ in diesem Fall ist. Umgekehrt bedeutet $\eta_M (\text{Kr/Xe}) \geq 1$, daß nach der Definitionsgleichung (5. 1) die gleichen Anreicherungs-effekte auftreten.

Ein maximaler Trenneffekt wird gemäß Abbildung 30 bei hohen und tiefen Temperaturen erreicht. Bei $\theta \approx 15^\circ\text{C}$ wird die Trennfaktor-funktion $\eta_{\text{th}} (\text{Xe/Kr})$ maximal und der Trenneffekt nach (5.3) minimal. Bei dieser Temperatur sollte möglichst keine Gastrennung durch Hydratbildung stattfinden.

5.2 Bestimmung des experimentellen Trennfaktors

Zur experimentellen Ermittlung des Trennfaktors η_M ist die Relation (5.3) unhandlich, da sich der Molenbruch der Hydratzusammensetzung nur mit großen Schwierigkeiten genau messen läßt. Durch Einsetzen der Definitionen der Molenbrüche

$$x_{\text{Xe}} (\text{H}) = \frac{v_{\text{Xe}} (\text{H})}{v_{\text{Xe}} (\text{H}) + v_{\text{Kr}} (\text{H})} \quad , \text{ usw.}$$

folgt

$$\eta_M (\text{Xe/Kr}) = \frac{v_{\text{Kr}} (\text{H})}{v_{\text{Kr}} (\text{G})} \cdot \frac{v_{\text{Xe}} (\text{G})}{v_{\text{Xe}} (\text{H})} \quad (5.4)$$

Mit dem Mengenerhaltungssatz und der Annahme, daß das Gas sich nur im Gasraum und Hydrat befinde ($\rightarrow$ Löslichkeit = 0), d. h.

$$v_{\text{Xe}}^0 = v_{\text{Xe}} (\text{H}) + v_{\text{Xe}} (\text{G}) = \text{Gesamtinhalt von Xe im Autoklaven}$$

ergibt sich

$$\eta_M (Xe/Kr) = \frac{\frac{v_{Kr}^{\circ}}{v_{Kr} (G)} - 1}{\frac{v_{Xe}^{\circ}}{v_{Xe} (G)} - 1} \quad (5.5)$$

Um die Gasinhalte v_{Kr}° , v_{Xe}° , $v_{Kr} (G)$ und $v_{Xe} (G)$ der Gleichung (5.5) zu ermitteln, wurde vom Gasgesetz für ein reales binäres Gasgemisch, bestehend aus Kr und Xe ausgegangen. Es gilt die Taylorreihe (unter Vernachlässigung der höheren Glieder)

$$p \cdot V = (v_{Kr} + v_{Xe}) \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + B_m (T) \cdot \left(\frac{v_{Kr} + v_{Xe}}{V} \right) \right)$$

$$\text{und } B_m(x_{Xe}, T) = x_{Kr}^2 \cdot B_{Kr}(T) + 2x_{Kr} \cdot x_{Xe} \cdot B_{KrXe}(T) + x_{Xe}^2 \cdot B_{Xe}(T)$$

$$\text{mit } x_{Xe} + x_{Kr} = 1.$$

Wie bereits bei den Niederdruckexperimenten (Kap. 3.5.1) erwähnt, wurden bei der Ermittlung der Mischhydrattension (Abb. 15) Gasproben aus dem Gasraum des Autoklaven entnommen (siehe Anhang D). Die Proben wurden gaschromatographisch analysiert und so der Molenbruch

$$x_{Xe} (G) = 1 - x_{Kr} (G)$$

bestimmt.

Aus der Temperatur- und Druckmessung, dem Autoklavenvolumen V_A , dem jeweiligen Wasservolumen V_W und der Gaskonzentrationsbestimmung ließen sich mit den Virialkoeffizienten B_{Kr} , B_{Xe} und B_{KrXe} aus Abb. 27 von WEISS und KAYSER /18/ die Gasinhalte iterativ berechnen. Aus den Gasinhalten konnte mit der Relation (5.5) der Trennfaktor η_M bestimmt werden. In Tabelle 2.1 - 2.3 sind die gemäß den oben aufgeführten experimentellen Randbedingungen bestimmten Gasinhalte und Trennfaktoren aufgeführt.

Durch Vergleich der experimentell ermittelten Trennfaktoren η_M in den Tabellen mit dem aus den Hydrattensionen in Abbildung 26 dargestellten theoretisch bestimmten Trennfaktor η_{th} wird ersichtlich, daß $\eta_M \geq \eta_{th}$ ist. Bei Temperaturen $\Theta \leq 15^\circ\text{C}$ sind die

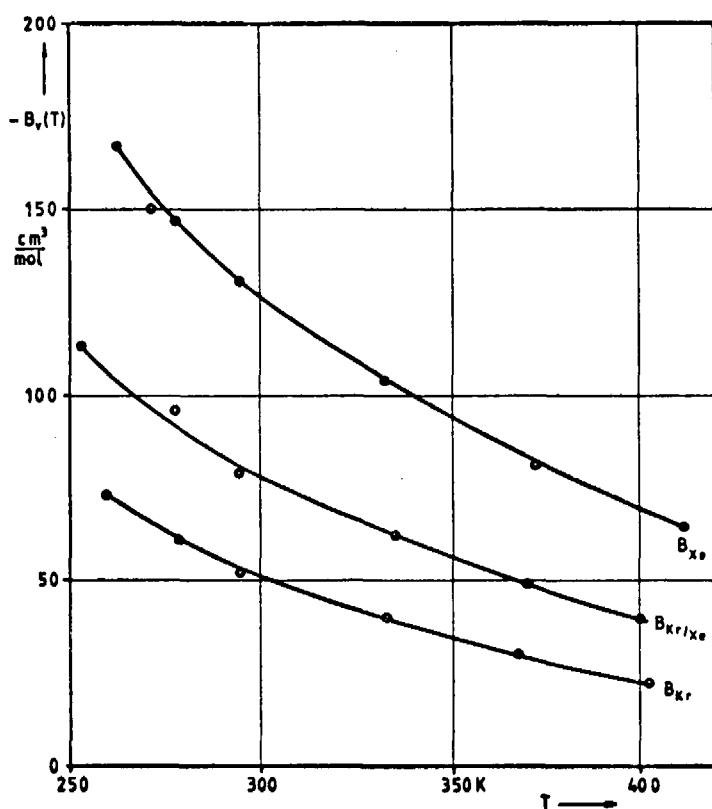


Abb. 27: Virialkoeffizienten von B_{Kr} , B_{Xe} und B_{KrXe} nach /18/

Trennfaktoren η_M zu tiefen Temperaturen hin besser. In Versuchsreihe 3 konnten bei der Hydratdarstellung auch Gasproben bei $\Theta = 20^\circ\text{C} \geq 15^\circ\text{C}$ (oberhalb des Maximums der Trennfaktorfunktion η_{th} in Abb. 26) genommen werden. Demnach sollte

$$\eta_{th}(10^\circ\text{C}) \geq \eta_{th}(20^\circ\text{C})$$

sein. Beim Experiment konnte dies nicht verifiziert werden. Bei den Experimenten wurde die Trennwirkung größer, je weiter das Verhältnis $V_W/V_A \rightarrow 1$ strebte, d. h. das Gasvolumen durch Hydratbildung verschwand. Der theoretische Trennfaktor wurde nicht erreicht (Ausnahme: Versuch 3 d, Tabelle 2-3), da die Meßanordnung hierfür nicht optimiert war bezüglich der Meßgenauigkeit, Versuchsdurchführung und Probenentnahme (siehe Anhang D).

Bei diesen Experimenten wurden die Gasproben immer im Gleichgewichtszustand (bei $p_D(T)$) dem Autoklaven entnommen und der

Trennfaktor η_M bestimmt. Im Ungleichgewichtszustand kann der Gastrenneffekt noch besser sein, da Xenon im Vergleich zu Krypton bevorzugt Hydrate bildet.

Versuch	V _W	Θ	P _D	x _{Xe} (G)	→ v (G)			η _M
							10 ⁻³ mol	
					Xe	Kr		
	cm ³	°C	bar	%				
1 a	117,8	0,0 4,2 5,6 22,1	10,9 13,1 13,3 14,3	4,2 9,1 9,3 12,2	2,1 5,4 5,5 6,5	48,0 53,0 54,1 53,5	0,13 0,74 0,70 -	(kein Hydrat)
1 b	132,6	-0,1 4,9	11,4 14,2	4,4 8,4	1,9 4,3	42,0 47,5	0,19 0,56	
1 c	147,3	-0,2 5,0	11,8 15,2	3,9 7,6	1,5 3,6	36,1 44,3	0,21 0,47	
1 d	162,0	0,0 5,6	12,0 17,2	3,9 6,9	1,2 3,0	29,0 40,1	0,25 0,45	
1 e	176,8	-0,0 4,7	12,3 18,4	29,1 ± 0,6 6,1	6,7 2,1	16,2 31,8	? 0,44	

Tabelle 2.1: Gastrennung durch Hydratbildung; x_{Xe}[°] = 0,1; V_A = 217 cm³
→ v_{Xe}[°] = 6,5 · 10⁻³ mol; → v_{Kr}[°] = 61 · 10⁻³ mol

Versuch	V_W cm ³	Θ °C	p_D bar	$x_{Xe} \text{ (G)}$ %	$\rightarrow v \text{ (G)}$ 10 ⁻³ mol			η_M
					$\rightarrow v \text{ (G)}$		Kr	
					Xe			
2 a	72,6	0,1 16,5 16,5	6,1 16,1 12,0	25,8 47,4 48,7	7,6 36,1 27,1	21,8 40,0 28,6	0,24 0,82 - (kein Hydrat)	
* 2 b		0,0 10,0 13,7	5,2 9,3 11,4	21,3 40,7 47,0	5,3 17,8 25,1	19,6 25,9 28,3	0,14 0,34 0,67	
2 c	87,1	0,2 5,1	5,4 7,2	21,4 29,0	4,8 8,5	17,6 20,9	0,16 0,21	
2 d	101,6	0,0 5,1	5,5 7,5	20,4 27,9	3,9 7,2	15,3 18,6	0,16 0,23	

Tabelle 2.2: Gastrennung durch Hydratbildung; $x_{Xe}^{\circ} = 0,5$; $V_A = 179,3 \text{ cm}^3$

$\rightarrow v_{Xe}^{\circ} = 40,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; v_{Kr}^{\circ} = 44,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$* \rightarrow v_{Xe}^{\circ} = 30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}; v_{Kr}^{\circ} = 32 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Versuch	V _w cm ³	Θ °C	p _D bar	x _{Xe} (G) %	→ ν (G)			η _M
					Xe		Kr	
					10 ⁻³ mol			
3 a	78,5	1,0	≤2,75	62,7	10,0	6,0	0,12	
		10,0	5,41	76,4	25,0	7,7	0,19	
		20,0	13,0	83,6	66,2	10,0	0,46	
		25,0	14,7	88,4	78,4	10,3	-	
3 b	125,6	0,3	2,5	59,8	6,0	4,0	0,15	
		10,0	5,3	75,9	16,1	5,1	0,3	
		20,0	13,5	-	-	-	-	
		20,0	14,8	80,2	23,2	5,7	0,39	
3 c	172,7	20,1	15,5	74,6	14,7	5,0	0,28	
3 d	188,4	0,3	3,3	44,7	1,9	2,3	0,10	

Tabelle 2.3: Gastrennung durch Hydratbildung; $x_{Xe}^{\circ} = 0,9$; $V_A = 217 \text{ cm}^3$
 $\rightarrow \nu_{Xe}^{\circ} = 71,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $\rightarrow \nu_{Kr}^{\circ} = 10,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

6. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, Kr/Xe-Hydrat experimentell bei Drücken bis 160 bar darzustellen, um so Kenntnis vom Verhalten dieses Gasgemisches bei der Versenkung und Endlagerung in der Tiefsee zu erhalten.

Es wurde in Nieder- und Mitteldruckexperimenten Kr, Xe und Kr/Xe-Hydrat im Wasserüberschuß dargestellt, indem in einem Druckbehälter Gas(-gemisch) vorgelegt, Wasser eingepreßt und die Temperatur definiert abgesenkt wurde. Nach Einsetzen der Hydratbildung wurde der Dissoziationsdruck bestimmt, indem die Temperatur schrittweise erhöht und das sich einstellende Druckgleichgewicht gemessen wurde. Bei bestimmten Temperaturen wurden bei den Kr/Xe-Experimenten Gasproben entnommen und gaschromatographisch analysiert.

Es konnte beobachtet werden, daß sich die Hydratphase zuerst an der Grenzfläche Wasser/Gas bildete. Ein Stoffaustausch zwischen den Phasen wurde durch diese Grenzschicht reduziert und die Reaktion kam mehr oder weniger zum Stillstand. Durch starkes Rühren konnte die Grenzschicht zerstört und die Hydratreaktion reaktiviert werden, so daß im Experiment ein Gleichgewicht nach durchschnittlich ca. 2 Stunden erreicht war. Die Hydratdichte ist größer als die Dichte des Wassers, folglich sedimentiert das Hydrat. Eine in der Literatur für Kr und Xe angegebene kritische Zersetzungstemperatur Θ_{DK} konnte nicht gefunden werden. Für Kr- und Xe-Hydrat wurde bei Drücken oberhalb 50 bar nichtlineares Verhalten des Dissoziationsdruckes bei logarithmischer Darstellung über der reziproken absoluten Temperatur festgestellt. Dies wurde in der Literatur allgemein postuliert, für Kr- und Xe-Hydrat bisher jedoch noch nicht gemessen.

Ferner konnte beobachtet werden, daß bei bestimmten Temperatur- und Druckwerten die Gasdichte des Xe- bzw. Kr/Xe-Gases größer als die des Wassers wurde und so das System "kippte"; das Gas(-gemisch) befand sich dann am Boden und das Wasser an der Decke des Reaktionsgefäßes.

Gasanalysen bei der Darstellung des Gasmischhydrates ergaben, daß sich Kr in der Gas- und Xe in der Hydratphase anreichert. Dieser Effekt ist temperaturabhängig. Bisher wurde er bei tiefen Temperaturen ($\Theta \leq -30^{\circ}\text{C}$) und nicht im Temperaturbereich $0^{\circ}\text{C} \leq \Theta \leq 20^{\circ}\text{C}$ gemessen.

Ausgehend von den bei der Hydratdarstellung gefundenen Ergebnisse folgt unter dem Aspekt der Entsorgung von ^{85}Kr , daß sich dieses durch Versenkung als Kr/Xe-Gasgemisch in Druckgasflaschen in der Tiefsee sicher endlagern läßt. Das bei einer Zerstörung der Druckgasflasche (Korrosion, Aufprall beim Versenkungsvorgang) möglicherweise freiwerdende Gasgemisch ist so stark komprimiert, daß seine Dichte größer als die des umgebenden Wassers ist und so als Gasblase auf dem Meeresboden liegen bleiben muß. Da sich dieses Gas-Wasser-System bei den herrschenden Wassertemperaturen weit im Hydratbereich befindet, muß sich an der Grenzfläche Gas-Wasser der Gasblase eine Hydratschicht bilden. Die Dichte des Hydrats ist ebenfalls größer als die des Wassers, folglich sedimentiert auch das Hydrat am Meeresboden.

Der Effekt der Gasanreicherung von Kr und Xe in den verschiedenen Phasen konnte nur grob gezeigt werden, da die Meßanordnung hierfür nicht optimiert war. Da sich die Trennwirkung eines Kr/Xe-Gasgemisches mittels Hydratbildung für Temperaturen oberhalb $\Theta = 15^{\circ}\text{C}$ wieder vergrößern soll, wären Gastrennexperimente bei Temperaturen bis ca. $\Theta = 35^{\circ}\text{C}$ von Interesse. Ferner wurde der Gastrenneffekt nur statisch (im Gleichgewichtszustand) gemessen. Bei dynamischen Prozessen besteht die Möglichkeit einer weiteren Vergrößerung dieses Effektes.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ STACKELBERG, M.v., Naturwissenschaften 36, 327 (1949)
- /2/ STACKELBERG, M.v., MÜLLER, H.R., Zeitschr. für Elektrochemie 58, 25 (1954)
- /3/ STACKELBERG, M.v., MEINHOLD, W., Zeitschr. für Elektrochemie 58, 40 (1954)
- /4/ STACKELBERG, M.v., FRÜHBUSS, H., Zeitschr. für Elektrochemie 58, 99 (1954)
- /5/ STACKELBERG, M.v., Zeitschr. für Elektrochemie 58, 104 (1954)
- /6/ STACKELBERG, M.v., JAHNS, W., Zeitschr. für Elektrochemie 58, 162 (1954).
- /7/ BARRER, R.M., EDGE, A.V.J., Separ. Sci 2, 145 (1967)
- /8/ Van DALEN, A. et al., Sea disposal of radioactive Krypton, Harwood Academic Publishers, EUR 7670, Utrecht (1982)
- /9/ NIEPHAUS, D., Sicherheitstechnische Untersuchungen und Störfallanalysen zu Beseitigungsmethoden des aus dem Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage für LWR-Kernbrennstoffe abgetrennten Krypton-85, Kernforschungsanlage Jülich Bericht Jül-1765, Jülich (1982)
- /10/ Edelgasverbindungen, Gmelins Handbuch, Ergänzungswerk zu Bd. 1, 8. Auflage, Syst.-Nr. 1, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1970)
- /11/ BARRER, R.M., EDGE, A.V.J., Proc. Roy. Soc. A 300, 1 (1967)
- /12/ BARRER, R.M., STUART, W.I., Proc. Roy. Soc. A 243, 172 (1958)
- /13/ Gasehandbuch der Fa. Messer Griesheim

- /14/ BORK, I., et al., Ausbreitung radioaktiver Stoffe im Meer - BMI-Forschungsvorhaben St.Sch. 786, Deutsches Hydrographisches Institut, Hamburg (1983)
- /15/ SCHUHMACHER, M., Seawater Corrosion Handbook, Noyes Data Corporation, Park Ridge/New Jersey (1979)
- /16/ SIMONIS, R., BRÜCHER, H., Verhalten von radioaktivem Krypton-85 in der Tiefsee - BMI-Forschungsvorhaben St.Sch. 809, Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich Jül-Spez-267, Jülich (1984)
- /17/ VAN DER WAALS, J.H., Trans. Faraday Soc. 52, 184 (1956)
- /18/ WEISS, R.F., KAYSER, T.K., J. Chem. Eng. Data, 23, 69 (1978)
- /19/ TRAPPENIERS, N.J., WASSENAAR, T., WOLKERS, G.J., Physica 32, 1503 (1966)
- /20/ MICHELS, A., WASSENAAR, T., et al., Physica 22, 17 (1956)
- /21/ Krypton, Xenon and Radon-Gas Solubilities, Solubility Data Series Vol. 2, International Union of Pure and applied Chemistry, Pergamon Press 1st ed. (1979)
- /22/ MOORE, W.J., HUMMEL, D.O., Physikalische Chemie, 2. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin-New York 1976
- /23/ HAASE, R., Thermodynamik der Mischphasen, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956

8. TABELLENVERZEICHNIS

	Seite
Tab. 1 Hydrattension von Kr und Xe (aus /10/)	6
Tab. 2.1 Gastrennung durch Hydratbildung; $x_{\text{Xe}}^{\circ} \approx 0,1$	40
Tab. 2.2 dto. ; $x_{\text{Xe}}^{\circ} \approx 0,5$	41
Tab. 2.3 dto. ; $x_{\text{Xe}}^{\circ} \approx 0,9$	42
Tab. A-1 Dichte von Kr- bzw. Xe-Hydrat in Abhängigkeit vom Besetzungsgrad	A-2
Tab. B-1 Virialkoeffizienten von Kr	B-3
Tab. B-2 Virialkoeffizienten von Xe	B-4
Tab. B-3 Löslichkeits- und Lösungswärmedaten von Kr in Wasser nach /21/	B-5
Tab. B-4 Löslichkeits- und Lösungswärmedaten von Xe in Wasser nach /21/	B-6
Tab. B-5 Aus der Dissoziationsfunktion berechnete Bildungsenthalpien	B-7

9. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

		Seite
Abb. 1	Gitterstruktur der Gashydrate (aus STACKELBERG /2/)	3
Abb. 2	Allgemeines Zustandsdiagramm für Hydrate	4
Abb. 3	Dissoziationsfunktion $p_D(T)$ für Kr- und Xe-Hydrat (— gemessen nach /10/, --- extrapoliert)	6
Abb. 4	Allgemeiner Druckverlauf im Zustandsdiagramm zur Ermittlung der Dissoziationsfunktion $p_D(T)$ bei den Versuchen zur Hydratdarstellung	9
Abb. 5	Verfahrensfließbild zur Versuchsdurchführung	10
Abb. 6	Versuchsaufbau zur Kr/Xe-Hydratdarstellung	11
Abb. 7	Meßanordnung (Druckbehälter) zur Durchführung der Nieder- und Mitteldruckexperimente bei $p \leq 160$ bar	13
Abb. 8	Plexiglasautoklav	13
Abb. 9	Autoklav beim Niederdruckversuch (Zustand "A") $\Theta = 25^\circ\text{C}$; $p = 18,4$ bar	15
Abb. 10	"Hautbildung" bei der Kr/Xe-Hydratdarstellung $p_D(T_c) \leq p \leq p_c(T_c)$	15
Abb. 11	Zeitlicher Druckverlauf bei der Hydratbildung	16
Abb. 12	Kr/Xe-Hydrat im Gleichgewichtszustand $\Theta = 0^\circ\text{C}$; $p = 2,5$ bar	17
Abb. 13	Zeitlicher Druckverlauf bei der Ermittlung der Dissoziationsfunktion $p_D(T)$	18
Abb. 14	Kr/Xe-Hydrat im Gleichgewichtszustand $\Theta = 20^\circ\text{C}$; $p = 13,4$ bar	17

		Seite
Abb. 15	Dissoziationsfunktion $p_D(T, x)$ für Kr/Xe-Hydrate bei verschiedenen vorgelegten Gasgemischen und Ausgangsdrücken	21
Abb. 16	Dissoziationsfunktion $p_D(T)$ für Kr und Xe (— experimentell, --- extrapoliert)	23
Abb. 17	Zustandsdiagramm für Xenon (--- extrapolierte Xe-Hydrattension)	23
Abb. 18	Mitteldruckversuchsaufbau beim Xe-Experiment ($\Theta = 45^\circ\text{C}$; $p \leq 90$ bar; keine Hydratbildung)	25
Abb. 19	Druckerhöhung durch tropfenweises Zudosieren von Wasser ($\Theta = 45^\circ\text{C}$; $p = 90$ bar; keine Hydratbildung)	25
Abb. 20	Durch Druckerhöhung erzwungenes Sinken der verdichteten Gasblase (keine Hydratbildung)	26
Abb. 21	Xe-Hydratschicht an der Grenzfläche Gas-Wasser ($\Theta = 37^\circ\text{C}$; $p = 100$ bar)	26
Abb. 22	Nadelförmiges Wachstum von Xe-Hydrat vom Wasser in den Gasraum (Ausschnitt von Abb. 21)	26
Abb. 23	Kr/Xe-Mischhydrat als weiße, kristalline Trennschicht zwischen wässriger (oben) und gasförmiger (unten) Phase ($\Theta \approx 28^\circ\text{C}$; $p \approx 160$ bar)	28
Abb. 24	Zustandsdiagramm zur Hydratbildung beim Versenkungsvorgang	31
Abb. 25	Zustandsdiagramm zur Gasdichte beim Versenkungsvorgang	32
Abb. 26	Trennfaktorfunktion η_{th} von Xe/Kr durch Hydratbildung	35
Abb. 27	Virialkoeffizienten von B_{Kr} , B_{Xe} und B_{KrXe} nach /18/	38

	Seite
Abb. B-1 Virialkoeffizienten von Kr nach /19/	B-3
Abb. B-2 Virialkoeffizienten von Xe nach /20/	B-4
Abb. B-3 Löslichkeit (Molenbruch) von Kr in Wasser nach /21/	B-5
Abb. B-4 Löslichkeit (Molenbruch) von Xe in Wasser nach /21/	B-6
Abb. C-1 Systemzusammensetzung bei der Kr/Xe-Hydratdarstellung	C-8
Abb. C-2 Gleichgewichtsdruck bei $\Theta = 0^{\circ}\text{C}$ von Kr/Xe-Hydrat	C-8
Abb. C-3 Gleichgewichtsdruck von Kr/Xe-Hydrat bei $\Theta = 0^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung	C-9
Abb. D-1 Meßanordnung zur Gasprobenentnahme	D-1

10. VERWENDETE FORMELZEICHEN

<u>Zeichen</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>empf. Einheit</u>
$B_p, C_p \dots I_p$	Virialkoeffizienten	$\text{bar}^{-1}, \text{bar}^{-2} \dots$ bar^{-8}
$B_{\text{Kr}}, B_{\text{Xe}}$	Virialkoeffizienten von Kr, Xe	cm^3/mol
B_{KrXe}	Mischvirialkoeffizient von Kr/Xe	cm^3/mol
f_i	Faktoren i	
H	Enthalpie	J, kJ
H_L	Lösungsenthalpie	"
H_d	Verdampfungsenthalpie	"
H_R	Bildungsenthalpie	"
$\bar{H}$	molare Enthalpie	J/mol, kJ/k mol
$\bar{H}_L$	" Lösungsenthalpie	"
$\bar{H}_d$	" Verdampfungsenthalpie	"
$\bar{H}_R$	" Bildungsenthalpie	"
L	Zahl der Mole, die sich beim Druck p_D in 6 Molen Wasser lösen	
m	Masse	g, kg
m_H°	Masse einer Elementarzelle des leeren Hydratgitters	kg, u

<u>Zeichen</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>empf. Einheit</u>
m_H	Masse einer Elementarzelle des besetzten Hydratgitters	kg, u
M_i	relative Atommasse des Stoffes i	
N	Anzahl der Komponenten	
p	Druck	bar
p_d	Dampfdruck	"
p_{dw}	Dampfdruck des Wassers	"
p_D	Dissoziationsdruck	"
p_{Dgf}	Druck in der Druckgasflasche beim Einströmvorgang	"
p_{DK}	kritischer Zersetzungsdruck	"
p_H	Gas-Hochdruck (Kompressor)	"
p_N	Niederdruck (Gaseinheit)	"
p_V	Öffnungsdruck des Ventils	"
p_{VK}	Antriebsdruck des Kompressors	"
p_{VP}	" " der Pumpe	"
p_W	Wasser-Hochdruck (Pumpe)	"
R	allg. Gaskonstante = 8,3143 J/mol · K = 83,143 bar · cm ³ /mol · K	
S	Entropie	J/K
$\bar{S}$	molare Entropie	J/K · mol
$\bar{S}^\alpha$	" " der Phase α	"

<u>Zeichen</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>empf. Einheit</u>
S_i^α	partielle molare Entropie des Stoffes i in der Phase α	J/K · mol
t	Zeit	h
T	absolute Temperatur	K
T_{DK}	kritische Zersetzungstemperatur	K
u	atomare Masseneinheit = $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg	
v	Zahl der Freiheitsgrade	
V	Volumen	m ³ , cm ³
V_A	Autoklavenvolumen	"
V_H	Volumen der Gashydratelementarzelle	"
V_p	Probenvolumen	"
V_W	Wasservolumen	"
$\bar{V}^\alpha$	molare Volumen der Phase α	cm ³ /mol
$\bar{V}_i^\alpha$	partielle molare Volumen des Stoffes i in der Phase α	"
x	Konzentration (Molenbruch)	
x_i (G)	Konzentration der Komponente i im Gasraum	
x_{Kr}°	Kryptonkonzentration im Ausgangs-(Anfangs-)Zustand	
x_L	Löslichkeit (Molenbruch)	
Z	Realgasfaktor	
η	Trennfaktor	

<u>Zeichen</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>empf. Einheit</u>
η_M	experimenteller Trennfaktor	
η_{th}	theoretischer Trennfaktor	
Θ	Celsius-Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
Θ_{DK}	kritische Zersetzungstemperatur	"
Θ_W	Wassertemperatur	"
μ_i^{α}	chemisches Potential der Komponente i in der Phase α	
v	Stoffmenge	mol, kmol
v°	Ausgangsstoffmenge	"
$v_i (G)$	Stoffmenge der Komponente i im Gasraum G	"
ρ	Dichte	$\text{g/cm}^3, \text{kg/m}^3$
ρ_G	Gasdichte	"
ρ_H	Hydratdichte, Dichte des Hydratgitters	"
ρ_H°	Dichte des leeren Hydratgitters	"
ρ_W	Dichte des Wassers	"
φ	Anzahl der Phasen	

ANHANG ABESTIMMUNG DER HYDRATDICHTHE IN ABHÄNGIGKEIT VOM BESETZUNGSGRAD

M.v. STACKELBERG und H.R. MÜLLER /2/ untersuchten die Struktur der Hydrate. Für Gashydrate ermittelten sie, daß das Gashydratgitter aus 48 Wassermolekülen mit maximal 6 großen und 2 kleinen Hohlräumen aufgebaut ist. Die Gitterkonstante beträgt 1,2 nm und ändert sich bei vollständiger Besetzung der Hohlräume durch Kr bzw. Xe-Atome nur unwesentlich.

Die in Kapitel 3.5.1 beschriebene Haut (Hydratschicht) läßt sich durch die steigende Hydratdichte, wie im folgenden gezeigt wird, erklären.

Das Volumen einer Elementarzelle ist

$$V_H = 1,728 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3.$$

Die Masse des leeren Hydratgitters beträgt

$$\begin{aligned} m_H^{\circ} &= 48 \text{ Wassermoleküle} \cdot 18 \text{ u/Wassermolekül} \\ u &= \text{atomare Masseneinheit} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ m_H^{\circ} &= 864 \text{ u} \approx 1,434 \cdot 10^{-24} \text{ kg} \end{aligned}$$

Die Dichte des leeren Hydratgitters wird dadurch zu

$$\rho_H^{\circ} = \frac{m_H^{\circ}}{V_H} = 0,83 \text{ g/cm}^3$$

Durch zusätzliche Einlagerung der n-Gasatome mit der relativen Atommasse M_i der Gasart i erhöht sich die Hydratmasse m_H pro Elementarzelle nach der Beziehung

$$m_H = m_H^{\circ} + n \cdot M_i \cdot u, \quad i = \text{Kr, Xe}$$

mit

$$M_{\text{Kr}} = 83,8$$

$$M_{\text{Xe}} = 131,3$$

Die Dichte nimmt mit steigendem Besetzungsgrad der freien Gitterplätze für die jeweilige Gasart zu, und es ergeben sich die Werte der folgenden Tabelle A-1:

n	$\rho_H(\text{Kr})$ g/cm ³	$\rho_H(\text{Xe})$ g/cm ³
0	0,83	0,83
1	0,9105	0,9561
2	0,9910	1,0823
3	1,0715	1,2084
4	1,152	1,3345
5	1,2325	1,4607
6	1,313	1,5868
7	1,3935	1,7129
8	1,4740	1,8391

Tabelle A-1: Dichte von Kr- bzw. Xe-Hydrat in Abhängigkeit vom Besetzungsgrad

Aus Tabelle A-1 wird ersichtlich, daß die Dichte des Kr- und Xe-Hydrats für $n = 1$

$$\rho_H \leq 1 \text{ g/cm}^3$$

ist und damit an der Wasseroberfläche schwimmen muß. Dieser Effekt ist beim Kr-Hydrat ausgeprägter als beim Xe-Hydrat. Bei der weiteren Einlagerung eines Xe-Atoms in das Kristallgitter ($n = 1 \rightarrow n = 2$) wird die Hydratdichte größer als die des sie umgebenden Wassers $\rho_W = 1 \text{ g/cm}^3$:

$$\rho_H \geq \rho_W$$

Das Hydrat sedimentiert folglich.

Beim Kr-Hydrat findet dieser Vorgang erst bei einem höheren Besetzungsgrad ($n = 2 \rightarrow n = 3$) statt.

ANHANG BMODIFIZIERUNG DER CLAUSIUS-CLAPEYRON-GLEICHUNG ZUR ÜBERPRÜFUNG
DER HYDRATTENSION

Als Ergebnis der Mitteldruckexperimente ergab sich die in Abb. 16 für Kr- und Xe-Hydrat dargestellten Tensionen (durchgezogene Funktion). Sie zeigen bei höheren Temperaturen bzw. Drücken deutliche Abweichungen von der aus niedrigeren Temperaturen extrapolierten Tension (gestrichelte Funktion). Mit Hilfe einer modifizierten Clausius-Clapeyron-Gleichung wurden die experimentell ermittelten Tensionswerte indirekt durch Berechnung der molaren Bildungsenthalpien $\bar{H}_R$ überprüft. Aus der Thermodynamik ist bekannt, daß die Hydrattension p_D mit der molaren Bildungsenthalpie und der Temperatur T durch die Clausius-Clapeyron-Relation verknüpft ist

$$\frac{d \ln p_D}{dT} = \frac{\bar{H}_R}{R \cdot T^2} \quad (B1)$$

R = allg. Gaskonstante

Die molare Bildungsenthalpie ist für jedes Hydrat eine charakteristische Größe und ist nach M.v. STACKELBERG /1/

$$\begin{aligned} \bar{H}_R (\text{Kr}) &= 58,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \bar{H}_R (\text{Xe}) &= 69,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Durch Integration von (B1) erkennt man, daß sich bei logarithmischer Darstellung des Dissoziationsdruckes $p_D(T)$ über der reziproken Temperatur $1/T$ eine Gerade mit der Steigung $\bar{H}_R/R$ ergeben muß.

$$\ln \frac{p_D(T)}{p_D(T_0)} = \frac{\bar{H}_R}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (B2)$$

Die sich aus der Hydrattension $p_D(T)$ ergebenden molaren Bildungsenthalpien sind jedoch nur bei idealen Gasen und unter Vernachlässigung der gegenseitigen Lösungseffekte gültig. M.v. STACKELBERG /1/ modifiziert die molaren Bildungsenthalpien durch Korrekturfaktoren und -glieder in folgender Weise

$$\bar{H}_{\text{Korr}} = \bar{H} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 + H_L - H_d \quad (\text{B3})$$

Diese haben folgende Bedeutung:

$$f_1 = \text{Realgasfaktor } Z(p, T)$$

$$f_2 = \frac{p_D}{p_D - p_{dW}} \quad \text{berücksichtigt den}$$

Dampfdruck p_{dW} des Wassers

$$f_3 = 1-L, \quad L = \text{Zahl der Mole Gas, die}$$

sich beim Druck p_D in 6 Molen
Wasser lösen

$$H_L = \text{Lösungsenthalpie der } L\text{-Mole Gas in}$$

6 Molen Wasser

$$H_d = \text{Verdampfungsenthalpie des im Gas}$$

enthaltenen Wasserdampfes

Im folgenden sollen diese Korrekturglieder bestimmt werden.

Der Realgasfaktor $Z(p, T)$ läßt sich mittels der aus der Literatur bekannten Virialkoeffizienten $B_p(T), C_p(T), \dots$ für Kr (siehe Abb. B-1 und Tabelle B-1) bzw. für Xe (siehe Abbildung B-2 und Tabelle B-2) aus Gleichung (B4) ermitteln.

$$Z(p, T) = 1 + B_p(T) \cdot p + C_p(T) \cdot p^2 + D_p(T) \cdot p^3 + \dots \quad (\text{B4})$$

Der Faktor f_2 ist näherungsweise 1 zu setzen, weil der Dampfdruck $p_{dW}(T)$ des Wassers in dem interessierenden Temperaturbereich, wo eine meßbare Abweichung der extrapolierten von der gemessenen Hydrattension auftritt, wesentlich kleiner als der Dissoziationsdruck $p_D(T)$ ist.

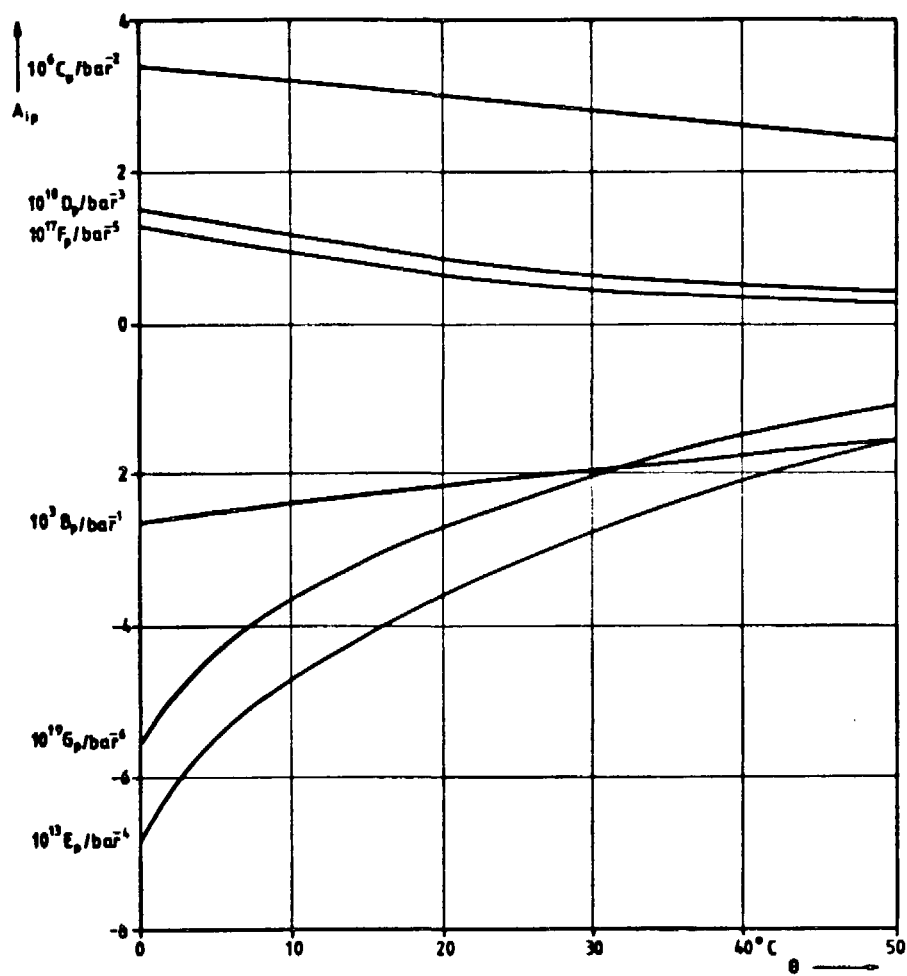


Abb. B-1: Virialkoeffizienten von Kr nach /19/

θ $^{\circ}\text{C}$	$10^3 B_p$ bar^{-1}	$10^6 C_p$ bar^{-2}	$10^9 D_p$ bar^{-3}	$10^{12} E_p$ bar^{-4}	$10^{15} F_p$ bar^{-5}	$10^{18} G_p$ bar^{-6}
0	-2,641	3,397	15,34	-68,28	127,4	-55,75
25	-2,008	2,904	7,572	-31,38	59,15	-23,11
50	-1,529	2,415	4,137	-15,47	29,97	-10,59

Tabelle B1: Virialkoeffizienten von Kr

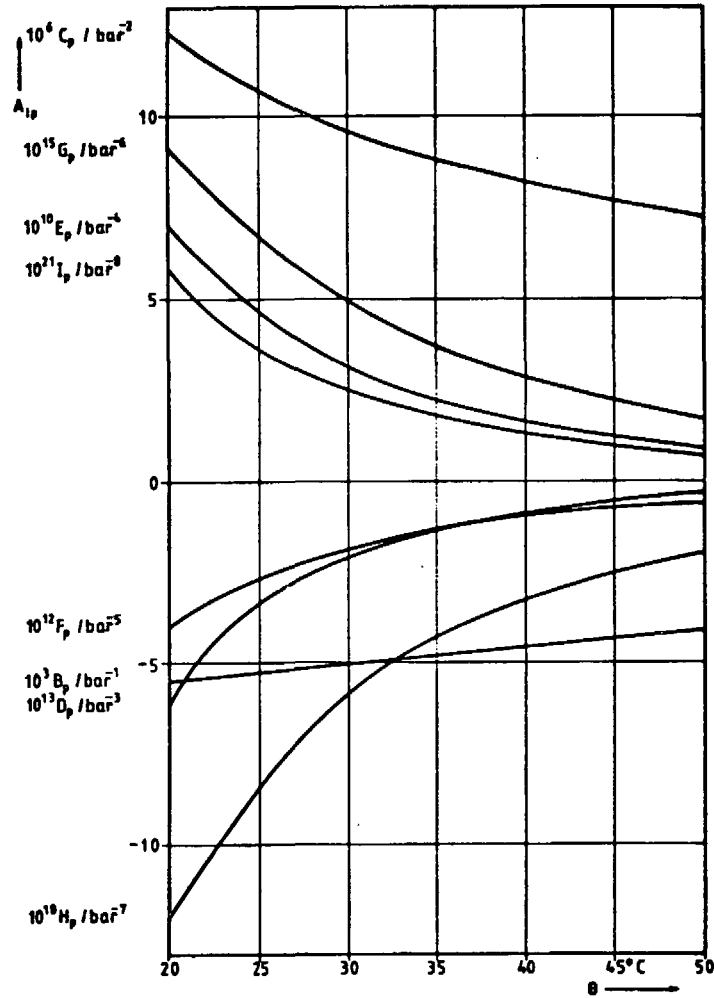


Abb. B-2: Virialkoeffizienten von Xe nach /20/

Θ °C	$10^3 B_p$ bar ⁻¹	$10^6 C_p$ bar ⁻²	$10^9 D_p$ bar ⁻³	$10^{12} E_p$ bar ⁻⁴	$10^{12} F_p$ bar ⁻⁵	$10^{15} G_p$ bar ⁻⁶	$10^{18} H_p$ bar ⁻⁷	$10^{21} I_p$ bar ⁻⁸
0	-6,818	12,23		49,11				
25	-5,298	10,75	-34,69	475,5	-2,720	7,061	-8,290	3,707
30	-5,040	9,645	-19,94	313,8	-1,898	4,986	-5,772	2,527
40	-4,543	8,376	-9,218	169,2	-1,077	2,855	-3,200	1,339
50	-4,155	7,317	-3,656	94,91	0,6524	1,756	-1,919	0,7744

Tabelle B2: Virialkoeffizienten von Xe

Zur Bestimmung des Faktors

$$f_3 = 1 - L$$

werden die Löslichkeitsdaten von R. BATTINO aus /21/ für Krypton (siehe Abb. B-3 bzw. Tab. B-3) und Xenon (siehe Abb. B-4 und Tab. B-4) unter Annahme der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes verwendet.

T	x_L	$\bar{H}_L$
K	10^5	J/mol
273.15	8.842	-20.67
278.15	7.537	-19.66
283.15	6.511	-18.65
288.15	5.696	-17.65
293.15	5.041	-16.64
298.15	4.512	-15.63
303.15	4.079	-14.63
308.15	3.725	-13.62
313.15	3.432	-12.61
318.15	3.190	-11.61
323.15	2.990	-10.60
328.15	2.823	- 9.59
333.15	2.686	- 8.58
338.15	2.572	- 7.58
343.15	2.480	- 6.57
348.15	2.405	- 5.56
353.15	2.346	- 4.56

Tab. B-3: Löslichkeits- und Lösungswärmedaten von Kr in Wasser nach /21/

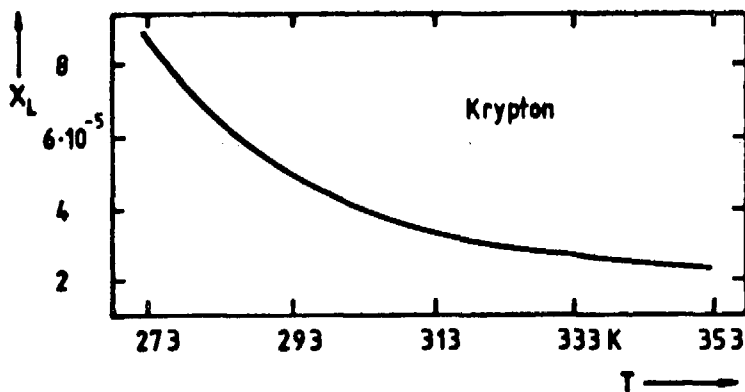
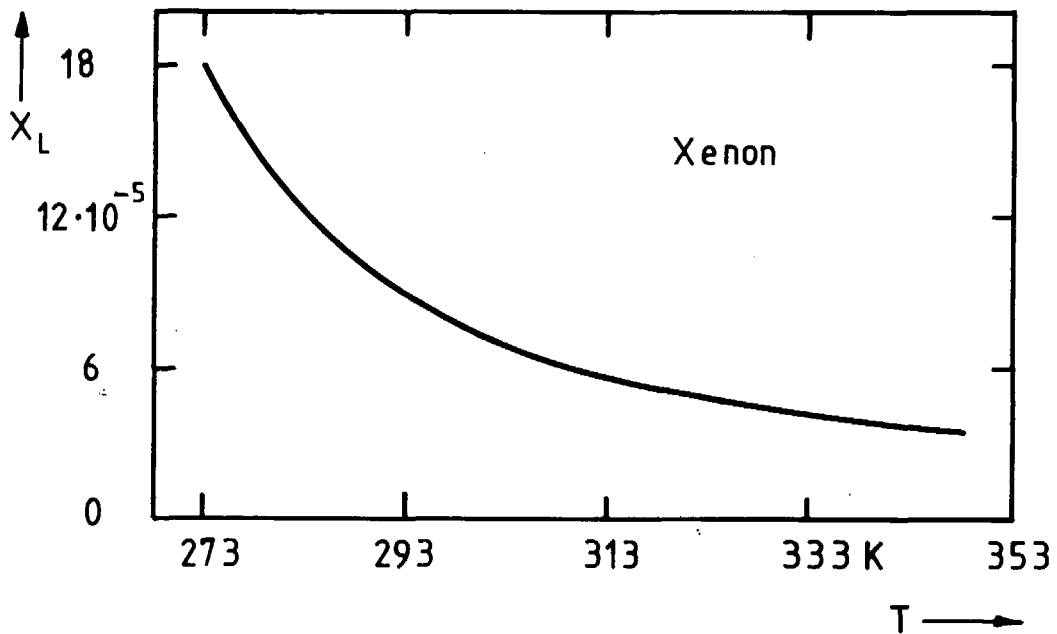


Abb. B-3: Löslichkeit (Molenbruch) von Kr in Wasser nach /21/

T	x_L	$\bar{H}_L$
K	10^5	J/mol
273.15	17.991	-25.10
278.15	14.816	-23.95
283.15	12.393	-22.81
288.15	10.519	-21.67
293.15	9.051	-20.53
298.15	7,890	-19.39
303.15	6.961	-18.25
308.15	6.212	-17.10
313.15	5.604	-15.96
318.15	5.107	-14.82
323.15	4.698	-13.68
328.15	4.362	-12.54
333.15	4.084	-11.39
338.15	3.854	-10.25
343.15	3.666	- 9.11
348.15	3.511	- 7.97

Tab. B-4: Löslichkeits-
und Lösungswärmedaten von
Xe in Wasser nach /21/



Tab. B-4: Löslichkeit (Molenbruch) von Xe in Wasser nach /21/

Die Lösungsenthalpie H_L und Verdampfungsenthalpie H_d sind insgesamt vernachlässigbar, da sie sich teilweise gegenseitig kompensieren und damit in der Summe wesentlich kleiner als die Bildungsenthalpie sind (ca. 0,1 %) (Lösungsenthalpie H_L aus /21/ und Verdampfungsenthalpie H_d aus /22/).

Mit diesen Daten ergeben sich für Kr und Xe in Tabelle B-5 in Abhängigkeit von der Temperatur Θ folgende Bildungsenthalpien.

Θ °C	p_D bar	f_1	f_2	f_3	$\bar{H}_R$ kJ/mol	$\bar{H}_{\text{korrr}}$ kJ/mol
Kr	0	0,96	1	0,992	58,9	55,9
	10	0,91	1	0,985	62,9	55,9
	20	0,82	1	0,971	69,7	55,5
Xe	20	0,93	1	0,993	69,3	64,2
	30	0,845	1	0,985	80,3	66,9
	35	0,705	1	0,974	96,1	65,9

Tab. B-5: Aus der Dissoziationsfunktion berechnete Bildungsenthalpien

Die korrigierten molaren Bildungsenthalpien $\bar{H}_{\text{korrr}}$ sind innerhalb der Rechengenauigkeit konstant. Dies bedeutet, daß die von M.v. STACKELBERG /1/ modifizierte Gleichung für die Hydratension gültig ist. Bei höheren Drücken (bzw. Temperaturen) ist die Dissoziationsfunktion $p_D(T)$ in logarithmischer Darstellung keine Gerade. Man kann, wie in Abb. 16 ersichtlich, die Dissoziationsfunktion nicht beliebig extrapolieren.

ANHANG CHYDRATTENSION VON GAS- UND GASMISCHHYDRATEN

Bei der Darstellung der Hydrate wurde Gas vorgelegt, Wasser bis zu einem bestimmten Druck eingepreßt und anschließend die Badtemperatur soweit abgesenkt, daß sich Hydrat bilden konnte. Nach Erreichen des Gleichgewichtsdruckes lag ein 3-Phasensystem (ϕ = Anzahl der Phasen) vor, das aus $N = 2$ Komponenten (Kr oder Xe und Wasser) bei Gashydraten und $N = 3$ Komponenten (Kr, Xe und Wasser) bei Kr/Xe-Hydrat bestand.

Für jede Phase α dieses heterogenen Systems gilt die Gibbs-Duhem'sche Beziehung /23/

$$\sum_{i=1}^N x_i^{\alpha} \cdot d\mu_i^{\alpha} - \bar{V}^{\alpha} \cdot dp^{\alpha} + \bar{S}^{\alpha} \cdot dT^{\alpha} = 0 \quad (C1)$$

Bei infinitesimalen Zustandsvariationen wird damit die Änderung der chemischen Potentiale μ_i^{α} , des Druckes p^{α} und der Temperatur T^{α} innerhalb einer Phase beschrieben. Die restlichen Größen sind

x_i^{α} = Molenbruch der Komponente i in der Phase α

$\bar{V}^{\alpha}$ = molare Volumen der Phase α

$\bar{S}^{\alpha}$ = molare Entropie der Phase α

Im Falle des Gleichgewichts sind in allen Phasen die chemischen Potentiale μ_i^{α} , die Temperaturen T^{α} und die Drücke p^{α} gleich. Es gilt für jede Phase α

$$\sum_{i=1}^N x_i^{\alpha} \cdot d\mu_i - \bar{V}^{\alpha} dp + \bar{S}^{\alpha} dT = 0 \quad (C2)$$

Für ein allgemeines System, bestehend aus N -Komponenten und ϕ -Phasen, wird aus der Gibbs-Duhem-Relation das Gleichungssystem /23/

$$\begin{vmatrix} \bar{V}' & x_1' & x_2' & \dots & x_{\varphi-1}' \\ \bar{V}'' & x_1'' & x_2'' & \dots & x_{\varphi-1}'' \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \bar{V}^\varphi & x_1^\varphi & x_2^\varphi & \dots & x_{\varphi-1}^\varphi \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} \bar{S}' & x_1' & x_2' & \dots & x_{\varphi-1}' \\ \bar{S}'' & x_1'' & x_2'' & \dots & x_{\varphi-1}'' \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \bar{S}^\varphi & x_1^\varphi & x_2^\varphi & \dots & x_{\varphi-1}^\varphi \end{vmatrix} dT \quad (C3)$$

$$+ \sum_{i=\varphi}^N \begin{vmatrix} x_i' & x_1' & x_2' & \dots & x_{\varphi-1}' \\ x_i'' & x_1'' & x_2'' & \dots & x_{\varphi-1}'' \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ x_i^\varphi & x_1^\varphi & x_2^\varphi & \dots & x_{\varphi-1}^\varphi \end{vmatrix} d\mu_i$$

Mittels dieses Gleichungssystems kann die Hydrattension in differentieller Form bzw. die Clausius-Clapeyrongleichung direkt ermittelt werden, da in diesem Fall bei reinen Gashydraten der Summationsausdruck verschwindet.

Im allgemeinen kann man den Summationsausdruck jedoch nicht vernachlässigen. Für die Bestimmung der Clausius-Clapeyrongleichung eines solchen Systems wird das totale Differential des chemischen Potentials benötigt

$$d\mu_i = d\mu_i^\alpha = -S_i^\alpha \cdot dT + v_i^\alpha \cdot dp + D\mu_i^\alpha \quad (C4)$$

mit der Abkürzung

$$D\mu_i^\alpha \equiv \sum_{j=1}^{N-1} \left(\frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial x_j} \right) dx_j^\alpha \quad (C5)$$

und den partiellen molaren Größen

$$S_i^\alpha = \text{partielle molare Entropie}$$

$$v_i^\alpha = \text{partielle molare Volumen}$$

der Komponenten i in der Phase α . Die molaren Größen $\bar{V}^\alpha$, $\bar{S}^\alpha$ und die molare Enthalpie $\bar{H}^\alpha$ sind mit ihren partiellen molaren Größen S_i^α , V_i^α und H_i^α durch den Molenbruch x_i^α für jede Phase α bestimmt.

$$\bar{V}^\alpha = \sum_i^N x_i^\alpha V_i^\alpha \quad (C6)$$

$$\bar{S}^\alpha = \sum_i^N x_i^\alpha S_i^\alpha \quad (C7)$$

$$\bar{H}^\alpha = \sum_i^N x_i^\alpha H_i^\alpha \quad (C8)$$

Diese allgemeine Betrachtungsweise wird in den beiden nachfolgenden Kapiteln bei der Herleitung der Clausius-Clapeyron-Gleichung angewendet. Als Beispiel für ein binäres 3-Phasensystem (univariant) dient dabei das Kr-Hydrat (Kap. C1). Ein ternäres 3-Phasensystem (bivariant) wird durch Kr/Xe-Hydrat dargestellt.

C.1. BESTIMMUNG DER CLAUSIUS-CLAPEYRON GLEICHUNG FÜR REINE GASHYDRATE AM BEISPIEL DES Kr-HYDRATS

Wie bereits erwähnt, besteht das System aus $N = 2$ Komponenten (Kr, H_2O) und den $\varphi = 3$ Phasen fest = A (Hydrat), flüssig = B und gasförmig = C. Nach der Gibb'schen Phasenregel

$$v = N + 2 - \varphi \quad (C9)$$

beträgt die Zahl der Freiheitsgrade v des Systems

$$v = 1.$$

Das vorliegende System ist univariant, d. h. bei diesem binären 3-Phasensystem gilt dann das vereinfachte Gleichungssystem

$$\begin{vmatrix} \bar{V}^A & x_{Kr}^A & x_W^A \\ \bar{V}^B & x_{Kr}^B & x_W^B \\ \bar{V}^C & x_{Kr}^C & x_W^C \end{vmatrix} dp_D = \begin{vmatrix} \bar{S}^A & x_{Kr}^A & x_W^A \\ \bar{S}^B & x_{Kr}^B & x_W^B \\ \bar{S}^C & x_{Kr}^C & x_W^C \end{vmatrix} dT \quad (C10)$$

Da im binären System die Konzentration der zweiten Komponente stets durch diejenige der ersten bestimmt ist, wird die Gleichung (C10) zu folgendem Ausdruck

$$\begin{vmatrix} \bar{V}^A & x_{Kr}^A & 1-x_{Kr}^A \\ \bar{V}^B & x_{Kr}^B & 1-x_{Kr}^B \\ \bar{V}^C & x_{Kr}^C & 1-x_{Kr}^C \end{vmatrix} dp_D = \begin{vmatrix} \bar{S}^A & x_{Kr}^A & 1-x_{Kr}^A \\ \bar{S}^B & x_{Kr}^B & 1-x_{Kr}^B \\ \bar{S}^C & x_{Kr}^C & 1-x_{Kr}^C \end{vmatrix} dT$$

Durch Lösen der Determinante ergibt sich für den allgemeinsten Fall der Dissoziationsfunktion in differentieller Schreibweise

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{x_{Kr}^A (\bar{S}^C - \bar{S}^B) + x_{Kr}^B (\bar{S}^A - \bar{S}^C) + x_{Kr}^C (\bar{S}^B - \bar{S}^A)}{x_{Kr}^A (\bar{V}^C - \bar{V}^B) + x_{Kr}^B (\bar{V}^A - \bar{V}^C) + x_{Kr}^C (\bar{V}^B - \bar{V}^A)} \quad (C11)$$

Da im Fall des Gleichgewichts die chemischen Potentiale μ der Komponenten N in den verschiedenen Phasen übereinstimmen müssen

$$\mu_i' = \mu_i'' = \mu_i''' = \dots = \mu_i^\varphi, \quad i = 1 \dots N$$

und die chemischen Potentiale durch folgende Relation mit der Enthalpie H, Temperatur T und Entropie S verknüpft sind

$$\mu_i' = H_i' - TS_i' = \mu_i'' = H_i'' - TS_i'' = \dots$$

gilt

$$(H_i' - H_i'') = T (S_i' - S_i'') \quad (C12)$$

Die Dissoziationsfunktion wird somit

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{x_{Kr}^A (\bar{H}^C - \bar{H}^B) + x_{Kr}^B (\bar{H}^A - \bar{H}^C) + x_{Kr}^C (\bar{H}^B - \bar{H}^A)}{T [x_{Kr}^A (\bar{V}^C - \bar{V}^B) + x_{Kr}^B (\bar{V}^A - \bar{V}^C) + x_{Kr}^C (\bar{V}^B - \bar{V}^A)]} \quad (C13)$$

Für den Fall der Hydratbildung läßt sich die Dissoziationsfunktion (C13) auf folgende Weise vereinfachen:

- Der Dissoziationsdruck p_D des Hydrats ist um Zehnerpotenzen größer als der Dampfdruck p_{dW} des Wassers. Es ist somit fast kein Wasserdampf im Gasraum vorhanden.

$$p_D(T) \gg p_{dW}(T) \rightarrow x_W^C \approx 0 \rightarrow x_{Kr}^C \approx 1$$

- Die Löslichkeit von Gas in Wasser für diesen Temperatur- und Druckbereich ist relativ gering /21/

$$x_{Kr} \approx 10^{-5} \rightarrow x_W^B \approx 1 \rightarrow x_{Kr}^B \approx 0$$

- Die Hydratzusammensetzung beträgt nach STACKELBERG / 1 /

$$n \cdot Kr + 5,75 \cdot n \cdot H_2O \quad n \cdot Kr - \text{Hydrat}$$

Damit ist die Kr-Konzentration (Molenbruch) in der festen Phase A bestimmt

$$x_{Kr}^A = \frac{1}{1 + 5,75} = 0,148$$

Mit diesen Näherungen wird die Dissoziationsfunktion (bzw. Clausius-Clapeyron-Gleichung) für reine Gashydrate (Kr- bzw. Xe-Hydrate)

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{0,148 (\bar{H}^C - \bar{H}^B) + \bar{H}^B - \bar{H}^A}{T [0,148 (\bar{V}^C - \bar{V}^B) + \bar{V}^B - \bar{V}^A]}$$

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \cdot \Delta \bar{V}}$$

und ist damit eindeutig bestimmt.

C.2. BESTIMMUNG DER CLAUSIUS-CLAPEYRON GLEICHUNG FÜR MISCH-
HYDRATE AM BEISPIEL DES KR/XE-HYDRATS

Dieses System besteht aus $N = 3$ Komponenten (Kr, Xe, H_2O) und wie in C.1 aus den $\varphi = 3$ Phasen fest = A, flüssig = B und gasförmig = C. Nach der Gibb'schen Phasenregel hat dieses System

$$v = 2$$

Freiheitsgrade und ist damit bivariant. Das Gleichungssystem (C3) wird bei diesem ternären 3-Phasensystem

$$\begin{vmatrix} \bar{V}^A & x_{Kr}^A & x_{Xe}^A \\ \bar{V}^B & x_{Kr}^B & x_{Xe}^B \\ \bar{V}^C & x_{Kr}^C & x_{Xe}^C \end{vmatrix} dp_D = \begin{vmatrix} \bar{S}^A & x_{Kr}^A & x_{Xe}^A \\ \bar{S}^B & x_{Kr}^B & x_{Xe}^B \\ \bar{S}^C & x_{Kr}^C & x_{Xe}^C \end{vmatrix} dT + \begin{vmatrix} x_W^A & x_{Kr}^A & x_{Xe}^A \\ x_W^B & x_{Kr}^B & x_{Xe}^B \\ x_W^C & x_{Kr}^C & x_{Xe}^C \end{vmatrix} d\mu_W$$

Mit den in C.1 erwähnten Näherungen $x_{Kr}^B \approx 0 \approx x_{Xe}^B \rightarrow x_W^B \approx 1$ und $x_W^C \approx 0$ folgt

$$\bar{V}^B dp_D = \bar{S}^B dT + d\mu_W \quad (C14)$$

Das totale Differential des chemischen Potentials $d\mu_W$ ist

$$d\mu_W = \left\{ \begin{array}{l} - S_W^A dT + V_W^A dP + D\mu_W^A \\ - S_W^B dT + V_W^B dP + D\mu_W^B \\ - S_W^C dT + V_W^C dP + D\mu_W^C \end{array} \right\} \quad (C15)$$

und

$$D\mu_W^\alpha = \left(\frac{\partial \mu_W}{\partial x_{Kr}} \right)^\alpha dx_{Kr}^\alpha + \left(\frac{\partial \mu_W}{\partial x_{Xe}} \right)^\alpha dx_{Xe}^\alpha; \quad \alpha = A, B, C \quad (C16)$$

Durch Einsetzen der Relationen C 15 und C 16 in C 14 erhält man die das ternäre 3-Phasensystem beschreibende Gleichung

$$(\bar{V}^B - V_W^B) dp_D = (\bar{S}^B - S_W^B) dT + \left(\frac{\partial \mu_W^B}{\partial x_{Kr}} \right) dx_{Kr}^B + \left(\frac{\partial \mu_W^B}{\partial x_{Xe}} \right) dx_{Xe}^B \quad (C17)$$

Die flüssige Phase ändert ihre Zusammensetzung bei Variation der Temperatur (bzw. des Druckes) kaum ($dx_{Kr}^B \approx 0 \approx dx_{Xe}^B$). Aus der Differentialgleichung (C17) folgt die Clausius-Clapeyron-Gleichung unter Berücksichtigung von (C12)

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{\bar{H}^B - H_W^B}{T[\bar{V}^B - V_W^B]} \quad (C18)$$

für jede konstante Systemzusammensetzung.

Es kann wünschenswert sein, die Zusammenhänge in Mehrphasensystemen graphisch darzustellen. Eine Möglichkeit soll abschließend im folgenden gezeigt werden.

Die Zustände in einem ternären System lassen sich im allgemeinen in einem gleichseitigen Dreieck darstellen. Abbildung C-1 zeigt einen Ausschnitt aus einem solchen Zustandsdiagramm für Kr/Xe-Hydrat, dem die Zusammensetzung des Gesamtsystems nach Tabellen 2.1 - 2.3 zu grundeliegt. Für jede der drei vorgelegten Gas-mischungen bewegt man sich durch Zudosieren von Wasser in diesem Diagramm entlang einer Geraden in Richtung des Molenbruches für Wasser $x_W = 1$.

Durch Auftragen der Dissoziationsdrucke p_D für eine konstante Temperatur $\Theta = 0^\circ\text{C}$ über den Molenbruch des Wassers für die verschiedenen Ausgangsgaszusammensetzungen (Kurve 1, 2, 3 in Abb. C-1) erhält man die Gleichgewichtsdruckfunktionen nach Abb. C-2.

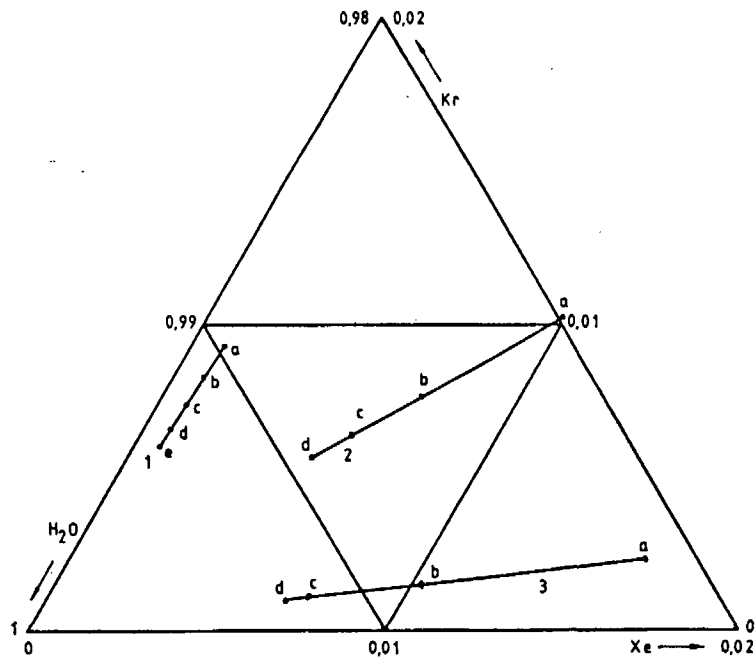


Abb. C-1: Systemzusammensetzung bei der Kr/Xe-Hydratdarstellung

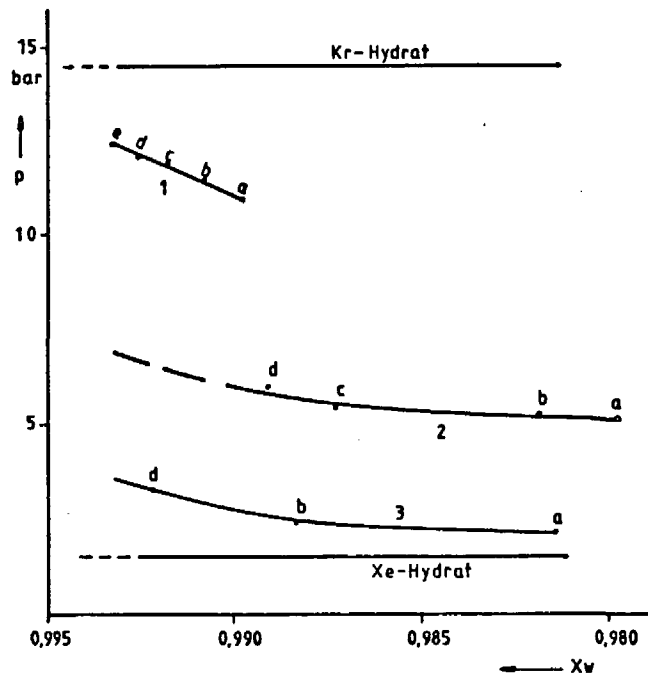


Abb. C-2: Gleichgewichtsdruck bei $\Theta = 0^\circ\text{C}$ von Kr/Xe-Hydrat

Durch Kombination dieser Funktionen mit dem Zustandsdiagramm des ternären Systems (Abb. C-1) läßt sich der Dissoziationsdruck p_D für konstante Temperatur und variierende Systemzusammensetzung als Ebene im Raum darstellen, die die reinen Gashydrate als Grenzfälle mit einschließt. Abbildung C-3 zeigt den Zusammenhang in dreidimensionaler Darstellung.

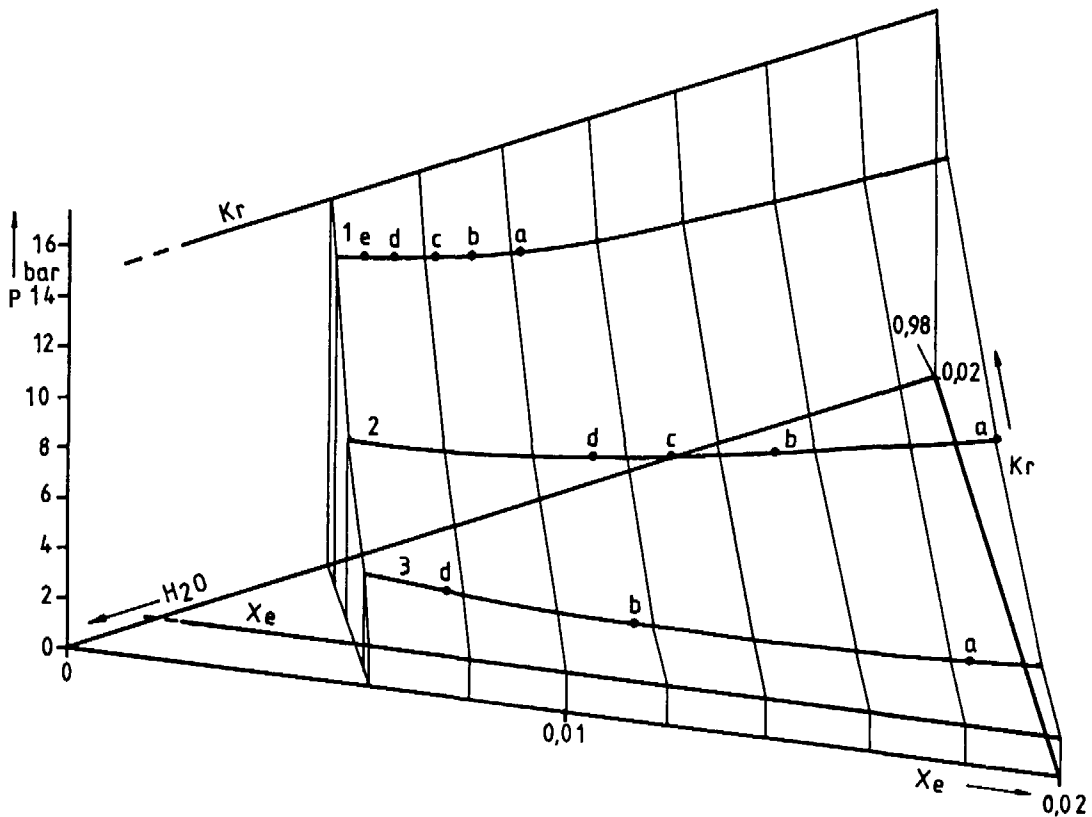


Abb. C-3: Gleichgewichtsdruck von Kr/Xe-Hydrat bei $\Theta = 0^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Systemzusammensetzung

ANHANG DGASPROBENENTNAHME

Bei der Gasprobenentnahme mußte sichergestellt sein, daß das System nicht "zu stark gestört" wurde. Das entnommene Gasvolumen mußte um Größenordnungen kleiner als das sich im Autoklaven befindliche sein.

Die beim Niederdruckexperiment verwendeten Autoklaven hatten Volumina von ca. $V_A = 200 \text{ cm}^3$ die mit Gas bis zu $p \approx 10 \text{ bar}$ zu Versuchsbeginn gefüllt wurden. Der Gasinhalt betrug demnach

$$p \cdot V_A \approx 2000 \text{ bar} \cdot \text{cm}^3.$$

An den Gasanschluß des Autoklaven (Abb. 7) wurde ein Behälter ($V_p = 113 \text{ cm}^3$) mit Druckaufnehmer PC 126 der Fa. Honeywell angeschlossen (Abb. D-1),

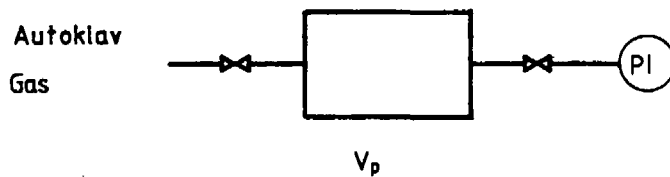


Abb. D-1: Meßanordnung zur Gasprobenentnahme

der mittels Ventile abgesperrt werden konnte. Bei der Gasprobenentnahme wurde das Probenvolumen so lange mit Gas gefüllt, bis der Druck um $\Delta p = 0,1 \text{ bar}$ angestiegen war. Die entnommene Gasmenge war damit eindeutig bestimmt; sie betrug

$$\Delta p \cdot V_p = 11,3 \text{ bar cm}^3$$

und machte damit nur ca. 0,5 % des Gasinhaltes des Autoklaven aus.

Da bei der Analyse der Gasproben lediglich das Verhältnis von Kr und Xe interessierte, konnte das Gas anschließend mit Luft verdünnt und mittels Gaschromatographen der Fa. Varian, analysiert werden.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemische Technologie der nuklearen Entsorgung der Kernforschungsanlage Jülich angefertigt.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. E. Merz, danke ich, daß er diese Arbeit ermöglichte und unterstützte.

Herrn Prof. Dr. H. Bonka danke ich für sein Interesse an der Arbeit und für die Übernahme des Korreferats.

Besonders danke ich den Herren Dr. H. Brücher und Dr. K. Kroth für klärende Diskussionsbeiträge sowie Herrn G. Dickmeis, der mir bei experimentellen Arbeiten zur Seite stand.

Mein Dank gilt auch FrI. B. Kreutzer, die die Reinschrift dieser Arbeit anfertigte.