



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

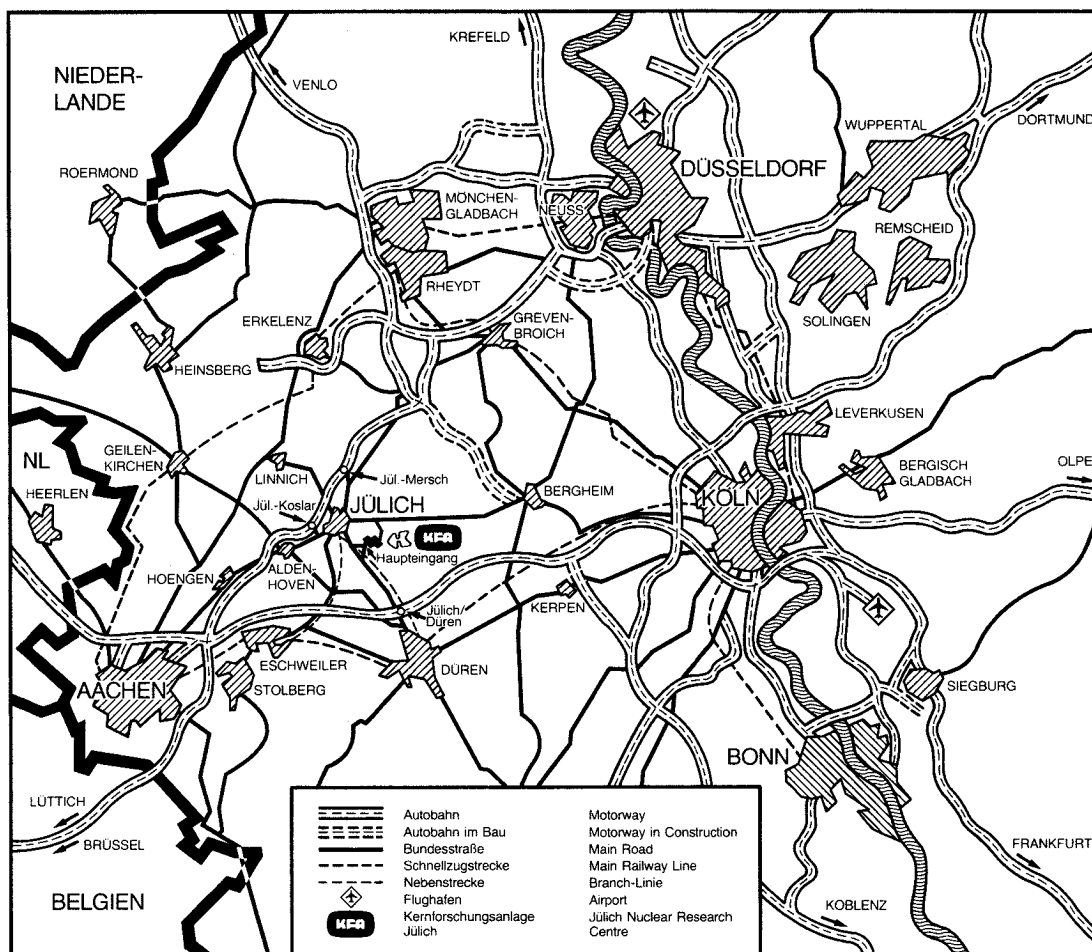
Institut für Chemische Technologie
der Nuklearen Entsorgung

**Adsorptive Abtrennung von Krypton-85
aus der Wiederaufarbeitung unter
Berücksichtigung von Verunreinigungen
und einer Xenon-Vorabtrennung**

von

Georg Aßmann

Jül - 2077
Juli 1986
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2077

Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung Jülich - 2077

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

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

**Adsorptive Abtrennung von Krypton-85
aus der Wiederaufarbeitung unter
Berücksichtigung von Verunreinigungen
und einer Xenon-Vorabtrennung**

von

Georg Aßmann

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Adsorptive separation of krypton-85 in reprocessing plant
in consideration of gas impurities
and a xenon-preseparation

by
Georg Aßmann

Abstract

In a future German reprocessing plant the noble gas isotope krypton-85 should be retained because of minimizing the output of radioactive material. This work shows a conception of adsorptive kr-retention. After loading at low temperatures and following desorption on activated charcoal krypton is separated out of waste gas.

In a compact pilot plant a high degree of retention is achieved. The components in waste gas like methane, carbondioxid, laughing gas and xenon upset a little in the chromatographic kr-retention but setting the corresponding parameters of work the kr-retention on activated charcoal is yet secure.

Alternative of adsorption on activated charcoal two molecular sieves will be exemplily tested on kr-retention. But their use is not favourable because of their low effectiveness of kr-retention. Before kr-retention the xenon-retention is possible with two different processes. The inset of a cooling trap or an adsorber with 5 A-molecularsieves minimize the necessary volume of a kr-retention unit on activated charcoal about 25 %. Based on this results a management of waste gas is proposed in order to kr-retention at present of gas impurities.

ADSORPTIVE ABTRENNUNG VON KRYPTON-85 AUS DER WIEDERAUFARBEITUNG
UNTER BERÜCKSICHTIGUNG VON VERUNREINIGUNGEN
UND EINER XENON-VORABTRENNUNG

von
Georg Aßmann

Kurzfassung

In einer zukünftigen deutschen Wiederaufarbeitungsanlage sollte das Edelgasisotop Krypton-85 aus Gründen der Abgabeminimierung radioaktiver Stoffe rückgehalten werden. Diese Arbeit zeigt ein Konzept zur adsorptiven Kr-Abtrennung. Nach einer Beladung bei tiefen Temperaturen und anschliessender Desorption an Aktivkohle ist Krypton aus dem Abgas separiert.

In einer kompakten Laboranlage wird ein hoher Rückhaltegrad erzielt. Die im Abgas vorhandenen Komponenten wie Methan, Kohlendioxid, Lachgas und Xenon stören im chromatographischen Kr-Abtrennprozeß geringfügig. Durch Einstellung entsprechender Betriebsweise ist eine Kr-Abtrennung an Aktivkohle dennoch sichergestellt.

Als Alternative zur Aktivkohle werden exemplarisch zwei Molekularsiebe zur Kr-Abtrennung getestet, deren Einsatz aufgrund des schlechten Kr-Trenneffektes jedoch nicht ratsam ist.

Eine vor die Kr-Abtrennung geschaltete Xenon-Abtrennung ist mit zwei Verfahren möglich. Sowohl der Einsatz einer Ausfrierfalle als auch einer Adsorberstufe auf 5 A-Molekularsiebbasis verringern das benötigte Anlagenvolumen einer Kr-Abtrennung an Aktivkohle um 25 %. Auf den Ergebnissen aufbauend wird eine Abgasstrecke zur Kr-Abtrennung bei Anwesenheit von Verunreinigungen vorgeschlagen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1 Entsorgung der Leichtwasserreaktionen	1
1.2 Problemstellung und Ziele der Arbeit	2
2. STAND DER KRYPTON-85-ABTRENNTÉCHNIK	4
2.1 Auflöserabgasreinigung	
2.2 Stoffdaten und verfahrenstechnische Randbedingungen	5
2.3 Adsorptionsverfahren	7
2.4 Tieftemperaturrektifikation	8
2.5 Adsorptionsverfahren	9
3. VERFAHREN DER ADSORPTION - DESORPTION	12
3.1 Physikalische Grundlagen	
3.1.1 Adsorptionsgleichgewicht	13
3.1.2 Adsorptionskinetik	15
3.1.3 Desorptionskinetik	16
3.2 Adsorption im Krypton-85-Abtrennprozeß	17
3.2.1 Anlagenkonzept	17
3.2.2 Analytik	22
3.2.3 Auswertung	26
3.2.4 Ergebnisstand der Krypton-Abtrennung im Labor	30
3.3 Voraussetzungen der Adsorptionsuntersuchungen	34
3.3.1 Adsorptionsmittelauswahl	34
3.3.2 Verunreinigungen	36
3.3.3 Änderung von Versuchsparametern	39

	Seite
4. ERGEBNISSE DER ADSORPTIONSUNTERSUCHUNGEN	41
4.1 Verhalten der Gase an den Adsorptionsmitteln	41
4.1.1 Trennung der Verunreinigungen an Aktivkohle	41
4.1.2 Beladungskapazität an Molekularsieb	55
4.1.3 Abtrennverhalten an Molekularsieben	58
4.1.4 N ₂ -Kr-Gastrennung an Aktivkohle	60
4.2 Diskussion der Ergebnisse	63
4.2.1 Vergleichende Betrachtung	63
4.2.2 Xe-Vorabtrennungsanlage	66
5. AUSFRIEREN VON VERUNREINIGUNGEN	69
5.1 Xenon-Desublimation in alten Anlagenkonzepten	70
5.2 Theorie des Ausfrierens	70
5.2.1 Ausfrieren bei erzwungener turbulenter Rohrströmung	70
5.2.2 Kristallverunreinigungen	72
5.3 Anlagenkonzeption	74
5.3.1 Xenon-Ausfrierfalle	74
5.3.2 Versuchsaufbau	79
5.3.3 Meßmethoden und Gasanalytik	83
5.3.4 Versuchsablauf	84
5.4 Ergebnisse und Diskussion der Ausfrierversuche	86
5.4.1 Xenon-Desublimation	86
5.4.2 Krypton-Verunreinigung im festen Xenon	89
5.4.3 Sonstige Verunreinigungen	92
5.5 Konzeption der Xenon-Vorabtrennung durch Ausfrieren	93

	Seite
6. VERGLEICH ADSORPTIVER KR-ABTRENNANLAGEN	96
6.1 Bewertung der Xe-Vorabtrennung	96
6.2 Gesamtanlagenkonzept der Kr-85-Abtrennung	106
7. ZUSAMMENFASSUNG	108
8. LITERATURVERZEICHNIS	110
9. ANHANG	119
9.1 Abschätzung des Aktivkohleverlustes durch Ozon	119
9.2 Abkürzungen	121
9.3 Nomenklatur	122
9.4 Bildverzeichnis	123
9.5 Tabellenverzeichnis	127

1. EINLEITUNG

1.1 Entsorgung der Leichtwasserreaktoren

Der Anteil der Kernkraftwerke an der Stromerzeugung der Bundesrepublik Deutschland betrug 1984 schon rund 28 %. Neben den 15 bereits in Betrieb befindlichen Leistungsreaktoren sind weitere in Planung oder im Bau /1/. Die in den Kernkraftwerken anfallenden abgebrannten Brennelemente müssen laut Atomgesetz einer Entsorgung zugeführt werden /2/. Für die Entsorgungskonzepte stehen zwei Optionen zur Diskussion. Aufgrund der Entscheidung der Bundesregierung vom 23. Januar 1985 soll die Wiederaufarbeitung mit anschließender Endlagerung (1. Option) neben der direkten Endlagerung (2. Option) von Brennelementen entwickelt werden. Am 4. Februar 1985 hat die Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH (DWK) daraufhin beschlossen, in Wackersdorf (Bayern) eine Wiederaufarbeitungsanlage (WAA) mit einer Kapazität von 350 Jahrestonnen zu errichten /3/. In der geplanten Wiederaufarbeitungsanlage werden die Brennelemente mit Scheren zerkleinert. Anschließend erfolgt die Trennung der zu verwertenden Brennstoffe von den Spaltprodukten und den Trägermaterialien im Auflöser und dem angeschlossenen PUREX-Prozeß.

Sowohl beim Zerschneiden der Brennelemente als auch im Auflöser werden die radioaktiven gasförmigen Spaltprodukte freigesetzt, die in einer Abgasreinigungsstrecke von der Spülluft separiert werden müssen.

Die Deutsche Strahlenschutzkommission hat in ihrer im Jahre 1983 verabschiedeten Stellungnahme /4/ Maximalwerte für die zuzulassenden Jahresaktivitätsabgaben der Radionuklide Tritium (H-3), Kohlenstoff (C-14), Krypton (Kr-85) und Jod (J-129) aus Wiederaufarbeitungsanlagen empfohlen. Ein Vergleich dieser Maximalwerte und den in § 45 der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) festgelegten zulässigen Grenzwerten - die in aller Regel nicht ausgeschöpft werden sollen - zeigt, daß die Strahlenbelastung in der Umgebung der Anlage weit unter diesen Grenzwerten bleibt. Unge-

achtet dieses Tatbestandes hat sie aufgrund des sogenannten Minimierungsgebotes und aus Gründen der Zukunftsfürsorge vorgeschlagen, ein Verfahren zur Krypton-Rückhaltung bis zur technischen Reife (heißer Betrieb) zu entwickeln und zu erproben.

Der Bundesminister des Inneren beauftragte daher eine Studie mit dem Ziel, die drei zur Auswahl stehenden Verfahren zur Kr-85-Abtrennung in ihrer Anwendbarkeit zu beurteilen. In der Entwicklung befinden sich Verfahren auf folgender Technologiebasis:

1. Tieftemperaturrektifikation (TTR)
2. Freon-Wäsche
3. Adsorption

Das abgetrennte radioaktive Krypton mit einigen Prozenten an Verunreinigungen (z. B. Stickstoff und Xenon) soll einer Endlagerung zugeführt werden. Hierfür gibt es mehrere Verfahren, die zur Diskussion stehen /5,6/.

1.2 Problemstellung und Ziele der Arbeit

Am Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung (ICT) der Kernforschungsanlage Jülich GmbH (KFA) wurde am 25. September 1984 in einem Seminar /7/ die Verfahrensentwicklung zur adsorptiven Kr-85-Abtrennung bis hin zum aktuellen Stand auf der Basis der chromatographischen Adsorption der Öffentlichkeit vorgestellt. Die Adsorption mit Aktivkohle bei tiefer Temperatur ist ein Verfahren, das die sicherheits- und verfahrenstechnischen Aspekte einer wirkungsvollen Kr-Abtrennung sehr gut erfüllt.

Die Frage nach dem Verhalten möglicher Verunreinigungen aus der Vorreinigungsstrecke unter Berücksichtigung der Kr-85-Reindarstellung blieb offen und soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit geklärt werden, denn die Klärung der Verunreinigungsproblematik ist wesentlich für die Verfahrensbeurteilung der Kr-85-Abtrennung.

Eine Hauptverunreinigung ist Xenon. Hier bietet sich eine Xe-Vorabtrennung durch Xe-Ausfrieren oder Xe-Adsorption nach dem Druckwechselverfahren an, wie sie auf obigem Seminar vorgeschlagen wurde. Das abgetrennte Xenon kann an die Umgebung abgegeben oder weiterverarbeitet werden.

Im Vordergrund der Arbeit steht eine abschließende Behandlung der Xe-Vorabtrennung durch Ausfrieren in einer in der KFA-Jülich neu entwickelten Apparatur. Alternativ hierzu soll geprüft werden, in wieweit eine adsorptive Xe-Vorabtrennung im adsorptiven Kr-85-Abtrennverfahren machbar ist.

Im Zusammenhang mit dem Einsatz von Aktivkohle in kerntechnischen Anlagen wird häufig die mögliche Brandgefahr der Aktivkohle in der Öffentlichkeit bemängelt. Alternativ sollen deshalb ausgewählte, nicht brennbare Adsorbentien getestet und hinsichtlich ihrer Einsatzmöglichkeit in einem Kr-85-Abtrennprozeß bei tiefen Temperaturen bewertet werden.

Abschließend wird ein Konzept zur adsorptiven Abgasbehandlung mit Kr-85-Abtrennung unter Berücksichtigung der Ergebnisse vorgestellt.

2. STAND DER KRYPTON-85-ABTRENNTECHNIK

2.1 Auflöserabgasreinigung

Das Abgasreinigungssystem einer Wiederaufarbeitungsanlage ist in fünf Teilschritte zu gliedern. Zur Verdeutlichung ist der prinzipielle Ablauf eines Auflöserabgasreinigungssystems in Abb. 1 dargestellt.

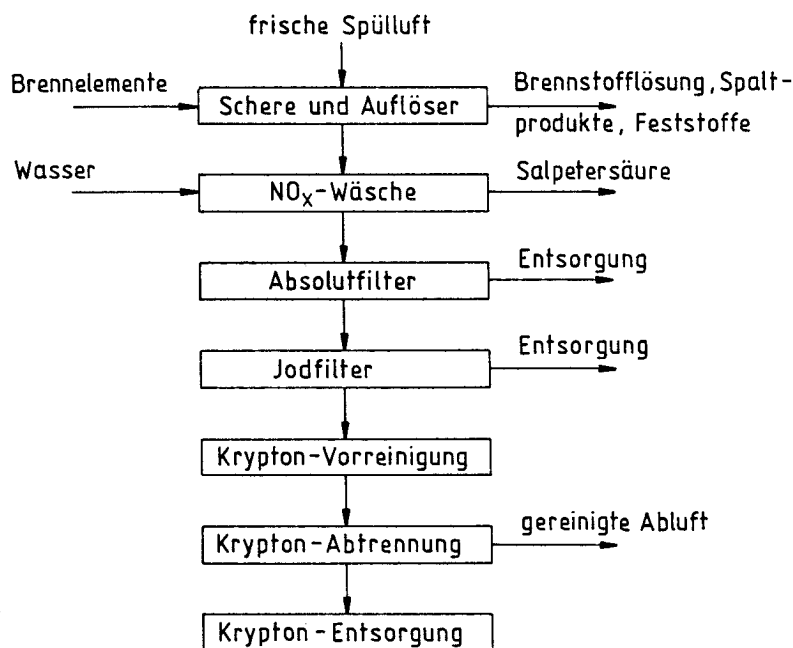


Abb. 1: Prinzipieller Ablauf der Auflöserabgasreinigung

Die Auflöserabgasreinigung erfolgt nach der Toxizität, der chemischen Reaktivität der einzelnen Komponenten und den anfallenden Mengenströmen. Im einzelnen ergeben sich folgende Schritte /2/:

1. NO_x-Rückhaltung

Sie erfolgt in einer Waschkolonne, die die Stickoxide in Salpetersäure rekombiniert, wodurch 25 % der benötigten Lösesäure zurückgewonnen werden kann; weiterhin werden hier bereits 99 % der Aerosole abgetrennt und rückgeführt.

2. Abtrennung der restlichen hoch toxischen α -Aerosole aus der Spülluft durch eine abgestufte Filtertechnik.
3. Abscheidung des Jod-129 an speziell mit Silbernitrat imprägnierten Silikagelfiltern.
4. Vorreinigung der restlichen Spülluft in Abhängigkeit von dem sich anschließenden Kr-85-Reinigungsverfahren.
5. Abtrennung des verbleibenden Schadstoffes, Kr-85, nach einem der drei im folgenden beschriebenen physikalischen Verfahren, da das Edelgas Kr nur spezielle Verbindungen z. B. Hydratbildung eingeht /8/.

2.2 Stoffdaten und verfahrenstechnische Randbedingungen

Für die geplante WAA-Wackersdorf kann bei einem Brennelement-durchsatz von 200 kg Schwermetall pro Stunde (350 t/a-Anlage) mit einem Auflöserpülgasstrom von mehr als $100 \text{ m}^3/\text{h}$ (NPT) Luft gerechnet werden /10/. Nach der Grobreinigung liegen im Auflöserabgas nur noch das Trägergas und radioaktive Komponenten wie Tritium, Kohlenstoff (kontaminiert mit C-14) und Krypton-85 vor, wobei folgende Zusammensetzung vor den Schritten 4) und 5) charakteristisch ist /10/.

Gaskomponente		Konzentration	
Stickstoff	N_2 :	ca. 77,0	Vol. %
Sauerstoff	O_2 :	ca. 20,0	Vol. %
Argon (aus der Luft)	Ar :	0,9	Vol. %
Kohlendioxid (mit C-14)	CO_2 :	0,03	Vol. %
Stickoxide (Reste)	NO_x :	0,5	Vol. %
Lachgas	N_2O :	0,1	Vol. %
Wasser (mit Tritium)	H_2O :	1,0	Vol. %
Methan	CH_4 :	1 - 10	Vol. ppm
Xenon	Xe :	0,2	Vol. %
Krypton (mit Kr-85)	Kr :	0,02	Vol. %

Tab. 1: Durchschnittliche Zusammensetzung des Auflöserabgases nach der Grobreinigung

Die in Tab. 1 aufgeführten Werte sind Mittelwerte über eine längere Betriebsdauer. Die Anteile der ersten vier Gase stammen direkt aus der Luft (N_2 , O_2 , Ar und CO_2). Die restlichen Gaskomponenten sind durch den Auflöseprozeß und die Vorreinigungsstrecke bedingt. Kurzfristig können die Konzentrationen der einzelnen Komponenten auch einen sehr viel höheren Wert erreichen, speziell die Edalgaskonzentrationen können in Abhängigkeit vom Auflöseprozeß stark schwanken /11/. Das Spaltproduktverhältnis für Xe : Kr von 10 : 1 bleibt aber zu jeder Zeit erhalten. In Abb. 2 ist in einer Kurve eine schwankende Freisetzung von Krypton in den beiden Schritten, Schneiden und Auflösen, als relative Größe dargestellt.

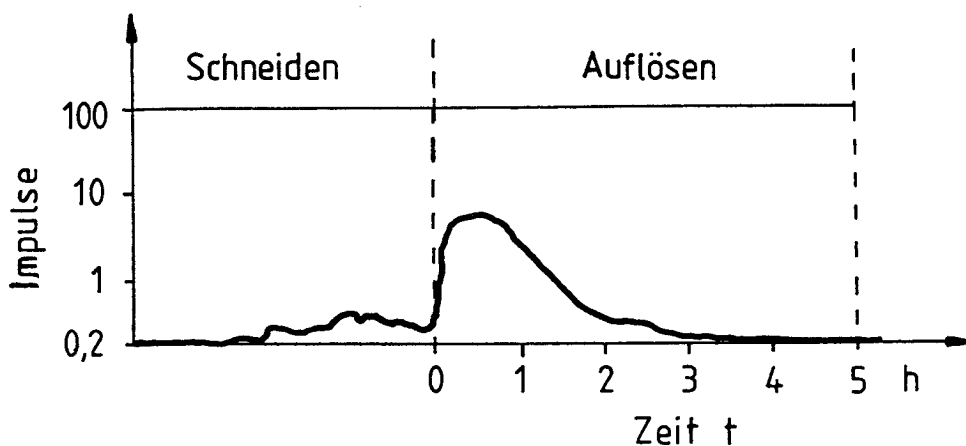


Abb. 2: Freisetzung von Krypton während der Betriebsphasen, Schneiden und Auflösen

Die Dampfdruckkurven der eingesetzten Gaskomponenten sind im Überblick in Abb. 3 zusammengestellt. Anhand der Dampfdruckwerte und der Partialdrücke kann die Wahrscheinlichkeit einer Störung durch Ausfrieren einer Komponente erfaßt werden. Die Partialdrücke, bezogen auf 1000 mbar Arbeitsdruck, sind mit einem Kreuz (X) gekennzeichnet. Außerdem dient die Dampfdruckkurve der ersten Abschätzung des Adsorptionsverhaltens, da Komponenten mit nahe zusammenliegenden Dampfdruckkurven ähnlich reagieren /12,13/.

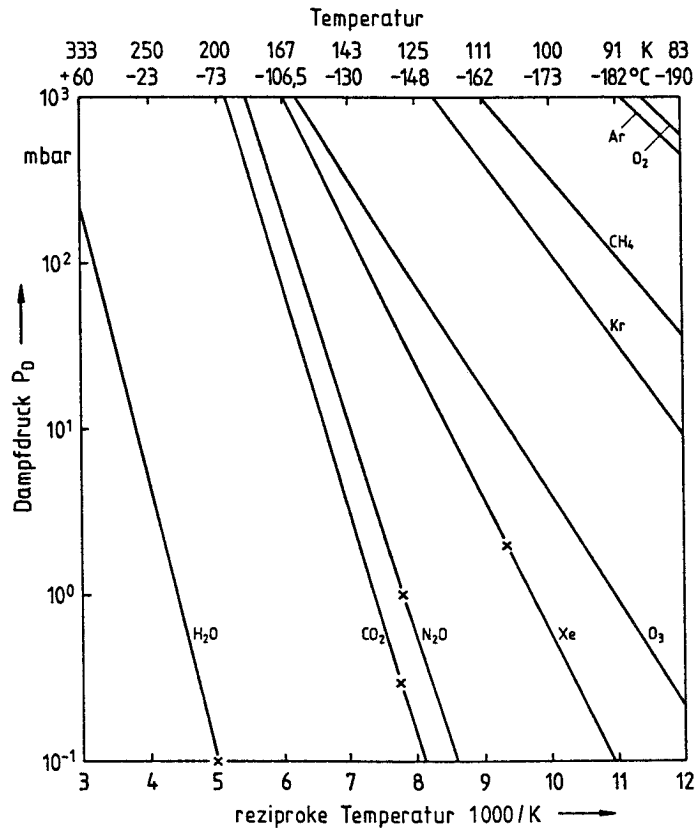


Abb. 3: Dampfdruckkurven der Auflöserabgaskomponenten
Die Partialdrücke sind mit einem Kreuz (X) gekennzeichnet /12,13/.

2.3 Absorptionsverfahren

Das Prinzip der Absorption basiert auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Gaskomponenten eines Gemisches in einem Lösungsmittel. Als Lösungsmittel sind Flourkohlenwasserstoffverbindungen wie R 12 (CF_2Cl_2) besonders gut geeignet. Die im Lösungsmittel angereicherten Komponenten werden außerhalb der Abtrenneinheit entgast und einer Entsorgung bzw. der Abluft zugeführt.

Nach diesem Prinzip arbeitet eine bei Normaldruck kontinuierlich betriebene Edelgaswaschanlage, die als Versuchsanlage in Karlsruhe (KfK) mit einem Durchsatz von $8 \text{ m}^3/\text{h}$ (NPT) und einer Arbeitstemperatur von $\vartheta = -150^\circ\text{C}$ (123 K) eine hohe Kr-Produktreinheit von über 90 % erreicht und einen Kr-Dekontaminationsfaktor von über 1000 hat (Der geforderte Kr-Dekofaktor der Anlage soll über 100 sein.) /14/.

2.4 Tieftemperaturrektifikation

Die Tieftemperaturrektifikation (TTR) ist ein altbewährtes Verfahren, das schon seit Jahrzehnten in der Luftzerlegung und Edelgasgewinnung eingesetzt wird. Es basiert auf dem unterschiedlichen Siedeverhalten von verflüssigten Gaskomponenten.

Mit der Besonderheit des speziellen Edelgasverhältnisses (umgekehrt zur Luft, in der das Verhältnis $\text{Xe} : \text{Kr} = 0,08$ beträgt) im Auflöserabgas, ist dieses Verfahren am weitesten entwickelt (s. Abb. 4) /15/.

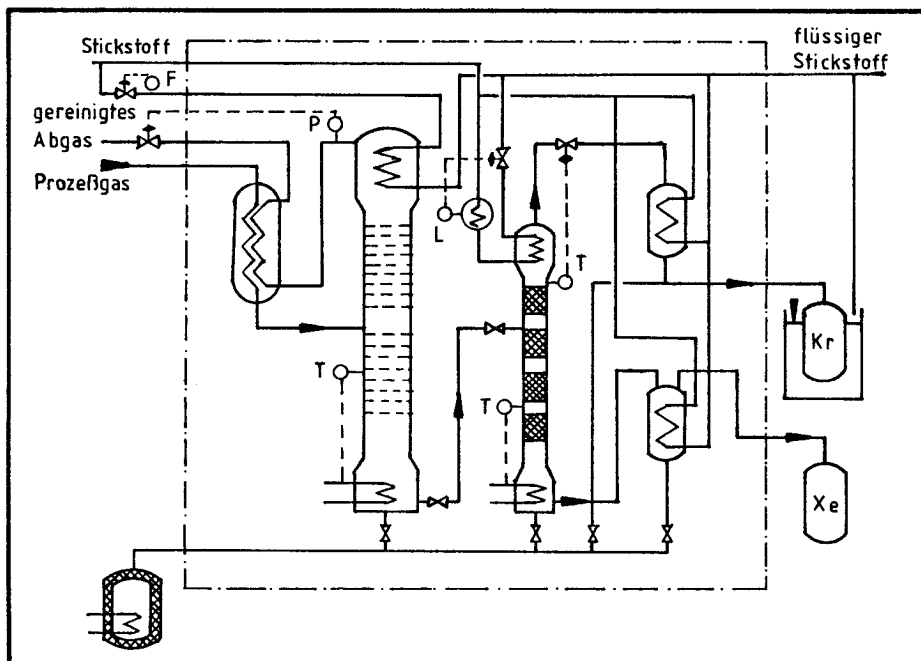


Abb. 4: Grundfließbild der Tieftemperatur-Rektifikationsanlage KRETA (Krypton-Entfernungs-Tieftemperatur-Anlage)

Die halbtechnische KRETA-Anlage in Karlsruhe und die Wiederaufarbeitungsanlage in Tokai-Mura, Japan, sind als Beispiele für die TTR zu nennen /16/.

In der Vorreinigung werden Jod, Stickoxide, Sauerstoff und Kohlendioxid abgetrennt, so daß in die beiden Hauptkolonnen

nur noch ein N_2 -Kr-Xe-Gasgemisch mit ppm-Anteilen an Verunreinigungen eintritt. In der 1. Kolonne werden die Edelgase vom Stickstoffträgergas getrennt; die 2. Kolonne dient der Nachreinigung des Kryptons, so daß die Edelgase separat vorliegen /17/.

Die TTR (KRETA) arbeitet mit einem hohen Kr-Inventar und bei einem Betriebsdruck von 5 bar, der besondere Sicherheitsmaßnahmen erfordert. Die Verunreinigungen sind teilweise problematisch; Ozon, das sich durch Radiolyse aus Sauerstoff bildet, reichert sich an und kann ein explosionsfähiges Gemisch mit den übrigen Komponenten bilden, weshalb der Sauerstoff aufwendig abgetrennt werden muß. Die Verunreinigung Xenon hatte die KRETA-Anlage bei hohem Partialdruck durch Ausfrieren verstopft. Daher wurde die Zulaufstelle in der 1. Kolonne (s. Abb. 4) zu höheren Temperaturbereichen hinverlegt. Der heutige Dauerbetrieb hat den hohen Stand der Technik bewiesen, so daß dieses Abtrennverfahren als sicher, mit sehr hohen Kr-Dekofaktoren und Kr-Produktreinheiten betrachtet wird.

2.5 Adsorptionsverfahren

Die Technik der Adsorption wird schon lange in der Kerntechnik angewandt, und zwar vorzugsweise zur Verzögerung der Abgabe radioaktiver Gaskomponenten aus Kernkraftwerken. Auf dieser Technologie basierten die ersten Konzepte der adsorptiven Kr-85-Abtrennung des Auflöserabgases einer WAA /9/.

In der KFA-Jülich, ICT, ist ein adsorptives Verfahren entwickelt worden, das eine hohe Flexibilität und Verfügbarkeit verspricht (s. Abb. 5).

Das Abgasreinigungsverfahren sieht eine Vorreinigung des Abgases vor, so daß das Arbeitgas für die gezeigte Anlage aus synthetischer Luft und den Edelgasen besteht. Die Kr-Abtrennung wird in zwei Schritten durchgeführt. Die Adsorption erfolgt bei Normaldruck und tiefer Temperatur ($\vartheta = -160^\circ\text{C}$, 113 K) an Aktivkohle; in dieser Phase wird Xenon in der 1. Stufe und Krypton

in der 2. Stufe angereichert. Der zweite Schritt, die Desorption, wird unter Zufuhr von Heizenergie und gleichzeitiger Heliumspülung durchgeführt. Hierbei verlassen die einzelnen Gaskomponenten getrennt voneinander im Heliumstrom die Anlage. Krypton wird in einem Lagerbehälter gesammelt und der Entsorgung zugeführt.

Die restlichen Gase (Luft und Xe) werden in einer Helium-Rückgewinnungsanlage aus dem Heliumstrom abgetrennt; das saubere Helium wird rückgeführt und in einer erneuten Desorption eingesetzt.

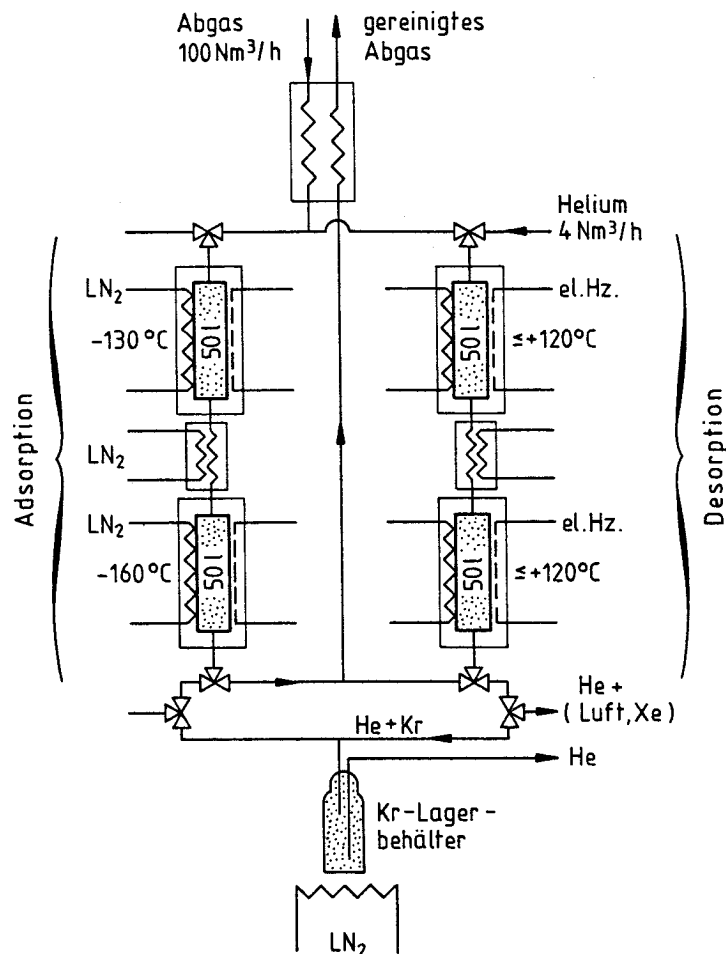


Abb. 5: Fließbild einer großtechnischen Anlage für die adsorptive Kr-85-Abtrennung

Dieses Verfahren zeichnet sich durch einen einfachen Aufbau aus. Die diskontinuierliche Betriebsweise bedingt zwar eine zweisträngige Anlage für einen kontinuierlichen Gesamtprozeß, hat aber auch den wesentlichen Vorteil eines geringen Kr-Inventars. Es ermöglicht weiterhin eine hohe Kr-Produktreinheit von etwa 98 % und einen Kr-Dekofaktor von über 2000. Die Freisetzung von Krypton im Störfall kann nur verzögert erfolgen. Dieses Verfahren läßt Verunreinigungen in der Anlage nicht akkumulieren, da sie in jedem Zyklus bei der Regeneration diese wieder verlassen. Das Verhalten der Verunreinigungen innerhalb eines Zyklus wird überprüft.

3. VERFAHREN DER ADSORPTION-DESORPTION

3.1 Physikalische Grundlagen

Die adsorptive Trennung ist eine Möglichkeit, Gase in seine Komponenten zu zerlegen. Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von Atomen oder Molekülen an die Oberflächen von Festkörpern. Die Oberflächenatome sind in den Bindungskräften nicht abgesättigt, so daß Gasbestandteile an den aktiven Zentren (in Abb. 6 als Potentialmulden dargestellt) festgehalten werden. Eine Oberfläche mit Zentren gleicher Wechselwirkungsenergie heißt homogen, eine Oberfläche mit Zentren unterschiedlich großer Wechselwirkungsenergie heterogen.

In vielen Adsorptionsprozessen bildet sich nur eine Monoschicht aus; in Sonderfällen kann aber auch eine Mehrschichtadsorption bis hin zur Kondensation an der Oberfläche stattfinden.

Die Adsorptionskräfte unterscheidet man in zwei Gruppen. Basieren die Gasbindungen auf einem Elektronentransfer an die Festkörperoberfläche, so spricht man von Chemisorption. Die Physisorption wird durch die schwächeren van der Waals-Kräfte bedingt. Da im folgenden nur Gase eingesetzt werden, die letztere Bindung eingehen, ist diese relevant für das vorliegende Adsorptionsproblem.

Die Terminologie des Adsorptionsverfahrens wird anhand von Abb. 6 kurz erläutert. Der Festkörper wird als Adsorbens bezeichnet. Die in der Gasphase befindlichen noch zu adsorbierenden Bestandteile werden Adsorptiv genannt, während man die schon adsorbierten Teile mit Adsorpt kennzeichnet. Als Adsorption wird der Bindungsprozeß und als Desorption die Loslösung verstanden /18,19,20/.

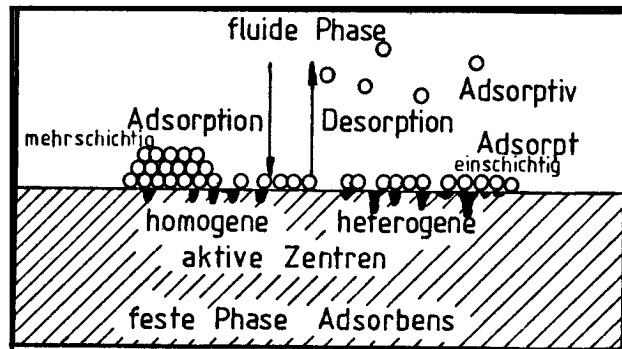


Abb. 6: Bezeichnungen bei der Adsorption und der Desorption

3.1.1 Adsorptionsgleichgewicht

Die in der Gasströmung (fluide Phase) befindlichen Komponenten bilden mit dem Adsorpt ein Gleichgewicht, das von der Konzentration, der Temperatur und dem Adsorbens abhängig ist. Das Adsorptionsgleichgewicht wird durch die Gleichgewichtsisotherme eines Gases beschrieben. Die Adsorptionsisothermen (Auftragung der Beladungsmenge über dem Partialdruck des Adsorptivs bei konstanter Temperatur) weisen vom System, Adsorbens-Adsorptiv, abhängige unterschiedliche Formen auf, die nach Brunauer klassifiziert werden, und die die Möglichkeit der Berechnung eines Adsorbers mit den entsprechenden thermodynamischen Ansätzen bieten /25/.

Bei konstanter Temperatur stellt sich ein Ad-/Desorptionsgleichgewicht ein, das in vielen Fällen durch die Langmuirschen Adsorptionsisothermen mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben wird /21,22,23/. Danach ist der Bedeckungsgrad des Adsorbens

$$\theta = \frac{n}{n_{\text{mono}}}$$

(n = Teilchendichte; der Index "mono" bezieht sich auf eine monomolekulare Schicht). Er ist vom Druck P in der Gasphase und der Temperatur folgendermaßen abhängig

$$\theta = \frac{p \cdot K}{1 + p \cdot K} ,$$

mit

$$K \approx \frac{\exp(E_{\text{Des}}/kT)}{\sqrt{T}} .$$

($K \hat{=}$ Konstante, E_{Des} = Desorptionsenergie)

In der Literatur sind zu den verschiedenen anderen Beladungsverläufen entsprechende Herleitungen aufgeführt, die hier aber nicht weiter erläutert werden sollen /24,25,26/.

Der Trenneffekt erfolgt durch die unterschiedlich starke Bindung der Adsorptive an das Adsorbens. Die Bindungsenergie ist proportional zu den Adsorptionswärmeenergien der Adsorpte. Beispielhaft sind in Tab. 2 die Adsorptionswärmen einiger Komponenten aufgeführt. Da die Adsorption ein exothermer Prozeß ist, können sich das Adsorbens und die fluide Phase hierbei erwärmen.

Adsorptiv	Adsorbens	Adsorptionswärme [kJ/mol]
Stickstoff	Aktivkohle	9,6
Sauerstoff	Aktivkohle	9,6
Krypton	Aktivkohle	15,1 bis 17,6
Xenon	Aktivkohle	25,9

Tab. 2: Adsorptionswärme für einige Adsorptiv/Adsorbens-Systeme /10/

Im vorliegenden Beispiel ist zu erwarten, daß sich die Edelgase von den Hauptluftkomponenten durch den Gleichgewichtseffekt aufgrund der großen Unterschiede der Adsorptionswärmen trennen lassen. Für die Stickstoff-Sauerstoff-Trennung kann ein anderer Trenneffekt, die kinetische Trennung, herangezogen werden.

3.1.2 Adsorptionskinetik

Der kinetische Trenneffekt beruht auf den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Gase in die Poren bzw. an die Oberfläche des Adsorbens, wobei das Verhältnis von Molekül- zu Porendurchmesser von Bedeutung ist. Der Transportvorgang eines Adsorptivs wird von den Geschwindigkeiten, der Konvektion und der Porendiffusion, bestimmt, wie es in Abb. 7 dargestellt ist.

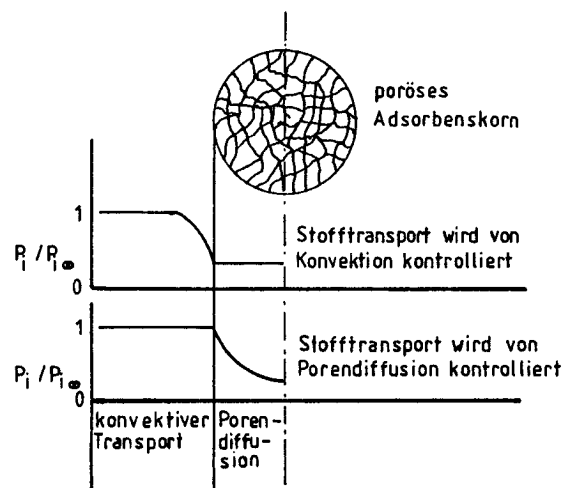


Abb. 7: Stofftransportwiderstände bei der Adsorption

Durch die allgemeine Gasströmung wird das Adsorptiv konvektiv an die Oberfläche des Kornes transportiert. Dieser Vorgang läuft in den meisten Fällen, so auch in den verwendeten Schüttbetten, sehr schnell ab, so daß der darauf folgende Diffusionsvorgang in die Poren für den Gesamttransport eines Adsorptivs geschwindigkeitsbestimmend ist. Der Partialdruck sinkt innerhalb des porösen Kornes, weil die Moleküle nicht schnell genug zum Partialdruckausgleich nach innen transportiert werden. An den Transport schließt sich dann die eigentliche Adsorption (Bindung) an.

3.1.3-----Desorptionskinetik

Die Regeneration des Adsorbens ist in den üblichen technischen Trennungsprozessen notwendig (oder das Adsorbens wird ausgetauscht und entsorgt). Der entsprechende Schritt heißt Desorptionsprozeß. Dieser Prozeß läuft umgekehrt zur Adsorption ab. Zuerst erfolgt die Loslösung des Adsorpt, an die sich die Transportvorgänge - Diffusion und Konvektion - anschließen. Die Loslösung ist beim Regenerieren der langsamste der drei Schritte und beeinflußt das gesamte Trennungsverfahren wesentlich.

Der Desorptionsprozeß kann nach zwei verschiedenen Verfahren ablaufen, dem Druckwechsel- oder dem Temperaturwechselverfahren. Welches der beiden Verfahren herangezogen wird, hängt vom erforderlichen Energieaufwand ab. Wenn man in erster Näherung die Desorptionsenergie mit der Adsorptionswärme gleich setzt, so kann das in Frage kommende Verfahren abgeschätzt werden. Bei geringen Adsorptionswärmen, z. B. bei Stickstoff und Sauerstoff, wird das Druckwechselverfahren bevorzugt. Das Adsorptions-Desorptions-Druckverhältnis sollte hierbei klein sein, oder die Regeneration muß zusätzlich durch eine Temperaturanhebung unterstützt werden.

Im Falle hoher Adsorptionswärme, z. B. bei organischen Lösungsmitteln, wird das Temperaturwechselverfahren zumeist angewandt. Technisch wird der Temperaturanstieg durch Erhitzen des Spülgases erreicht. Das Temperaturwechselverfahren ist mit vielen Verlusten verbunden, da die Wärmeleitung und die Wärmekapazität des Adsorbens ungünstig sind, zumal dieser Prozeß meistens mit einem geringen Spülgasstrom erfolgt. Die Probleme lassen sich teilweise durch entsprechende Konstruktion des Adsorbers verringern /27/.

3.2 Adsorption im Krypton-85-Abtrennprozeß

Aufbauend auf den oben geschilderten Grundlagen wurden verschiedene Adsorptionsanlagen im ICT erstellt und getestet. Eine Zusammenstellung der durchgeführten Versuche ist in einem Jül-Bericht und in einem internen ICT-Bericht zu finden /9,28/.

Die Konzepte entsprachen einer einfachen Betriebsführung, wie sie in der Kerntechnik gefordert werden. Das Adsorbens ist in allen Anlagen eine Aktivkohle, da diese im Vergleich mit anderen Adsorbentien eine große spezifische Oberfläche besitzt. Das eingesetzte Gas setzt sich in erster Linie aus Stickstoff, Sauerstoff, Krypton und Xenon zusammen. Die Entwicklung war durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

1. Die Adsorption wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt, wobei die Laboranlage zweistufig ausgelegt war. Für den kontinuierlichen Betrieb einer entsprechenden großtechnischen Anlage wären eine große Zahl (≥ 6) von Adsorbern und ein hoher Heliumverbrauch von Nachteil.
2. Durch eine Druckerhöhung auf 10 bar konnte das Adsorbervolumen einer vergleichbaren Anlage halbiert werden.
3. Die Temperaturabsenkung auf $\vartheta = -60^{\circ}\text{C}$ (213 K) ermöglichte den einstufigen Betrieb unter günstigeren Bedingungen.
4. Das neue Konzept basiert auf einer Temperaturabsenkung bis auf $\vartheta = -160^{\circ}\text{C}$ (113 K) bei Normaldruck. Die entsprechende Anlage wird im folgenden beschrieben.

3.2.1 Anlagenkonzept

Das Fließbild (Abb. 8) und die Photographien (Abb. 10 und Abb. 11) zeigen die oben erwähnte Anlage. Sie läßt sich in vier Anlagenabschnitte gliedern. Die Nummerierung im Text bezieht sich auf folgende Abbildungen.

1. Die Beladung des Adsorptionsbettes erfolgt mit unterschiedlichen Gasen, die in einer Gasmischstation (1) über Durchflußregler in den in Tab. 1 vergleichbaren Konzentrationen hergestellt werden. Der Beladungs- und der Spülgasstrom werden hierüber gesteuert.

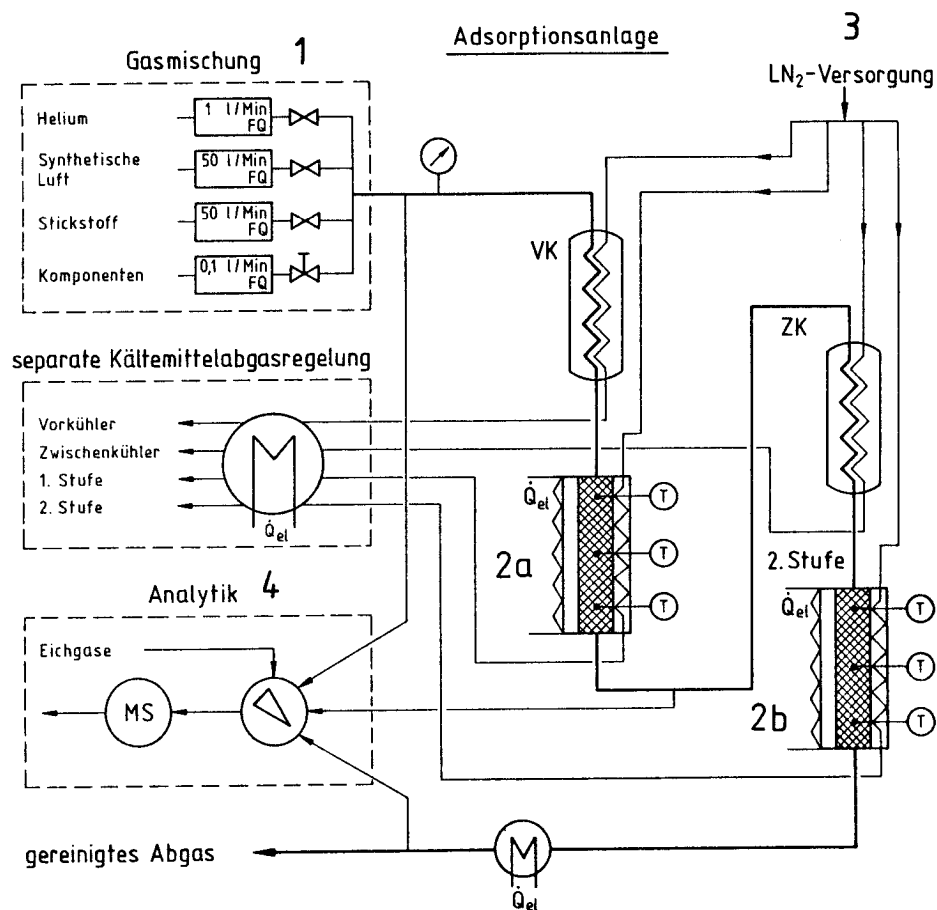


Abb. 8: Fließschema der Versuchsanlage

- Der Hauptteil der Anlage ist das Adsorptionsbett, das auf zwei gleiche Behälter (2a und 2b) aufgeteilt ist, um die Adsorptionstemperaturen besser regeln zu können. Jeder Behälter besteht aus einem Kupferrohr von 52 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser, wie die Konstruktionszeichnung in Abb. 9 zeigt. Das Leerraumvolumen beträgt jeweils einen halben dm³. Die Kühlung erfolgt über einen Ringspalt im Gleichstrom zum Beladungsvorgang. Zwecks einer guten Temperatureinstellung sind die Behälter mit einer Mantelheizung auf dem äußeren Gehäuse ausgerüstet. Die Temperaturregelung erfolgt durch eine geringfügige Unterkühlung mit schwacher Gegensteuerung durch die Heizung. Die Temperatur des Adsorbens wird mit drei Platin-Temperaturfühlern ge-

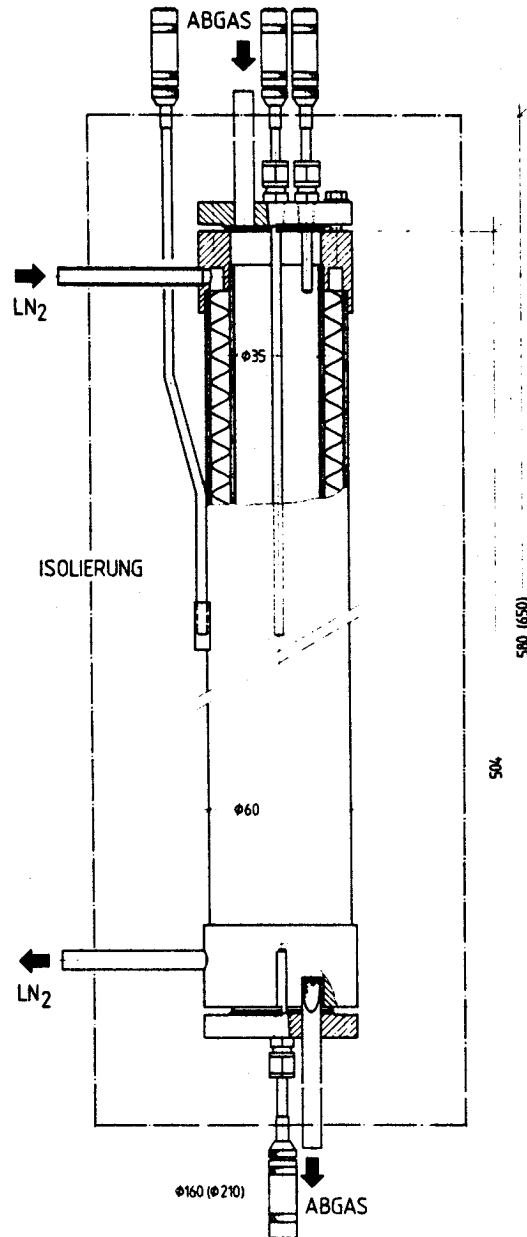


Abb. 9: Schematische Darstellung der Adsorptionssäule
(ohne Mantelheizung) mit Hauptabmessung und Pt-100-
Temperaturfühler

messen, die oben, unten und in der Mitte des Behälters
angebracht sind. Der Fühler außen auf dem Kupferring dient
der Heizungsregelung (5). Um die Kälteverluste gering zu
halten, ist jeder Behälter zusätzlich gut wärmeisoliert.

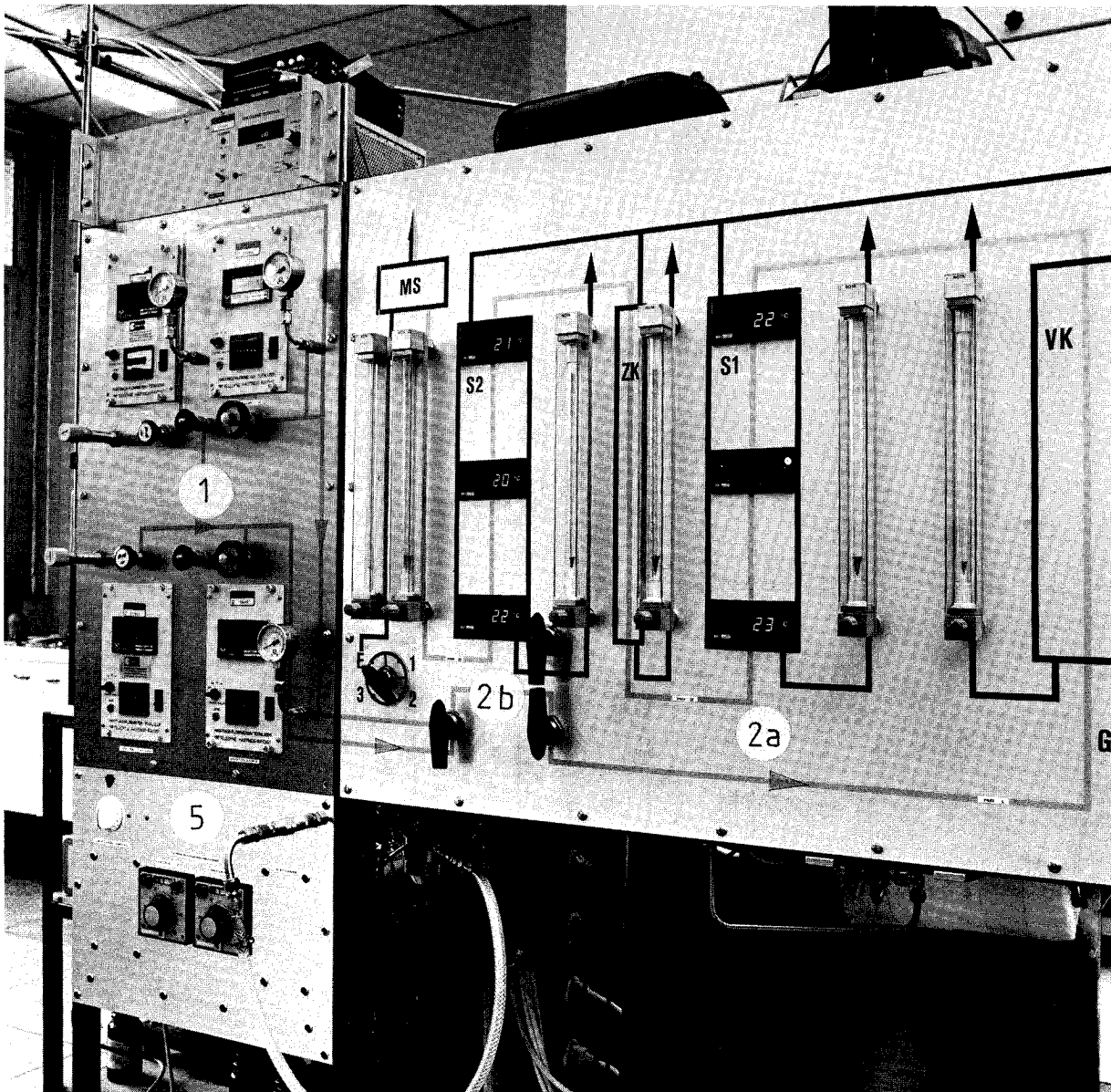


Abb. 10: Frontansicht der Laboranlage mit der Gasmischstation (1)

3. Zu der Anlage gehört eine Kühlmittelversorgung (3), die mit flüssigem Stickstoff (LN_2) zentral betrieben wird. Ein 200 dm^3 LN_2 -Behälter versorgt die Adsorberbetten, den Zwischenkühler (ZK) und den Vorkühler (VK) mit Kältemittel, das unter einem Überdruck von 1 bar steht. Der Vorkühler hat die Aufgabe, das Arbeitsgas von Raumtemperatur auf die Adsorbertemperatur von $\vartheta = -130^\circ\text{C}$ (143 K) zu senken. Er ist

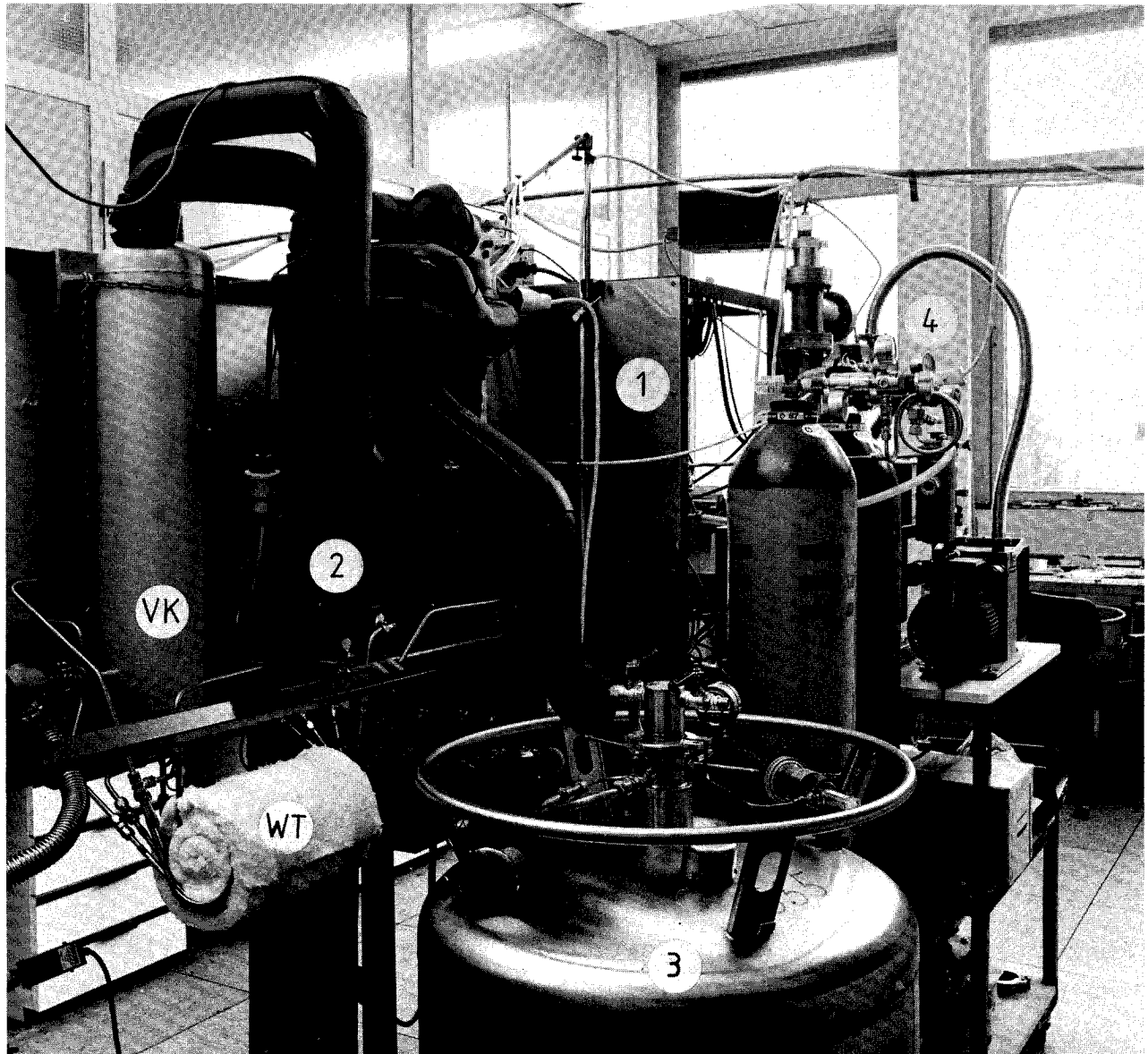


Abb. 11: Rückansicht der Laboranlage mit der zentralen Kältemittelversorgung und dem Massenspektrometer

als Ringspaltwärmetauscher im Gegenstromprinzip mit einer Fläche von $0,286 \text{ m}^2$ und einer Vakuumisolierung ausgelegt. Die Durchflüsse des Kältemittels werden abgasseitig über Schwebekörperdurchflußmesser mit Dosierventilen eingestellt. Zum Schutz der Ventile vor Vereisung ist ein elektrisch

beheizte Wärmetauscher (WT) in die Abgasstrecke eingebaut worden.

4. Die Gasanalyse wird mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (4) durchgeführt. Die Anlage ermöglicht die Messung der Gaszusammensetzung an drei Stellen (s. Abb. 8).

3.2.2-----Analytik

Die Abgase der Adsorptionsanlage wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer analysiert. Das Massenspektrometer ermöglicht die qualitative und quantitative Bestimmung eines Gasgemisches in Sekundenschnelle, so daß das Abgas nahezu kontinuierlich gemessen werden kann /29,30/.

Die Abbildungen 12 und 13 zeigen das verwendete Massenspektrometer mit der angeschlossenen Datenverarbeitungseinheit.

Die Nummern kennzeichnen die Komponenten in den beiden Abbildungen.

Das Quadrupol-Massenspektrometer QMG 112, Fa. Balzers, arbeitet in einem Massenbereich von 1 - 200 Atomgewicht (amu).

Ferner gehören zur Meßeinrichtung die Steuereinheit QMS 112 und der Data Processor QDP 101. Über eine RS-232 (V-24)-Schnittstelle ist der Data Processor mit einem Rechner, Typ Apple III, gekoppelt.

Das zu analysierende Gas wird bei Raumtemperatur und einem Druck von ca. 1 bar als Teilstrom in eine Kapillarleitung (1) mit einem Durchmesser von 0,15 mm gesaugt. Mit einer laminaren Strömung in der Kapillare erreicht das zu messende Gas das Gas-einlaßsystem (GEV) (2) entmischungsfrei, wo ein Druck von ca. 1 mbar herrscht. Das Absaugen und der GEV-Arbeitsdruckaufbau erfolgen mit einer Drehschiebervakuumpumpe (3) /31/.

Im Einlaßsystem (GEV) wird erneut ein Teilstrom des zu analysierenden Gases entnommen und dem Rezipienten (MS) (4) über eine Fritte entmischungsfrei zugeführt. Um auch im Massen-

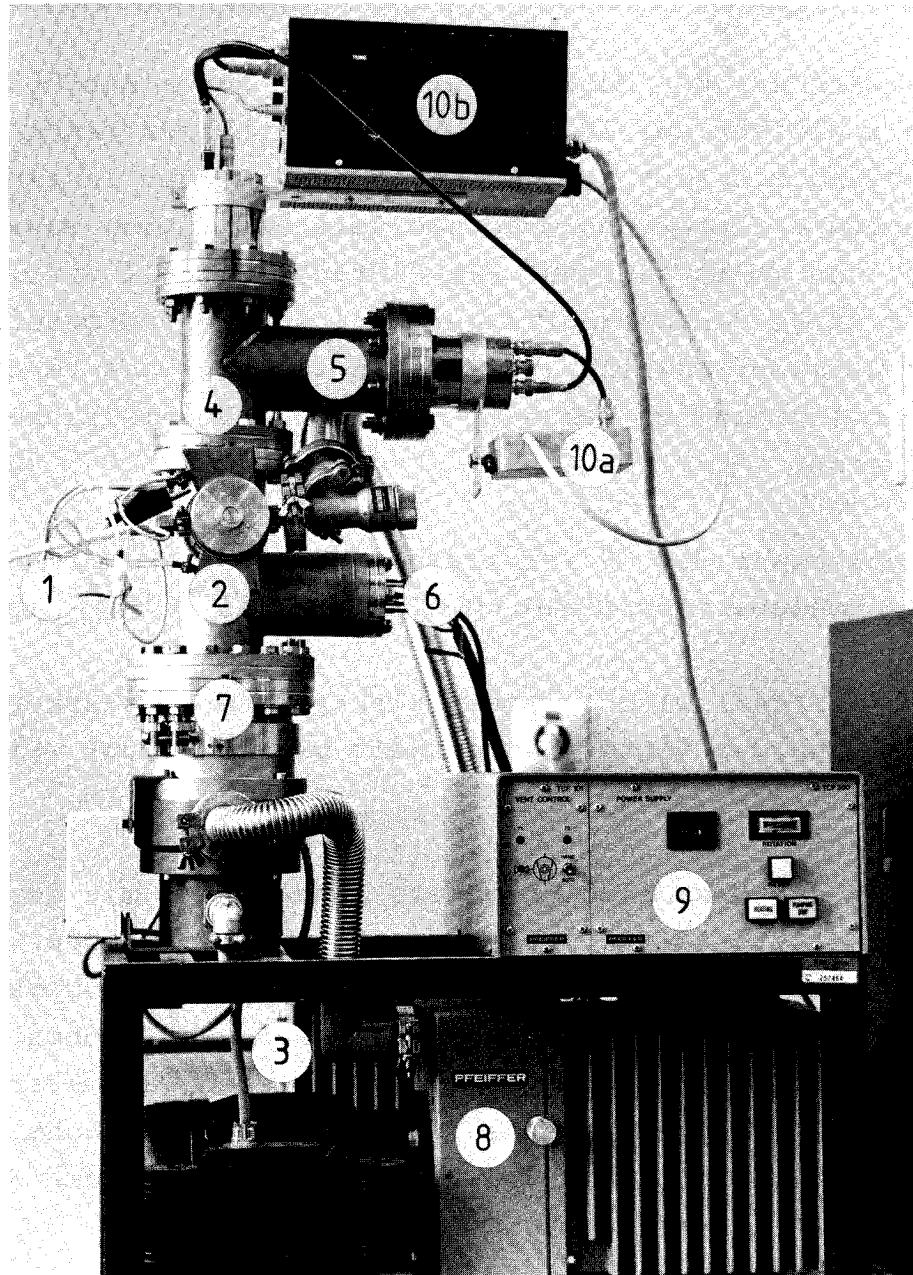


Abb. 12: Pumpstand und Analysator des Quadrupol-Massenspektrometers

spektrometer (MS) entmischungsfrei zu arbeiten, wird das analysierte Gas mit einer Turbomolekularpumpe (7), der eine 2. Drehschieberpumpe (8) angeschlossen ist, abgepumpt. Die Steuereinheit (9) schaltet und überwacht beide Pumpen.

Das Ionisations-Vakuummeter (6) ist zur genauen Drucküberwachung am Rezipienten angeschlossen.

Im MS wird ein Teil der Moleküle bzw. Atome durch Beschuß mit Elektronen ionisiert und in Richtung des Detektors beschleunigt. Die einfach und mehrfach geladenen Teilchen werden in einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis (m/e) getrennt. Im einfachsten Fall erfolgt die Messung mit einem Faraday-Auffänger. Bei höheren Anforderungen an die Nachweisempfindlichkeit wird ein zusätzliches Verstärkerelement, ein sogenannter Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV) (5), eingesetzt.

Die Empfindlichkeit des MS ist kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$ A/mbar. Der kleinste nachweisbare Partialdruck liegt bei $5 \cdot 10^{-14}$ mbar.

Das gemessene Signal wird in einem Elektrometerverstärker, EP 112 (10a) und der Versorgungseinheit QME 112 (10b) weiter verarbeitet.

Die Steuerung des Massenspektrometers kann direkt mit der Einheit QMS 112 (11) erfolgen, wobei dann nur Spektren oder einzelne Massen aufgezeichnet werden. Der Einsatz des Data Processors (12) erhöht die Anzahl der abfragbaren Massen auf acht, wobei die Empfindlichkeit, Meßgeschwindigkeit und anderen Parameter pro Masse gesondert eingegeben werden. Die Meßdaten von acht Massen werden laufend über einen 12-Punkt-drucker, den Polycomp RF von Hartmann & Braun, (13) registriert /32/.

Der angeschlossene Rechner (14) mit dem Bildschirm (15) und einem Matrix-Drucker ermöglicht die Kanalerweiterung auf 16 Massen und eine schnelle Datenausgabe. Dem Rechner steht ein Steuer- und Auswerteprogramm auf Diskette zur optimalen Meßwerterfassung zur Verfügung. Da die Kalibrierung der Gaskomponenten vom Trägergas abhängig ist, sind die Steuerdaten in einem der drei nach Trägergasen unterschiedenen Datenfelder abgespeichert.

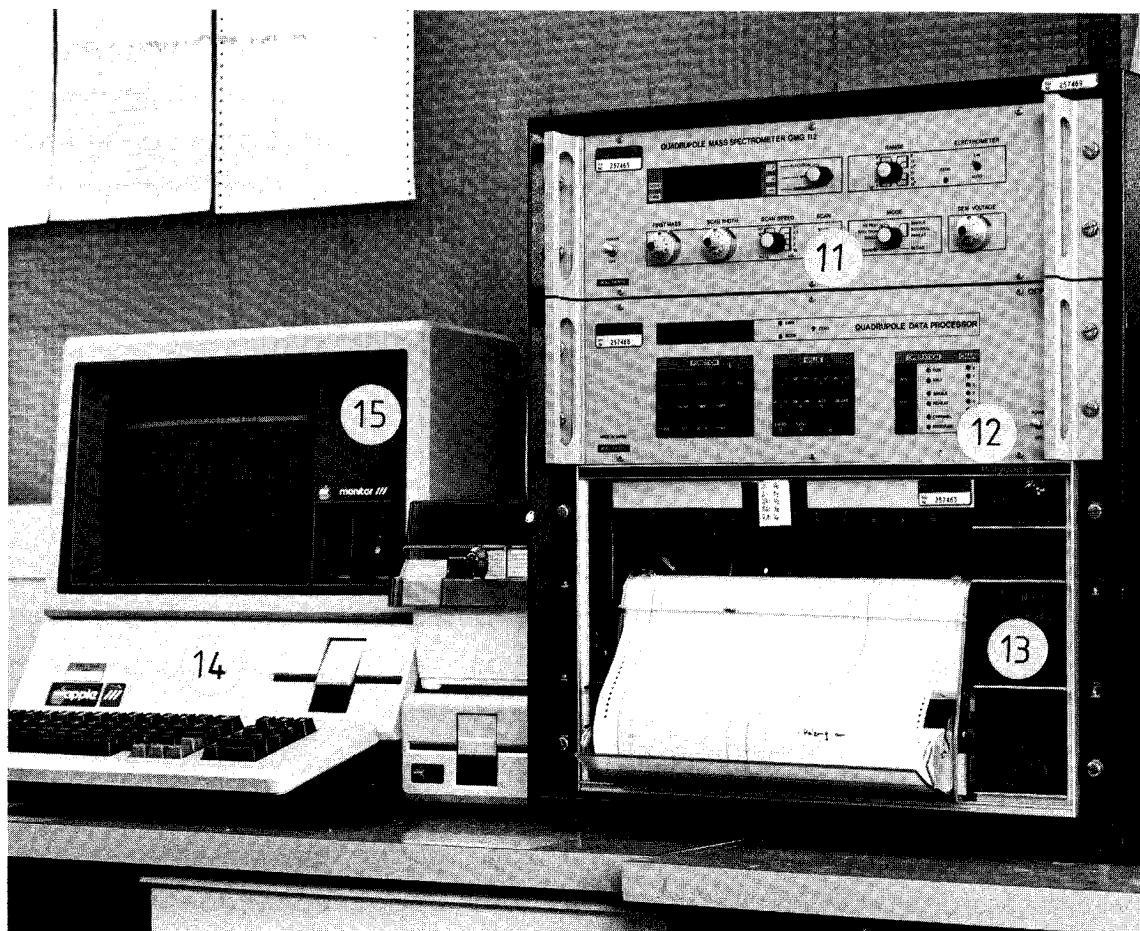


Abb. 13: Steuer- und Auswerteeinheit des Massenspektrometers

Das Massenspektrometer wird vor jeder Messung mit verschiedenen Eichgasen kalibriert, die in Konzentration, Trägergas und Gaskomponenten variieren. Die Gasgemische sind im Handel mit Zertifikat erhältlich. Der Untergrund jeder Messung wird im Rechner kompensiert.

Die Datenausgabe umfaßt neben den Komponenten und momentanen Konzentrationen auch die Mittelwertbildung der gemessenen Konzentrationen, die der Berechnung der Produktreinheit dient (s. Kap. 3.2.3).

3.2.3 Auswertung

Bei der Auslegung von Adsorptionsanlagen sind verfahrenstechnische Einflußgrößen zu beachten. Da eine direkte Modellrechnung der meisten Adsorptionsanlagen und Trennprozesse wegen der komplexen Verknüpfung der prozeßeigenen Einflußgrößen noch nicht möglich ist, sind Versuche im verkleinerten Maßstab unumgänglich. Die möglichen Einflußgrößen der dynamischen Adsorption sind:

Adsorbergeometrie	(Länge, Querschnitt, Einbauten)
Anlagenaufbau	(Adsorberschaltung, -versorgung, Meßtechnik)
Adsorbens	(Art, Partikelgröße, Partikelform)
Gaszusammensetzung	(Komponenten, Konzentrationen, Aerosole)
Temperaturen	(Adsorption, Desorption, Temperaturverlauf)
Druck	(Adsorptions-, Desorptionsdruck, Verluste)
Spülgas	(Art, Reinheit, Durchfluß)
Trennverhalten	(Reihenfolge der Komponentendesorption)
Selektivität	(Produktreinheit)
Kapazität	(Durchsatz, apparativer Aufwand)

Ein großer Teil der Einflußgrößen wird von Ruthven und Kovach unter verschiedenen Gesichtspunkten (Theorien, Modellrechnungen und Abhängigkeiten) abgehandelt /25,27/.

Die Messung der Durchbruchkurve ist in der Regel der erste Auswahlschritt eines Adsorptionssystems. Die Durchbruchkurve gibt die Messung der Adsorberausgangskonzentration relativ zur Eingangskonzentration in Abhängigkeit von der Zeit wieder. Es werden hierbei die in Abb. 14 aufgeführten Größen verwendet. Im oberen Teil ist eine prinzipielle Durchbruchkurve abgebildet. Der Verlauf ist meistens symmetrisch und s-förmig.

Aus der Durchbruchkurve kann die Geschwindigkeit der Beladungsfront ermittelt werden, die auch Massen-Transfer-Zone (MTZ) ge-

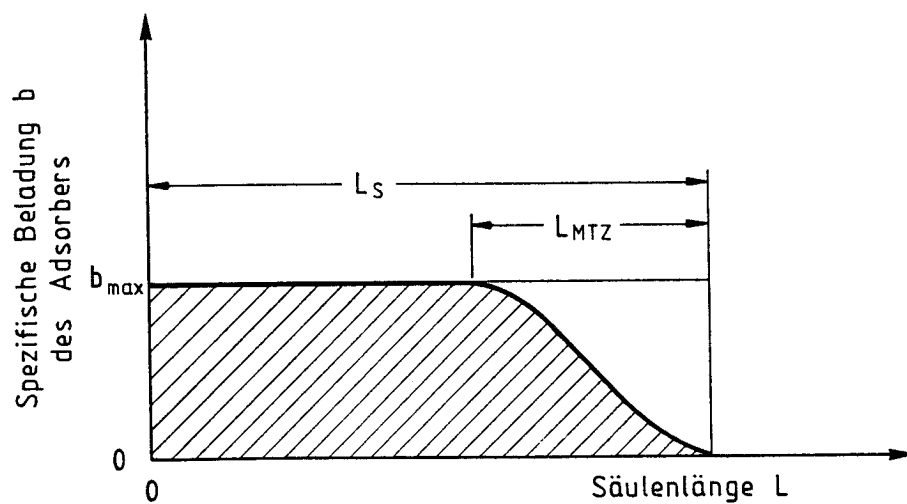
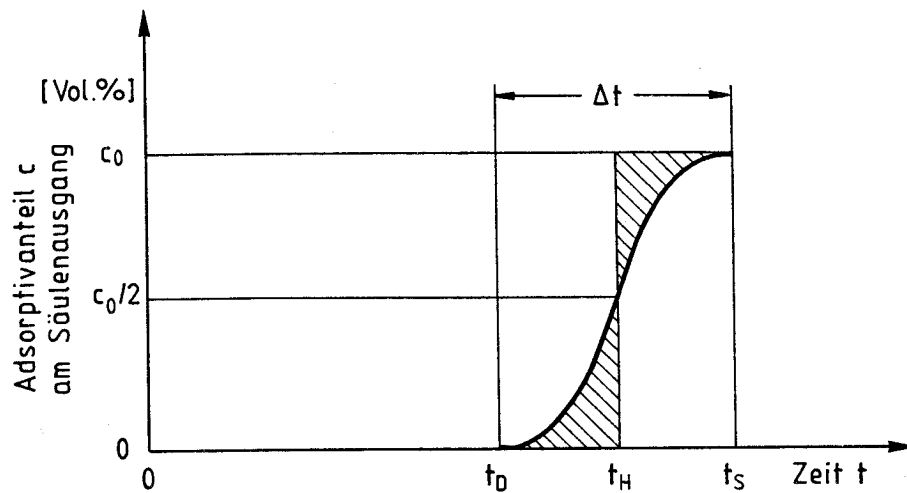


Abb. 14: Durchbruchskurve und Beladungszustand einer Adsorptionssäule

nannt wird. Eine übliche MTZ ist im unteren Teil der Abb. 14 kurz vor dem Durchbruch dargestellt.

Die Geschwindigkeit der MTZ läßt sich aus der Adsorbersäulenlänge L_s und der halben Durchbruchzeit t_H berechnen, die bei

symmetrischem Kurvenverlauf der Meßzeit mit halber Eingangskonzentration entspricht. Ist die Durchbruchskurve nicht symmetrisch, so ist die Fläche über der Konzentration zu integrieren, und bei der halben Fläche kann die Zeit t_H bestimmt werden.

$$v(\text{MTZ}) = \frac{L_S}{t_H} \quad (3.1)$$

Aus dieser Geschwindigkeit kann die Länge der MTZ berechnet werden, wobei vorausgesetzt wird, daß die Front sich mit konstanter Geschwindigkeit durch den Adsorber bewegt.

$$L(\text{MTZ}) = v(\text{MTZ}) \cdot \Delta t \quad (3.2)$$

Die Ermittlung von Δt ist durch die Messung der Zeiten t_D und t_S gegeben, wobei diese nicht immer eindeutig festzulegen sind. Die Genauigkeit der Analytik und die praktisch auftretende "Verschmierung" (sehr kleine Steigungen bei t_D und t_S) sind als Meßfehler hier zu nennen.

$$\Delta t = t_S - t_D \quad (3.3)$$

Eine Kenngröße für den Vergleich unterschiedlicher Adsorber ist die Leerrohrgeschwindigkeit v_l .

$$v_l = \frac{V_g}{A_S} = \frac{(\text{Durchfluß})}{(\text{Adsorberquerschnitt})} \quad (3.4)$$

Eine andere wichtige Größe für den Vergleich von Adsorptionsprozessen ist die spezifische Beladung b eines Adsorbers.

$$\begin{aligned} b &= \frac{t_b \cdot c_e \cdot V_g}{V_S} = \frac{c_e \cdot V_g}{V_S} \\ &= \frac{(\text{beladene Adsorptivmenge})}{(\text{Adsorbervolumen})} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Wird die Beladungszeit t_b durch die Durchbruchzeit t_D ersetzt, so erhält man die spezifische Durchbruchbeladung b_D . Mit der Zeit t_H wird die Adsorptionskapazität berechnet.

Die Adsorbersäulenlänge sollte immer ein Vielfaches der MTZ-Länge sein. Ein Maß hierfür ist der Ausnutzungsgrad a .

$$a = \frac{L_S - L(\text{MTZ})/2}{L_S} = 1 - \frac{L(\text{MTZ})}{2 \cdot L_S} \quad (3.6)$$

Wird eine direkte Übertragung der ermittelten Ergebnisse auf einen ähnlichen Adsorber angestrebt, so ist die Reynoldszahl Re von Bedeutung und in beiden Anlagen gleichzusetzen.

Für die Schüttung des Adsorbens wird in erster Näherung ein isodisperses Kugelhauwerk vorausgesetzt. Der Kugeldurchmesser d_K reicht zur Charakterisierung der Schüttung aus, wenn die Adsorberlänge und der -durchmesser mindestens 50mal größer als der idealisierte Korndurchmesser sind.

$$Re = \frac{V_l \cdot d_K \cdot \rho_g}{\eta_g} \quad (3.7)$$

Ist die Reynoldszahl einer Schüttungsströmung kleiner 10, so liegt eine laminare Strömung vor, im anderen Falle ($Re \geq 10$) ist sie turbulenter Natur /33/.

Die Gaskomponenten lassen sich in dem Ad-/Desorptionsprozeß in reine Fraktionen trennen, deren Produktreinheit in der Kennzahl z erfaßt wird. In der Kerntechnik wird neben der Produktreinheit der Dekontaminationsfaktor DF zur Charakterisierung benutzt.

$$z(\%) = \frac{V(\text{Produkt})}{V(\text{Produkt}) + V(\text{Verunreinigungen})} \cdot 100 \quad (3.8)$$

(Der Spülgasanteil geht hier nicht ein.)

$$DF = \frac{V(\text{Produkt, eingegeben})}{V(\text{Produkt, abgegeben})} \quad (3.9)$$

Die Desorption erfolgt in der Regel nicht mit dem Trägergas des zu trennenden Gemisches. Um das in vielen Fällen teure Spülgas mit in die Vergleichsbetrachtung einzubeziehen, wird die Kennzahl η definiert. Sie gibt die Effizienz des Gesamtprozesses wieder.

$$v(\%) = \frac{V(\text{Spülgas})}{V(\text{zu reinigendes Gas})} \cdot 100 \quad (3.10)$$

3.2.4 ----- Ergebnisstand der Krypton-Abtrennung im Labor

Die Auswahl der geeigneten Aktivkohle zur chromatographischen Abgasreinigung bei tiefen Temperaturen wurden von Matoni und Meßler /10,34/ getroffen. Die in Kapitel 3.3.1 beschriebene Aktivkohle erfüllt die gestellten Forderungen hinsichtlich hoher Kr-Produktreinheit und zufriedenstellender Kr-Dekontaminationsfaktoren.

Der Kr-Dekofaktor soll für den Prozeß über 100 und für die Gesamtanlage über 20 liegen. Die Kr-Produktreinheit soll mehr als 90 % betragen.

Abb. 8 zeigt die von Meßler benutzte Anlage zur Kr-Abtrennung. Folgende Bedingungen der Betriebsführung für eine gute Abtrennung sind ermittelt worden und werden mit den Ergebnissen dargestellt (s. Abb. 15).

- Das Abkühlen der Aktivkohlebetten erfolgt mit gleichem Trägergasdurchfluß wie die anschließende Adsorberbeladung, um keine Temperaturschwankungen beim Versuchsstart zu haben. Die Abkühlung kann innerhalb von ca. 30 Minuten erfolgen. Bei Abkühlung ohne Trägergaseinsatz erwärmt sich das Adsorberbett durch die bei Beladungsbeginn einsetzende Stickstoff-Sauerstoff-Adsorption so sehr, daß die Kr-Abtrennung nicht mehr gesichert ist.
- Die Beladungstemperatur des 1. Adsorbers liegt bei $\vartheta = -130^{\circ}\text{C}$ (143 K), um eine ausreichende Sicherheit der Xe-Adsorption gegenüber Xe-Ausfrieren (ca. 30 K) zu haben (s. Abb. 3).
- Der 2. Adsorber arbeitet bei $\vartheta = -160^{\circ}\text{C}$ (113 K), so daß ein ausreichender Abstand zur Sauerstoff- oder Stickstoffkondensation (bei 80 K) gewährleistet ist.
- Die Beladung erfolgt mit einem Durchsatz von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ (NPT) über eine Dauer von 2 Stunden, wobei die Edelgase mit

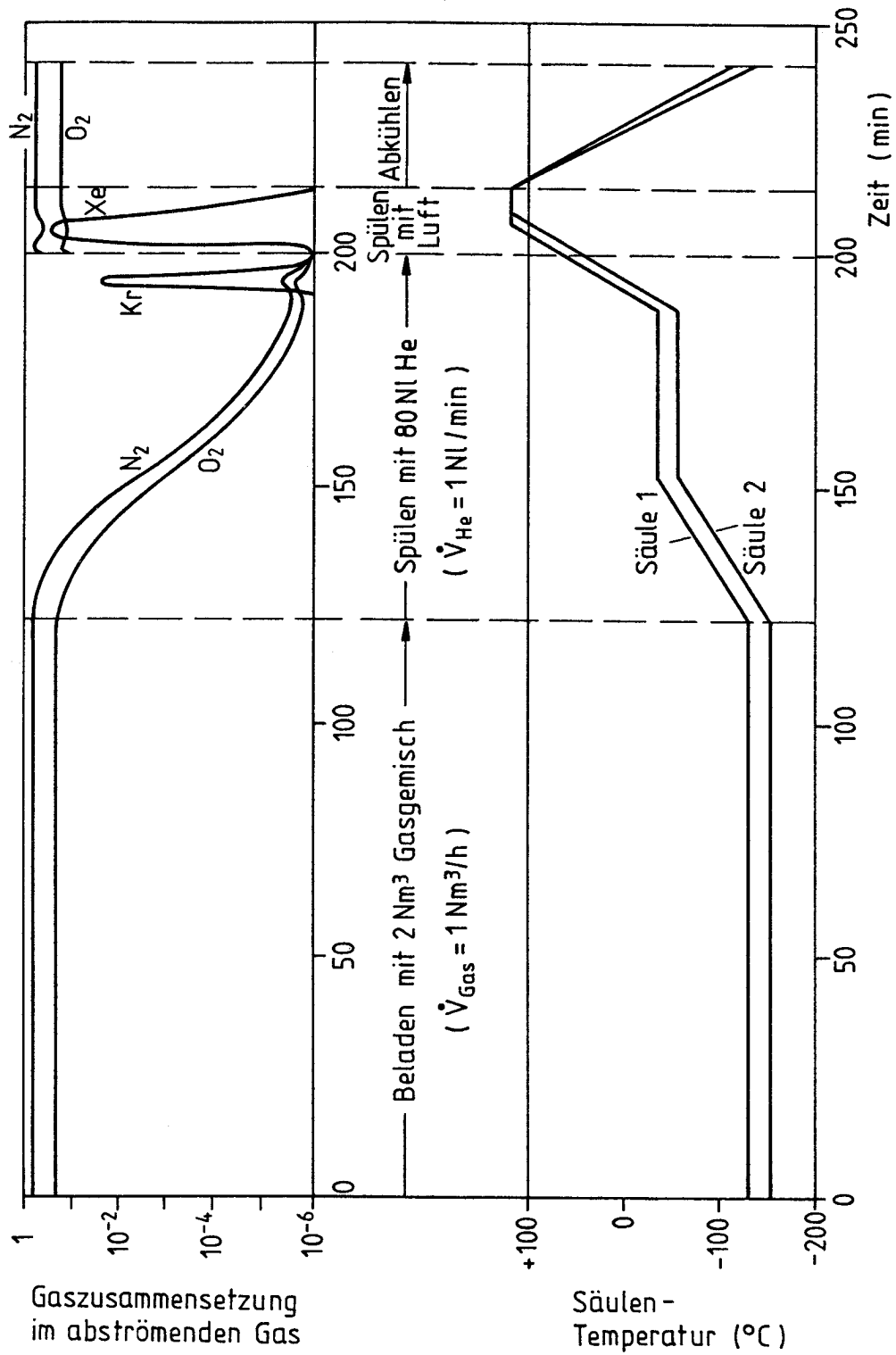


Abb. 15: Betriebsdiagramm der idealen Kr-N₂-Trennung

0,1 Vol.% Xe und 0,01 Vol.% Kr ($b_{\text{Xe}} = 2 \text{ l Xe/l Ak}$;
 $b_{\text{Kr}} = 0,2 \text{ l Kr/l Ak}$) in synthetischer Luft eingesetzt werden.

- Die adsorbierte und in der Gasphase befindliche synthetische Luft beträgt ca. 75 l, so daß die Kr-Anreicherung in der Beladungsphase das über 20fache der Eingangskonzentration beträgt.
- Die desorbierende Phase wird mit 60 l Helium pro Stunde aus den Adsorbern gespült.
- Der Temperaturverlauf während der Desorptionsphase ist in Abb. 15 dargestellt. Bei der Beladungstemperatur wird eine Aufheizrate von $3,3^\circ\text{C}$ pro Minute angesetzt, hierdurch erwärmen sich die Adsorber in 30 Minuten bis auf $\vartheta = -30^\circ\text{C}$ (243 K) bzw. $\vartheta = -60^\circ\text{C}$ (213 K). Bei diesen Temperaturen werden die Heizungen abgeschaltet, und ein reiner Spülvorgang schließt sich an. Aufgrund der Einleitung des warmen Spülgases und der Wärmeleitung durch die isolierende Ummantelung steigen die Temperaturen ein wenig an ($0,23^\circ\text{C/Min}$).
- 66 Minuten nach Desorptionsbeginn wird mit einem Temperaturanstieg von $6,3^\circ\text{C}$ pro Minute erneut geheizt, bis die maximale Temperatur von $\vartheta = +120^\circ\text{C}$ (393 K) erreicht ist.
- Nach 70 Minuten Desorptionsdauer sind Sauerstoff und Stickstoff schon soweit aus den Adsorbern gespült, daß deren Konzentration weniger als 100 ppm (Vol.) im Heliumstrom beträgt.
- Krypton verläßt die Adsorber nach dem Stickstoff (s. Abb. 15) und hat eine Reinheit von über 98 %.
- Der berechnete Kr-Dekofaktor wird mit 2300 angegeben.
- Xenon wird schnell desorbiert und kann eine geringe Verunreinigung des vorher herausgespülten Kryptons bewirken.

- Da Xenon nach einer mehr als 2-jährigen Zwischenlagerung der Brennelemente nicht mehr radioaktiv vorliegt, wird es aus der Trennungsanlage in die Atmosphäre abgegeben. Um Helium zu sparen, kann Xenon mit gereinigter Luft herausgespült werden.
- Nachdem Xenon vollständig die Adsorber verlassen hat, erfolgt eine erneute Abkühlung auf Beladungstemperatur für einen weiteren Zyklus.
- Die Kennzahl ν beträgt 4 %. Soll Xenon gewonnen werden, so erhöht sie sich auf 7,5 %, d. h. der Heliumverbrauch ist in jedem Fall gering.
- Die geeignete Leerrohrgeschwindigkeit beträgt 28,7 cm pro Sekunde. Auslegungswerte für Großanlagen liegen bei 20 ÷ 50 cm pro Sekunde /25/.
- Die Zykluszeit beträgt für die Auslegung einer zweisträngigen Großanlage, wie sie in Abb. 5 dargestellt ist, 240 Minuten.

Die Gasgeschwindigkeit beim Beladen kann einen geringen Einfluß auf die Adsorption haben. Eine niedrige Geschwindigkeit führt zur verstärkten Anreicherung der Edelgase, soweit oben genannte Grenzen der Leerrohrgeschwindigkeit eingehalten werden. Gleichzeitig erhöht sich aber mit der Geschwindigkeitsverringerung die Belade- und Zykluszeit.

Die Variation der Spülgasgeschwindigkeit zu höheren Durchflüssen (von 1 auf 2 l/min) erhöht den He-Verbrauch um 68 %, da die Regenerationszeit nur um 16 % verringert werden kann, d. h. im Desorptionsprozeß spielt die Temperaturregelung eine höhere Rolle als die Spülgasgeschwindigkeit.

Die halbe Spülgasgeschwindigkeit wirkt sich in einer Verlängerung der Desorptionsphase um 62 % und einer He-Ersparnis von 17 % aus, d. h. der geringe He-Strom bildet keine Kolbenströmung durch den Adsorber und spült daher ungenügend.

Wird Xe vorher z. B. durch Ausfrieren, wie es in Kap. 5 gezeigt wird, abgetrennt, so kann die Regenerationszeit und die maximale Temperatur der Aktivkohlesäule gesenkt werden, da Xe bei hoher Temperatur als letzte Gaskomponente die Adsorber verläßt, wie die Abb. 15 zeigt.

3.3 Voraussetzungen der Adsorptionsuntersuchungen

In einer großtechnischen Anlage kann nicht von den Reinheiten der zu behandelnden Gase wie im Labor ausgegangen werden, wo die Gaskomponenten als Reinstgase und in Form von definierten Gasgemischen vorliegen. Im folgenden werden verschiedene Gase, die als Verunreinigungen im adsorptiven Kr-85-Abtrennprozeß auftreten können, in ihren bekannten Eigenschaften vorgestellt (s. Kap. 3.3.2).

Die Verunreinigungen werden in erster Linie an dem Adsorbens Aktivkohle getestet.

Da die Aktivkohle prinzipiell brennbar ist und ihre Verwendung somit ein gewisses Sicherheitsrisiko darstellt, wird die Möglichkeit der Kr-85-Abtrennung an Molekularsieben als Alternative zur Aktivkohle untersucht. Es sind zwei Molekularsiebe ausgewählt, deren Eigenschaften im Zusammenhang mit der Vorstellung der Aktivkohle im folgenden aufgezeigt werden. Die Molekularsiebe sind das Zeolon-900-Ag und ein 5 Å-Molekularsieb.

3.3.1 Adsorptionsmittelauswahl

Die Auswahl von Adsorbentien basiert auf Literaturangaben. Neben der Aktivkohle für gaschromatographische Zwecke werden zwei Molekularsiebe eingesetzt, die ebenfalls in der Gaschromatographie Anwendung finden. Eine weitergehende systematische Untersuchung anderer Adsorbentien ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Eine Zusammenstellung der von den Herstellern/Lieferanten bekannten Daten der drei Adsorbentien ist in Tab. 3 aufgelistet.

- Aktivkohle /35/

Die Aktivkohle wurde von Merck geliefert. Sie dient in erster Linie der Gaschromatographie. Das feinkörnige Material besitzt eine große spezifische Oberfläche und hat ein geringes Schüttgewicht im Vergleich zu den ausgewählten Molekularsieben.

- mit Silber ausgetauschter Mordenit

Monson /37/ hat in einer gaschromatographischen Reihenuntersuchung über 10 Adsorbentien in Bezug auf die Beladungskapazität von Stickstoff, Krypton und Xenon durchgeführt. Ziel der Untersuchung war ein zu einem Kohlenstoffmolekularsieb alternatives Adsorbens zu finden, das nicht wie Aktivkohle brennbar ist. Unter den verschiedenen Molekularsieben hat ein von Monson mit Silber ausgetauschter Mordenit sehr günstige, der Aktivkohle vergleichbare, Eigenschaften /36/.

Ein ähnliches Molekularsieb, Zeolon-900-Ag, mit einem Silbergehalt von 15 % wurde von der Fa. Norton bezogen /42,38/.

	Aktivkohle	Zeolon-900-Ag	5 Å-Molekularsieb
Hersteller/Lieferant	Merck	Norton Company	Grace
Typ-Nr.	9624	Zeolon-900-Ag	522
Schüttgewicht (g/l)	ca. 440	ca. 920	ca. 750
Korngröße (mm)	0,5-0,7 (ca.70%)	0,3 - 0,8	1,6 - 2,5
Oberfläche (Hersteller)	ca. 1050 m ² /g	-	-
Partikelform	sphärisch	sphärisch	Kugel
Porendurchmesser	-	-	0,5 nm
Kristallinität	-	80 - 95 %	-
Silberanteil	-	15 %	-

Tab. 3: Zusammenstellung der Adsorbentieneigenschaften laut Hersteller/Lieferant /35,38,40/

- 5 Å-Molekularsieb

Neben dem silberausgetauschten Molekularsieb, das durch den Einbau des Edelmetalls Silber sehr teuer ist, wird ein 5 Å-Molekularsieb der Fa. Grace GmbH untersucht /40/. Da Briden und Speranzini /39/ die Xe-Abtrennung mit gängigem 5 Å-Molekularsieb zur Xenon-Gewinnung betreiben und auch Ruthven /27/ die Krypton- bzw. Xenon-Abtrennung mit 5 Å-Molekularsieb beschrieben hat, erscheint ein 5 Å-Molekularsieb für eine N₂/Kr/Xe-Abtrennung in der Laboranlage mit Erfolg einsetzbar zu sein.

Erste Untersuchungen der Japaner zur Reinigung eines Heliumstromes ergaben ebenfalls im Vergleich mit anderen Adsorbentien - außer Aktivkohle - hohe Adsorptionskapazitäten für die beiden Edelgase /41/.

3.3.2-----Verunreinigungen

Das Auflöserabgas kann neben den Hauptträgergasbestandteilen - Stickstoff und Sauerstoff - folgende Verunreinigungen enthalten, deren Verhalten in der gegebenen Anlage nicht bekannt und daher bezüglich der geforderten Reinheit der Kr-Abtrennung zu untersuchen ist.

Argon, aus der Umgebungsluft stammend, hat bei sehr tiefen Temperaturen Trägergas ähnliche physikalische Eigenschaften. Es wird im Adsorptionsprozeß ebenfalls eingesetzt.

Kohlendioxid

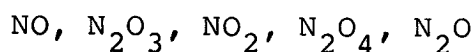
Kohlendioxid (CO₂) ist in der Umgebungsluft, die als Spülluft für den Auflöser dient, mit ca. 300 ppm enthalten. Es ist chemisch ein sehr stabiles Gas, das als Produkt jeder Verbrennung von Kohlenstoff anfällt.

In einer ad-/desorptiven Gastrennung zeigt CO₂ in ersten Versuchen /10/ ein dem Xenon ähnliches Adsorptionsverhalten, so daß es vor diesem die Adsorber verläßt. Die Kr-Produktreinheit kann durch CO₂ sehr stark verschlechtert werden. Ist die CO₂-Verun-

reinigung nicht akzeptabel, sind die Prozeßparameter zu verändern. Falls eine C-14-Rückhaltung gewünscht oder vorgeschrieben wird, ist die CO_2 -Fraktion rein bzw. mit Kr zusammen abzutrennen.

Stickoxide

Stickoxide werden aus der Salpetersäure freigesetzt. Es können folgende Verbindungen auftreten:



Das Distickstofftrioxid (N_2O_3) zerfällt bei höheren Temperaturen sehr schnell in andere Stickoxide - NO , NO_2 , N_2O_4 . Bei über 30°C sind nur noch wenige Vol.% des N_2O_3 vorhanden.

Das Distickstofftetraoxid (N_2O_4) zersetzt sich mit zunehmender Temperatur in NO_2 . Bei einer Temperatur von über 150°C ist die Umsetzung abgeschlossen /48/.

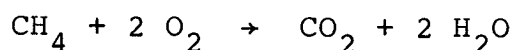
Somit bleiben NO , NO_2 und N_2O in der Betrachtung übrig. Das Stickstoffmonoxid (NO) und das Stickstoffdioxid (NO_2) werden im Gaswäscher zur Salpetersäure rekombiniert. Ein Rest von 0,5 Vol.% wird an säurefestem Molekularsieb bei Raumtemperatur adsorbiert, bei 250°C desorbiert und rückgeführt /47/. In einer NO_x -Waschanlage verhält sich das Lachgas (N_2O) inert, es verläßt diese und kann in die Kr-Abrennanlage gelangen.

Die Dampfdruckwerte des N_2O liegen zwischen denen des CO_2 und des Xe, so daß ein ähnliches Verhalten zu erwarten ist (s. Abb. 3), z. B. bei $\vartheta = -148^\circ\text{C}$ $P_{\text{Xe}} = 24 \text{ mbar}$; $P_{\text{CO}_2} = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ und $P_{\text{N}_2\text{O}} = 6 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$.

Die eingesetzte N_2O -Konzentration beträgt 0,1 Vol.%.

Methan

Methan (CH_4) liegt nur in geringer Konzentration vor und kann das radioaktive C-14 enthalten. Durch Oxidation kann es in Kohlendioxid und Wasser umgesetzt werden.



Es wird ein oberer Konzentrationsgrenzwert von 10 ppm (Vol.) angenommen und getestet, da der Methangehalt schwankt und in der Spülluft mit 2 ppm (Vol.) angenommen werden kann /48/.

Ozon

Ozon (O_3) wird durch Radiolyse aus O_2 gebildet, das zu ca. 21 Vol.% im Trägergas enthalten sein kann. Die Reaktion des O_3 mit anderen Stoffen kann in höheren Konzentrationen zu Explosionen führen /46/.

Aus Versuchen mit O_3 in O_2 ist bekannt, daß O_3 sich an 5 Å-Molekularsieb bei Raumtemperatur sehr schnell katalytisch zu O_2 zersetzt /45/.

An Aktivkohle reagiert O_3 mit dem Adsorbens - Kohlenstoff - zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Diese Reaktion läuft bei Umgebungstemperatur und geringer O_3 -Konzentration (≤ 1 ppm) nachweislich ab /46/.

Ein O_3 -Durchbruch in Aktivkohle in der vorhandenen Anlage ist nicht möglich, da die Adsorber eine 20-fach größere Länge als in den Laborversuchen /46/ haben, und die Betriebstemperatur sehr niedrig ist.

Da vor den Aktivkohlebetten die NO_x -Adsorption an Molekularsieb vorgesehen ist, zerfällt das gebildete O_3 vor Erreichen der Kr-Abtrennanlage an diesen /47/. Ein kleiner Teil (≤ 1 ppm Vol.), bedingt durch Neubildung, reagiert mit der Aktivkohle; der Verlust an Aktivkohle durch einen solchen Reaktionsumsatz kann im Hinblick auf die Adsorbervolumina vernachlässigt werden. Eine Abschätzung befindet sich im Anhang (s. Kap. 9.1).

O_3 wird in der Versuchsanlage als Verunreinigung nicht eingesetzt. Mit der verwendeten Gasanalytik ist eine zuverlässige Messung mit einer geringen O_3 -Konzentration (≤ 1 ppm Vol.) nicht möglich, da es bei Raumtemperatur schnell zerfällt.

Wasserstoff, Wasser

Aufgrund der Radiolyse des Wassers liegt Wasserstoff vor, der aus radiologischer Sicht wegen des Isotops Tritium abgetrennt werden sollte /43/. Im Kr-85-Abtrennprozeß ist eine Beeinflussung des Wasserstoffes auf die Kr-Produktreinheit nicht zu erwarten.

Im Auflöserabgas befindet sich Wasser in einer Konzentration von ca. 1 Vol.%. Das Wasser wird in der NO_x -Abtrennung zurückgehalten und trägt zur HNO_3 -Bildung bei /44,68/. Der Restwasseranteil kann entweder durch Kondensation oder durch Adsorption an Molekularsieb nahezu vollständig abgetrennt werden /40/.

Im folgenden wird weder mit Wasserstoff noch mit Wasser gearbeitet (H_2O -Anteil ≤ 10 ppm Vol., der in den Druckgasflaschen als Restgehalt vorliegt).

3.3.3 Änderung von Versuchsparametern

Da die vorliegende Arbeit die Auswirkung der Verunreinigungen auf die Kr-Abtrennung zum Untersuchungsziel hat, werden die von Meßler ermittelten Betriebsparameter übernommen, soweit das Abtrennergebnis keine weiteren Änderungen erfordert. Im Vordergrund steht hierbei die Kr-Reindarstellung, die nicht durch eine systematische Untersuchung optimiert wird.

Neben der zu erzielenden hohen Kr-Produktreinheit wird eine Xe-Reindarstellung versucht, soweit sie durch einfache Parameteränderungen erreicht werden kann. Hierbei werden die Betriebsparameter zur prinzipiellen Klärung der Machbarkeit empirisch entsprechend der vorherigen Versuchsergebnisse geändert.

Die Hauptbetriebsparameter der Regeneration sind das Spülgasvolumen und die Wärmezufuhr bzw. der Temperaturverlauf. Eine Temperaturerhöhung bei gleichem Spülgasdurchsatz bewirkt eine Verschlechterung der Kr-Selektivität und eine Verkürzung der Zykluszeit mit gleichzeitiger Verringerung des Spülgasverbrauches. Eine Erhöhung des Spülgasdurchsatzes wirkt genau umgekehrt. Der

Spülgasdurchsatz hat einen kleineren Einfluß auf die Kr-Selektivität als die Temperaturerhöhung /10/. Die Heizrate beeinflußt den Desorptionsprozeß also wesentlich. Mit einer einfachen Heizungsregelung kann eine automatische Temperaturregelung der Adsorptionsbetten erfolgen. Beim Temperaturverlauf mit Stufen muß der Bediener mehrmals eingreifen, das an dem eingebauten Heizungsregelgerät im Falle einer konstanten Aufheizrate nicht notwendig ist. Bei einer konstanten Heizrate wird die Reproduzierbarkeit des Versuchsablaufs besser, da der automatische Betrieb dem nachzuregelnden vorzuziehen ist.

4. ERGEBNISSE DER ADSORPTIONSUNTERSUCHUNGEN

4.1 Verhalten der Gase an den Adsorptionsmitteln

4.1.1 Trennung der Verunreinigungen an Aktivkohle

Die Ad-/Desorptionsversuche an Aktivkohle sind im folgenden nach simulierten verunreinigten Arbeitsgasgemischen aufgeteilt. Die Ausgangsbasis bildet ein sogenanntes reines Prozeßgas, das nur die Komponenten N_2 , O_2 , Xe und Kr enthält, wobei die Verhältnisse $N_2 : O_2 = 4 : 1$ und $Xe : Kr = 10 : 1$ betragen. Die Verunreinigungen werden diesem Prozeßgas sukzessiv zugemischt und ihr Verhalten in der Adsorberstrecke untersucht.

Reines Prozeßgas

Edelgasdurchbruchbeladung

Entscheidend für die Dauer der Beladung der Adsorber ist die Durchbruchzeit von Kr-85. In Abb. 16 sind drei Kr-Durchbruchskurven bei ähnlichen Temperaturen im 1. Adsorber dargestellt. Die Durchbruchskurven zeigen, daß der Beladungsverlauf von den eingesetzten Kr-Konzentrationen stark abhängig ist. Je höher die Eingangskonzentration, desto steiler ist die Durchbruchskurve. Die Durchbruchzeit t_D ist bei einer hohen Kr-Konzentration ähnlich der gemessenen Durchbruchzeit bei niedriger Konzentration, d. h. auf gleicher Adsorbensoberfläche wird wesentlich mehr Kr adsorbiert.

Alle drei Kurven liegen im ähnlichen Zeitbereich bezogen auf die halbe Durchbruchzeit t_H , wobei aber Meßler /10/ eine halb so große Durchbruchzeit t_D bei gleichem Prozeßgas gemessen hat. Die mit dieser Messung vergleichbare eigene Durchbruchskurve hat eine völlig andere Form und zwar ist die Kr-Konzentration gegenüber der Eingangskonzentration erhöht (schraffiertes Gebiet in Abb. 16). Dieser Effekt kann durch die Mischadsorption mit Xe erklärt werden, da Xe das schon adsorbierte Kr verdrängt und dieses dem zugeführten Kr zugemischt wird.

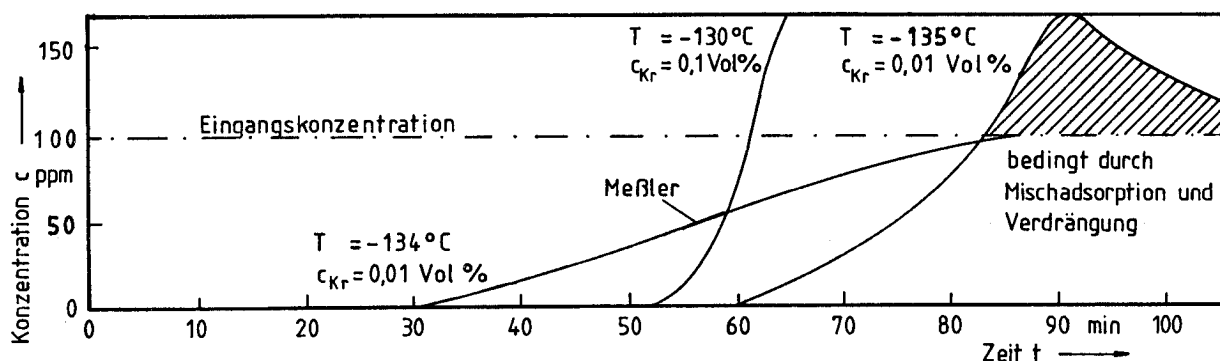


Abb. 16: Kr-Durchbruchskurven im 1. Adsorber bei der Beladung mit reinem Prozeßgas (N_2 , O_2 , Xe und Kr),
 c_{Kr} = Kr-Eingangskonzentration

Außerdem können die Kurvenunterschiede auf ungleiche Temperaturverteilung in axialer Richtung des 1. Adsorbers zurückgeführt werden. Die angegebene mittlere Temperatur resultiert aus einem Gradienten von $14^\circ C$ über der Adsorberlänge.

Eine andere Unsicherheit ergibt sich durch die Schwankung von ± 10 ppm in der Gasanalytik. Eine Reproduzierbarkeit in engen Grenzen ist daher sehr schwierig.

Aus den Durchbruchskurven lassen sich Durchbruchbeladungen b_D errechnen, die eine Aussage über die relative Beladekapazität eines Adsorbens erlauben (s. Kap. 3.2.3, Formel (3.5)). Aus der Durchbruchskurve mit $t_D = 60$ min (s. Abb. 16) errechnet sich b_D zu $0,2$ l Kr/l Aktivkohle. Aus Messungen am 1. Adsorber bei $-160^\circ C$ ergibt sich der Durchbruchbeladungswert zu $b_D = 0,7$ l Kr/l Ak ($t_D = 205$ min).

Aus Messungen der Xe-Durchbruchskurven im 1. Adsorber bei $\vartheta = -130^\circ C$ mit $0,1$ Vol.% Xe-Eingangskonzentration erhält man mit $t_D \approx 150$ min den Wert $b_D = 5$ l Xe/l Ak. Somit ergeben sich die folgenden Mindestbeladungsmengen in einem Adsorber mit $0,5$ dm³ Volumen:

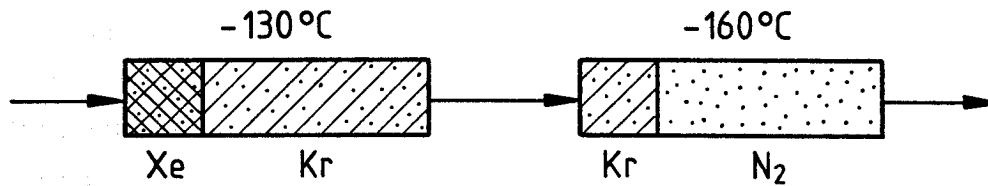


Abb. 17: Edelgasverteilung auf den Adsorberbetten nach einer Beladung mit 0,2 l Kr und 2 l Xe in 2000 l Prozeßgas

Krypton:	$b_D = 0,1$ l	bei	-130°C
(0,01 Vol.%)	$b_D = 0,35$ l	bei	-160°C
Xenon:	$b_D = 2,5$ l	bei	-130°C
(0,1 Vol.%)			

Daraus resultiert die in Abb. 17 vereinfacht dargestellte Verteilung der Edelgase auf den Adsorberbetten. Von den eingesetzten Edelgasmengen befinden sich mindestens 0,1 l Kr und 2 l Xe im 1. Adsorber. Die restlichen 0,1 l Kr sind im ersten Drittel des 2. Adsorber angereichert ($0,1/0,35 \approx 1/3$). Zwei Drittel der Adsorberlänge stehen daher für die entscheidende chromatographische N₂-Kr-Trennung zur Verfügung. Der O₂-Anteil des Trägergases bleibt in dieser und in den folgenden Abbildungen unberücksichtigt, da er fast gleichzeitig mit Stickstoff durchbricht bzw. desorbiert. Die überwiegende Xe-Menge befindet sich im ersten Drittel des 1. Adsorbers, wie in Abb. 17 angedeutet, da die gemessene Durchbruchskurve eine flache Steigung aufweist (im Ausgangsteil des Adsorbers liegen die Xe-Konzentrationen bei 0 - 100 ppm Vol.).

Aus der Kr-Durchbruchskurve mit 0,1 Vol.% Kr-Einspeisung (s. Abb. 16), die den zu erwartenden Spitzenwerten beim Auflösungsvorgang entsprechen, errechnet sich nach Formel (3.5) eine Mindestbeladung von 1,8 l bei -160°C . Die aus t_D nach Abb. 16 bestimmte Kr-Mindestbeladung steht somit nicht im gleichen Verhältnis wie die entsprechenden Konzentrationen. Die deutliche

Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Prozeßgases erfordert die gesonderte experimentelle Bestimmung der Mindestbeladungsmengen. Sie können jedoch nur als Anhaltswerte für die Festlegung der Beladungsdauer (für eine nachfolgende Kr-Abtrennung) betrachtet werden, wie die im folgenden beschriebenen Desorptionsversuche nach Beladungen der Adsorber mit verschiedenen Edelgasmengen zeigen.

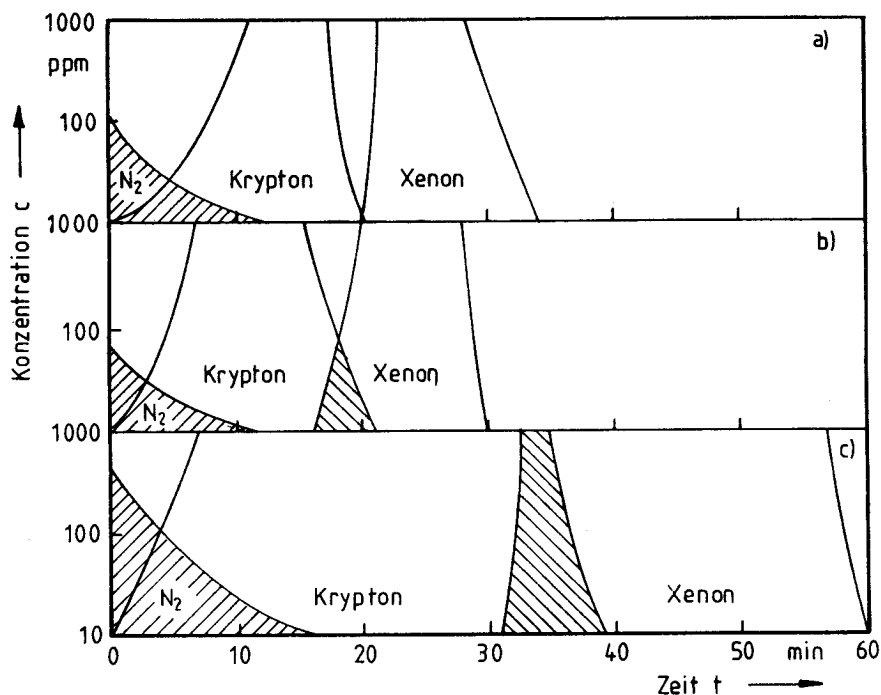


Abb. 18: Edelgasdesorption nach einer Beladung mit 2000 l Prozeßgas unterschiedlicher Edelgasanteile bei - 132°C bzw. - 165°C und He-Spülung mit 1 l/min

- a) 0,1 Vol.% Xe und 0,01 Vol.% Kr
stufenförmiges Aufheizprogramm (s. Text)
 $t_0 = 51 \text{ min}$
- b) 0,2 Vol.% Xe und 0,02 Vol.% Kr
kontinuierliche Heizrate von 2°C/min, ab Xe-Durchbruch mit 6°C/min
 $t_0 = 63 \text{ min}$
- c) 1 Vol.% Xe und 0,1 Vol.% Kr
kontinuierliche Heizrate von 1°C/min
 $t_0 = 117 \text{ min}$

Edelgasdesorption und -trennung

In Abb. 18 sind drei Desorptionsphasen nach Beladungen mit jeweils 2 m^3 reinem Prozeßgas aber mit unterschiedlichen Edelgasanteilen gegenübergestellt, und zwar nur die Basis der Desorptionspeaks, die allein Aufschluß über die Güte des Trennvorganges geben. Da die Desorptionsverläufe in den Kr-Durchbruchzeiten etwas variieren, ist zu ihrer Gegenüberstellung der Nullpunkt in den folgenden Abbildungen gleich der Desorptionszeit t_0 des Trägergases bei Kr-Durchbruch gesetzt. Die Desorptionszeit t_{ges} ist somit die Summe aus t_0 und der Zeit t in den Abbildungen.

In Abb. 18 entspricht der Teil a) dem geringsten Edelgaseinsatz von 0,1 Vol.% Xe bzw. 0,01 Vol.% Kr. Teil b) bezieht sich auf die doppelte Edelgasmenge, die der mittleren Edelgaskonzentration nach Tab. 1 entspricht, während Teil c) die Desorption der zehnfachen Edelgasmenge wiedergibt, die den Spitzenwert beim Auflöseprozeß simuliert. In keinem dieser Fälle kam es bei 2-stündiger Beladung zu Kr-Durchbrüchen. Die weitgehende Kr-N₂-Trennung nach Abb. 18c) zeigt sogar, daß die Kr-Front im 2. Adsorber bei weitem noch nicht am Ende angelangt ist, wie es nach der errechneten Mindestbeladungsmenge zu erwarten gewesen wäre. Dieser Fall verdeutlicht die kritischen Anmerkungen zur Bedeutung der Mindestbeladungsmengen aus dem vorherigen Abschnitt, die sich auf den 1. Adsorber bezieht, in dem eine Mischadsorption stattfindet.

Abb. 18a) zeigt die vollständige Edelgastrennung nach einem Heizprogramm, das dem in Abb. 15 dargestellten Temperaturlauf ähnlich ist. Es enthält Haltepunkte bei -33°C im 2. Adsorber und bei 0°C im 1. Adsorber, die mit einer Heizrate von $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$ nach 40 min erreicht werden. Beim Xe-Durchbruch wird die Heizrate auf $6^\circ\text{C}/\text{min}$ erhöht. Der N₂-Anteil in Kr liegt unter 2 Vol.%. Mit $t_0 = 51 \text{ min}$ ergibt sich eine Gesamtdesorptionszeit von 86 min. Die verbleibenden 34 min bis zum Ende der Regenerationsphase von 120 min Dauer dienen der Abkühlung und damit der Vorbereitung für einen neuen Zyklus.

Teil b) zeigt eine gegenüber Teil a) veränderte Form der Edelgaspeaks und deutlich erkennbar eine Verbreiterung des Kr-Peaks aufgrund der doppelten Edelgasbeladungsmenge. Die N₂-Überschneidung

ist dennoch nicht größer, da die kontinuierliche Heizrate von $2,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ niedriger als die durchschnittliche Heizrate bis zum Xe-Durchbruch nach Teil a) ist. Die Edelgasüberschneidung ist gering; die Kr-Reinheit liegt über 95 %. Mit einer geringeren Heizrate spätestens nach dem Kr-Durchbruch läßt sich die Xe-Verunreinigung weiter reduzieren. Wegen der Heizrate ergibt sich eine etwas höhere t_0 -Zeit von 63 min. Damit dauert die Desorption 96 min, so daß auch hier noch die Abkühlung in den restlichen 24 min möglich ist.

Teil c) zeigt deutlich die als Folge der drastisch erhöhten Edelgasbeladung (20 l Xe bzw. 2 l Kr) erwartete Verbreiterung der Edelgaspeaks und die erhöhte N_2 -Überschneidung. Wegen der hohen Edelgaskonzentration erfolgt die Desorption mit der sehr niedrigen Heizrate von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis zum Desorptionsende. Hiernach ergibt sich eine Gesamtdesorptionszeit von 177 min, womit ein 4-Stunden Zyklus nicht mehr möglich ist. Außerdem enthält die Kr-Fraktion 5,2 % N_2 und mehr als 10 % Xe. Aus den Daten nach Abb. 18 folgt daher, daß die Laboradsorptionsanlage für die geforderte Kr-Reindarstellung von 90 % eine Edelgasbeladungsgrenze zwischen 4 l und 20 l Xe bzw. 0,4 l Kr und 2 l Kr hat. Eine Einengung dieses Intervalls ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Für das weitere Vorgehen in dieser Arbeit leitet sich aus Abb. 18b) ab, mit einer Heizrate von ca. $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ während der Desorptionsphase zu arbeiten, da diese Methode in der Laboranlage einfacher durchzuführen ist. In ausgewählten Versuchen wird auch der Einfluß der He-Spülgasmenge untersucht.

Prozeßgas mit CO_2 und Ar-Verunreinigung

Die beiden Gaskomponenten CO_2 und Ar sind im Luftträgergas zu 300 ppm bzw. 930 ppm enthalten. Erste Versuche bei der bekannten Betriebsweise zeigen, daß sich Ar wie N_2 und O_2 im Desorptionsprozeß verhält. Es ist zur Desorptionszeit des Kr-Durchbruchs nicht mehr meßbar und wird daher im folgenden nicht mehr erwähnt.

Gleichzeitig wird festgestellt, daß in einer Desorptionszeit von 111 min CO_2 die Kr-Reindarstellung nicht stört. Wie in Abb. 19 dargestellt, desorbiert CO_2 zeitlich zwischen den Edelgasen Xe und Kr.

Der Abtrennversuch wird mit einer Prozeßbeladung von 2000 l mit 0,1 Vol.% Xe durchgeführt. Die Desorption erfolgt bei üblichen Bedingungen: 1 l He/min und $2,3^\circ\text{C}/\text{min}$ als Heizrate. Der N_2 -Anteil im Kr ist ähnlich minimal wie in Abb. 18 a und 18 b.

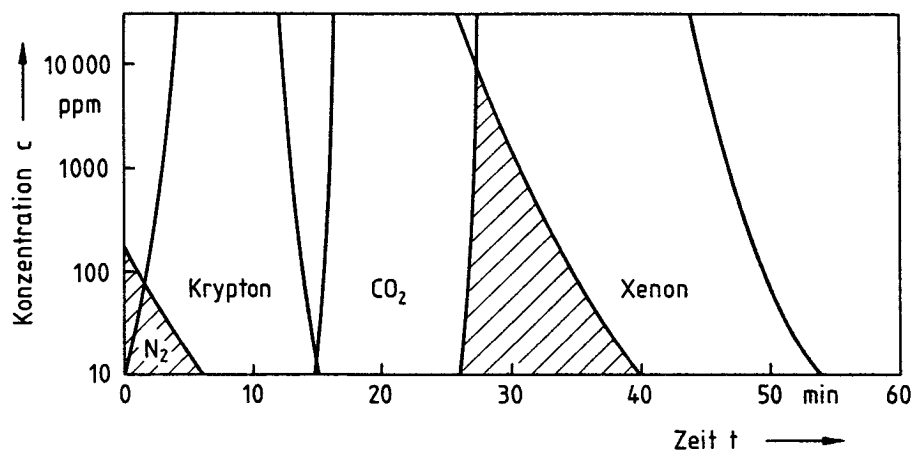


Abb. 19: Desorptionsverlauf aus einem Versuch mit 2000 l Prozeßgas, 0,1 Vol.% Xe, 0,01 Vol.% Kr, 0,03 Vol.% CO_2 , 0,93 Vol.% Ar, Heizrate $2,3^\circ\text{C}/\text{min}$, 1 l He/min
 $t_0 = 57$ min

Im Gegensatz zur Kr-Reindarstellung ist die Xe-Reindarstellung, wie aus Abb. 19 ersichtlich, nicht möglich. Wegen des CO_2 -Anteils während der Xe-Desorption liegt die Xe-Reinheit unter 90 %.

Der für eine eventuelle Xe-Gewinnung wichtige Einfluß der He-Spülgeschwindigkeit wird in mehreren weiteren Versuchen untersucht.

In Abb. 20 ist ein Versuch dargestellt, in dem die Spülgeschwindigkeit verdoppelt ist. Die Beladung mit Prozeßgas entspricht dem Versuch in Abb. 19. Die Desorptionsbedingungen sind ebenfalls diesem Versuch ähnlich.

Durch den doppelten Spülgasstrom verringert sich der N_2 -Anteil im Kr wesentlich (s. Abb. 20) auf unter 1 %.

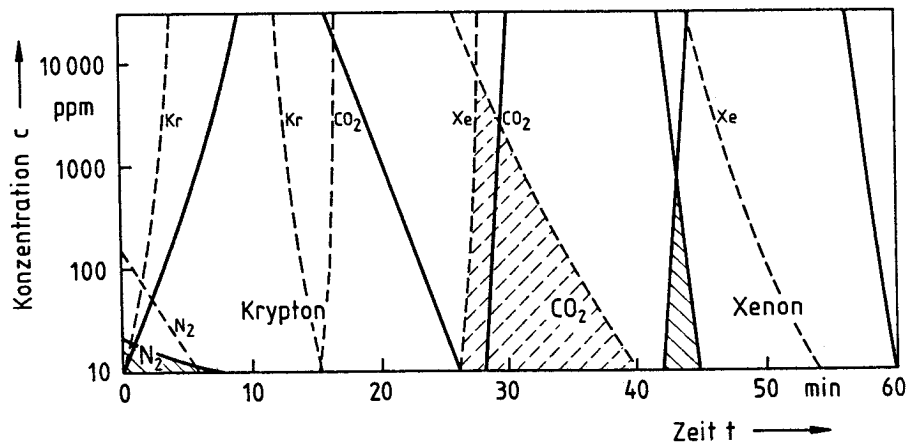


Abb. 20: Desorptionsverlauf aus 2000 l Prozeßgasbeladung mit
0,1 Vol.% Xe, 0,01 Vol.% Kr, 0,03 Vol.% CO_2 ,
0,93 Vol.% Ar, Heizrate $2^\circ C/min$, 2 l He/min ,
 $t_0 = 72$ min , gestrichelt Abb. 19

Neben der Kr-Reindarstellung kann bei doppelter Spülgeschwindigkeit auch die Xe-Reinheit auf über 90 % angehoben werden.

Der Versuch zeigt erneut, daß die Desorption der Gase mehr von der Heizrate als von der Spülgeschwindigkeit abhängig ist. Die Desorptionszeit bis zum Ende des Xe-Austritts aus den Behältern beträgt in diesem Versuch bei $2^\circ C/min$ Heizrate insgesamt 132 Minuten, das sind 20 Minuten mehr als im Versuch mit

1 l He/min Spülstrom. Die geringe Absenkung der Heizrate um $0,3^{\circ}\text{C}$ hat die verlängerte Desorptionszeit zur Folge.

Eine Xe-Gewinnung ist durch Spülgaserhöhung also nicht ratsam, da sich automatisch der He-Verbrauch bei gleicher Heizrate verdoppelt. Eine Verkürzung der Desorptionszeit ist im Falle mit hohem Spülgasdurchfluß von 2 l He/min zwar noch möglich, aber der Haupteinflußparameter, die Wärmezufuhr, ermöglicht keine Halbierung der Desorptionszeit. Die hierfür bedingte Verdoppelung der Heizrate würde zu einer schlechten Kr- und Xe-Reindarstellung führen.

Ein Vergleich der He-Spülung mit 2 l He/min und mit 0,5 l He/min ist in Abb. 21 dargestellt (die gestrichelte Kurve entspricht dem Versuch in Abb. 20). Die große Desorptionszeit von 211 min ist durch eine niedrige Heizrate von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bedingt.

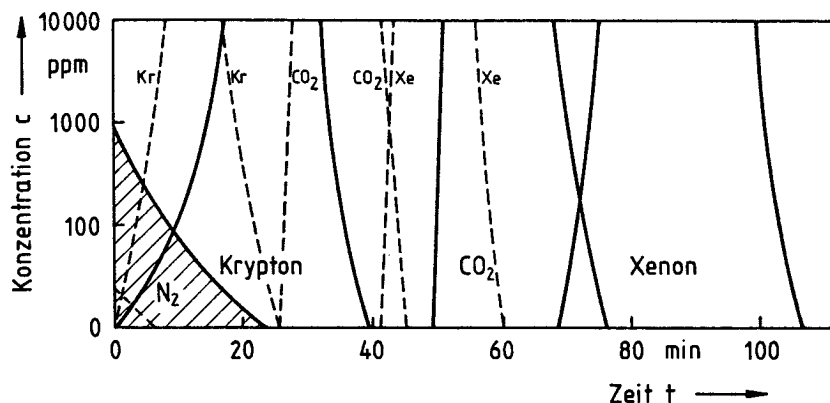


Abb. 21: Desorptionsverlauf aus 2000 l Prozeßgasbeladung mit 0,1 Vol.% Xe, 0,01 Vol.% Kr, 0,03 Vol.% CO_2 , 0,93 Vol.% Ar, Heizrate $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 0,5 l He/min, $t_0 = 106$ min (gestrichelte Kurve mit 2 l He/min gespült)

Im Falle einer höheren Heizrate ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) bei $0,5 \text{ l He}/\text{min}$ Spülstrom ist das Ergebnis der Komponententrennung sehr schlecht, da das Gas sehr schnell aus dem Adsorbens desorbiert, aber aus dem Behälter so langsam gespült wird, daß die Gaskomponenten sich erneut teilweise vermischen.

In Abb. 21 ist auch zu erkennen, daß der N_2 -Anteil im Kr sehr hoch ist (anfangs bei 1000 ppm Vol.). Schon im Falle der reinen Prozeßgasbeladung ohne Spurenverunreinigungen ist die halbe Spülgeschwindigkeit für die Kr-Reindarstellung nicht geeignet gewesen.

Aber für die Xe-Reindarstellung sind die Desorptionsbedingungen mit $0,5 \text{ l He}/\text{min}$ und $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ wegen des guten Trenneffektes als gut zu bezeichnen.

Die niedrige Spülgeschwindigkeit hat nur einen He-Verbrauch von 105 l zur Folge, so daß die Kennzahl $\eta = 5,25 \%$ beträgt.

In Abb. 22 sind zwei Versuche zusammengefaßt. Der gestrichelte Verlauf steht für eine Prozeßgasbeladung von 1000 l mit anschließender He-Spülung von $1 \text{ l}/\text{min}$ und mit einer Heizrate von $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die Kr-Durchbruchzeit beträgt 88 Minuten . CO_2 kann vollständig von Xe getrennt werden.

Das gleiche Ergebnis ist mit dem 2. Versuch zu erzielen. In diesem Fall werden 2000 l Prozeßgas mit einem Durchsatz von ausnahmsweise $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ durch die Adsorber gereinigt. Die Desorption wird mit $1 \text{ l He}/\text{min}$ und $1,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durchgeführt, hierbei ergibt sich eine Kr-Desorptionszeit von 94 min . Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden.

Die Xe-Reindarstellung ist mit einer Verlängerung des Desorptionsprozesses verbunden, wie die Gesamtdesorptionszeiten zeigen.

Die Kr- CO_2 -Trennung ohne Xe-Gewinnung ist in 111 min möglich, während die Xe-Reindarstellung eine Desorptionszeit von mindestens 132 min erfordert, wodurch die Regeneration mit Abkühlung nur in drei Stunden erfolgen kann. Somit ergeben die Versuche,

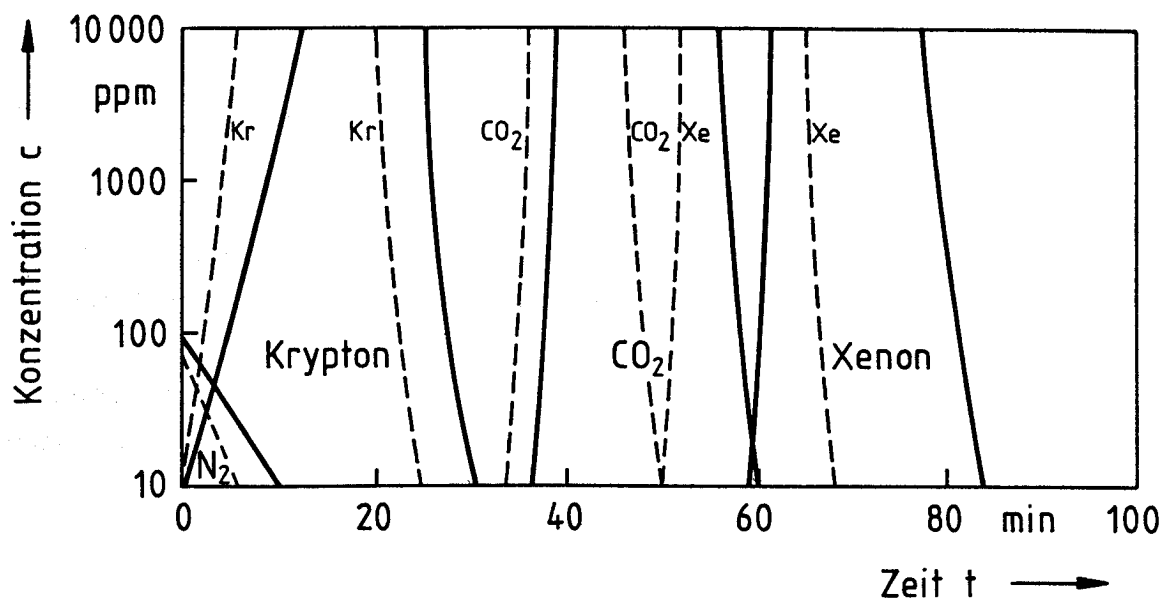


Abb. 22: Desorptionsverlauf mit 1000 l und 2000 l Prozeßgasbeladung

Gestrichelt: 1000 l mit 0,1 Vol. % Xe, 0,01 Vol. % Kr
0,03 Vol. % CO₂, 0,93 Vol. % Ar, Heizrate 1,5°C/min ,
1 l He/min , t₀ = 88 min

Ausgezogen: 2000 l gleiche Zusammensetzung,
0,5 m³/h Durchsatz, Heizrate 1°C/min , 1 l He/min ,
t₀ = 99 min

daß die Zykluszeit bei Anwesenheit von CO₂ von ehemals vier Stunden auf fünf Stunden erhöht wird.

Eine erhöhte CO₂-Menge wird ebenfalls gut verarbeitet, wie eine Variation der Abkühlphase gezeigt hat. Die Abkühlung wird zum einen mit synthetischer Luft (N₂/O₂-Gemisch) und zum anderen mit Umgebungsluft durchgeführt. Unterschiede aufgrund der höheren CO₂-Beladungsmenge im zweiten Fall sind bezüglich der geforderten Kr-Reinheit nicht meßbar.

Prozeßgas mit N_2O - und CH_4 -Verunreinigungen

Erste Versuche mit dieser Gaszusammensetzung haben gezeigt, daß N_2O nach CO_2 desorbiert, d. h. die Prozeßdaten der CO_2 -Untersuchung wie Beladungsmenge, -durchfluß, Desorptionsfluß, Heizrate und Desorptionszeit gelten auch für N_2O , soweit es die reine Kr-Abtrennung betrifft (s. Abb. 19).

Der in Abb. 23 gezeigte Versuch hat die Xe-Reindarstellung zum Ziel. Der Desorptionsverlauf zeigt, daß die gesamte CH_4 -Menge mit Kr die Anlage verläßt. Beim Einsatz von 10 ppm CH_4 liegt eine Verunreinigung des Kr von maximal 10 % vor, da aber durchschnittlich weniger als 5 ppm CH_4 zu erwarten sind, ist eine Verunreinigung von max. 5 % CH_4 akzeptabel.

Eine Trennung von CH_4 und Kr ist aufwendig und nicht erstrebenswert. Die Desorptionszeit würde zu groß und der Aufwand für eine kontinuierlich betriebene Anlage zu hoch.

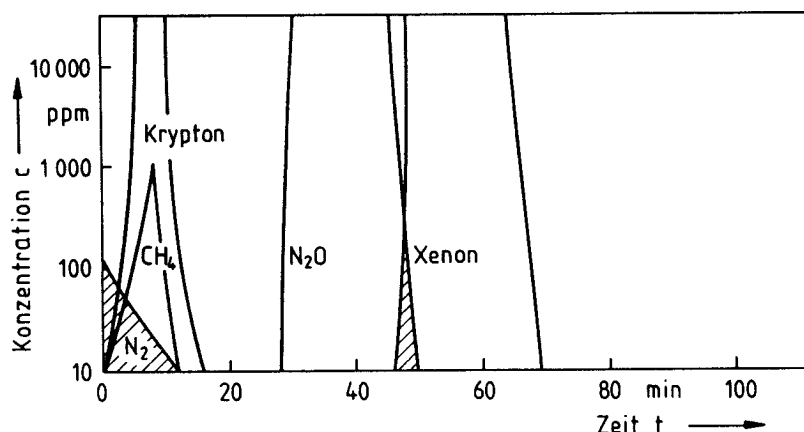


Abb. 23: Desorptionsverlauf nach einer 1000 l Prozeßgasbeladung mit 0,1 Vol.% Xe, 0,1 Vol.% N_2O , 0,01 Vol.% Kr, 0,001 Vol.% CH_4 , Heizrate ca. $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 1 l He/min, $t_0 = 75$ min

Die Beladung im abgebildeten Versuch (Abb. 23) erfolgt mit 1000 l verunreinigtem Prozeßgas, dessen Desorption mit $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ als Heizrate erfolgt, so daß die Kr-Durchbruchszeit $t_0 = 75 \text{ min}$ beträgt. Für eine Xe-Reindarstellung ist eine Beladung mit 2000 l Gas zu groß (s. a. CO_2 -Verunreinigung hinsichtlich Xe-Reindarstellung).

Der Desorptionsverlauf verdeutlicht die mögliche Xe-Gewinnung mit einer N_2O -Verunreinigung des Xe von 1 %.

Eine Variation der Beladegeschwindigkeit, des Spülgasstromes und der Heizrate bringen keine Verbesserung der Xe-Reinheit, so daß der oben dargestellte Versuch als günstig betrachtet werden kann.

Prozeßgas mit allen eingesetzten Verunreinigungen

Im Vordergrund der Untersuchungen mit verunreinigtem Prozeßgas steht die Frage nach der Kr-Reindarstellung. Versuche haben die gute Machbarkeit gezeigt, hierbei sind die Beladungen und Desorptionsbedingungen dem Versuch in Abb. 19 ähnlich.

Für die der Xe-Gewinnung werden zwei alternative Versuchsläufe ermittelt, die in Abb. 24 und 25 dargestellt sind. Im Falle einer Beladung mit 2000 l Prozeßgas kann die Desorption mit einer niedrigen Heizrate von $1,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durchgeführt werden. N_2O und CO_2 verunreinigen Xe zu ca. 2 %. Zur direkten Xe-Nutzung kann eine Xe-Nachreinigung erforderlich sein.

Die Desorptionszeit beträgt 188 Minuten, so daß die Regenerationszeit mit vier Stunden angesetzt wird. Die Zykluszeit von sechs Stunden führt zu einer dreisträngigen Anlage im Dauerbetrieb.

Die alternative Beladung mit halber Prozeßmenge ermöglicht eine vollständige Xe-Reindarstellung mit einer Desorptionszeit von 144 min. Die Regeneration kann hierbei in drei Stunden erfolgen, so daß mit einer Zykluszeit von vier Stunden eine viersträngige Anlage einzusetzen ist.

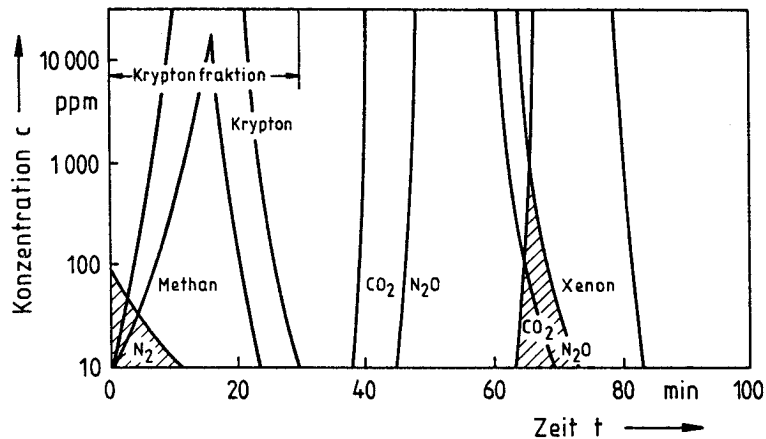


Abb. 24: Desorptionsverlauf aus einer 2000 l Beladung mit Lufttr  rgas und 0,1 Vol.-% Xe, 0,1 Vol.-% N₂O, 0,01 Vol.-% Kr und 0,001 Vol.-% CH₄, Heizrate 1,2°C/min , 1 l He/min , t₀ = 105 min

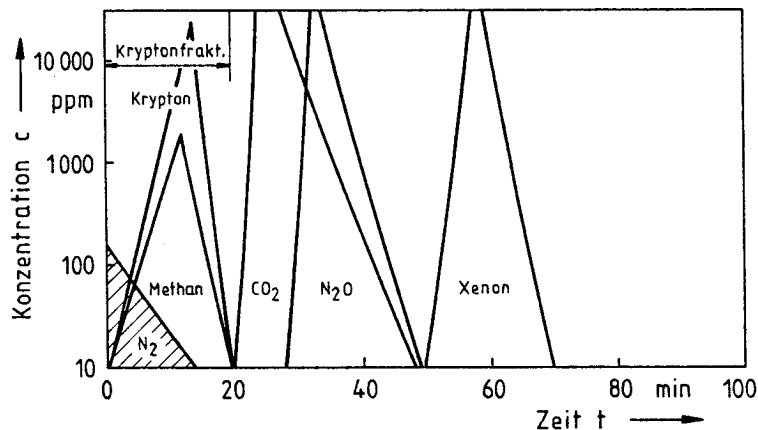


Abb. 25: Desorptionsverlauf aus einer 1000 l Beladung mit Lufttr  rgas und 0,1 Vol.-% Xe, 0,1 Vol.-% N₂O, 0,01 Vol.-% Kr und 0,001 Vol.-% CH₄, Heizrate 2°C/min , 1 l He/min , t₀ = 69 min

Abschlie  nd ist festzustellen, da   sowohl im Falle der Kr-Rein-darstellung als einzigem Ziel als auch mit zus  tzlicher Xe-Ge-winnung eine kontinuierliche Heizrate von 2,3°C/min bzw. 1 - 2°C/min ausreicht. Die zu installierende Heizleistung kann

auf 1/3 der eingebauten Leistung, die noch eine Heizrate von 6,3°C/min ermöglicht, gesenkt werden. Die Beladung erfolgt in zwei Stunden und die Regeneration in drei Stunden. Die Zykluszeit beträgt daher fünf Stunden. Für eine kontinuierlich betriebene Anlage wird also eine dreistrangige Betriebsführung vorgeschlagen.

4.1.2 Beladungskapazität an Molekularsieb

Als Ersatz der Aktivkohle sind Molekularsiebe zur Kr-Abtrennung einsetzbar. Als erstes wird die Durchbruchskurve für Kr aufgenommen, hieraus läßt sich die spezifische Durchbruchbeladung b_D berechnen. In Tab. 4 sind diese Beladungen im Vergleich zur Aktivkohle zusammengestellt. Da die eingesetzten Gase und Durchflüsse gleich sind, ist eine Aussage über die relative Beladungskapazität des Adsorbens möglich. Zusätzlich sind in Tab. 4 noch die Adsorptionskapazitäten aus früheren Versuchen /28/ für Aktivkohle angegeben. Diese berechnen sich wie die spezifische Beladung (s. Kap. 3), allerdings mit der Desorptionszeit t_H .

	Aktivkohle	5 Å-Molekularsieb	Zeolon-900-Ag
$\vartheta = RT$	0,03* -	0,015	0,03
$\vartheta = - 130^\circ C$	3* 0,13	0,03 - 0,04	0,02
$\vartheta = - 160^\circ C$	10* 0,7	-	-

Tab. 4: Spezifische Durchbruchbeladung des Kryptons in 1 Kr/1 Adsorbens (mit * gekennzeichnete Werte aus /28/)

Das 5 Å-Molekularsieb zeigt mit abnehmender Temperatur eine steigende Beladungskapazität, wie auch an Aktivkohle zu beobachten ist. Die Beladungskapazität ist aber nur 1/3 so groß wie an Aktivkohle, so daß ein dreifaches Adsorbervolumen mit 5 Å-Mol.-Sieb bei gleicher Anforderung zur Verfügung gestellt werden müßte.

Für Zeolon-900-Ag wird eine erstaunlich geringe Beladekapazität ermittelt, die nach Monson /36/ nicht zu erwarten ist. Außerdem steigt die Kapazität nicht mit fallender Temperatur an. Beide Effekte erfordern eine genauere Untersuchung. Anhand einer quantitativen chemischen Analyse im ICT kann der angegebene Silbergehalt von 15 % bestätigt werden. Unklar ist die Vorbehandlung des Zeolon-900-Ag und der Einbau des Silbers. Hierüber lassen sich keine Angaben machen.

Neben der chemischen Analyse wird eine spezifische Oberflächenbestimmung nach BET durchgeführt. In der für die Messung zugrunde liegenden Theorie gehen Brunauer, Emmett und Teller (BET) von einer mehrschichtigen Adsorption aus. Die hierbei adsorbierten Gasvolumina lassen sich auf eine monomolekulare Schicht umrechnen. Die Adsorption findet mit N_2 bei 77 K statt. Aus dem Partialdruck- zu Dampfdruckverhältnis und dem adsorbierten Volumen wird eine Oberfläche pro Masseinheit bestimmt /71/. Das Ergebnis der BET-Messung ist im Vergleich mit anderen Adsorbentien in Tab. 5 zusammengestellt.

Adsorbens	Oberfläche (m^2/g)
Aktivkohle	1320
5 Å-Molekularsieb	410
Zeolon-900-Ag	22
Zeolon-900-Na	170
Zeolon-900-H	390
Kieselgel 60	334

Tab. 5: Spezifische Oberfläche von Adsorbentien aus eigenen Messungen nach der BET-Theorie /71/

Zeolon-900-Ag hat die niedrigste spezifische Oberfläche. Zum Vergleich sind auch verwandte Molekularsiebe, Zeolon-900-Na und Zeolon-900-H, gemessen worden, deren spezifische Oberflächen im zu erwartenden Bereich liegen.

Aufgrund der spezifischen Oberfläche und der Beladekapazität kann nur Aktivkohle für die adsorptive Kr-Abtrennung sinnvoll eingesetzt werden.

Für eine Xe-Vorabtrennung sind die Beladekapazitäten in Tab. 6 gegenübergestellt.

	Aktivkohle		5 Å-Molekularsieb	Zeolon-900-Ag
$\vartheta = RT$	3*	1	0,33	0,4
$\vartheta = - 130^{\circ}C$	60*	5	8	1

Tab. 6: Spezifische Durchbruchbeladung des Xenons in 1 Xe pro 1 Adsorbens (mit * gekennzeichnete Werte aus /28/)

Auch hier sind die Adsorptionskapazitäten aus früheren Versuchen /28/ angegeben, da diese Werte für eine Anlagenauslegung herangezogen werden, im Unterschied zu der ermittelten Beladekapazität. Die spezifische Durchbruchbeladung dient auch hier der vergleichenden Bewertung.

Die Beladekapazität (Durchbruchbeladung) in 5 Å-Molekularsieb ist höher als in Aktivkohle, es eignet sich offensichtlich sehr gut zur Anreicherung des Xenons.

Demgegenüber ist die Beladekapazität des Zeolon-900-Ag sehr niedrig. Dieses Molekularsieb ist auch nicht für eine Xe-Vorabtrennung einsetzbar.

Anhand der in Tab. 5 aufgelisteten spezifischen Oberflächen ist das Ergebnis der Beladekapazität von Zeolon-900-Ag verständlich. Zeolon-900-Ag hat eine so geringe Oberfläche, daß eine Umrechnung der Massenangaben auf gleiche Einsatzvolumina der Adsorbentien, wie sie mit $2 \cdot 0,5 \text{ dm}^3$ in der Laboranlage eingesetzt sind, eine um den Faktor 20 kleinere Oberfläche als Aktivkohle besitzt (s. unten).

Die gleiche Rechnung durchgeführt für 5 Å-Molekularsieb ergibt im Vergleich zur Aktivkohle nur eine um die Hälfte geringere Oberfläche.

Aktivkohle:	440 g/l (Schüttgewicht)
berechnete Oberfläche A $\hat{=}$	580800 m ² für 1 Liter
5 Å-Molekularsieb:	750 g/l
berechnete Oberfläche A $\hat{=}$	307500 m ² für 1 Liter
Zeolon-900-Ag:	920 g/l
berechnete Oberfläche A $\hat{=}$	20240 m ² für 1 Liter

Ein weiterer Grund für den guten Wert der Beladepazität des 5 Å-Molekularsiebes kann in einem guten Stoffaustausch um die Molekularsiebpartikel gesehen werden. Je turbulenter die Strömung ist, um so besser ist der Austausch. In Tab. 7 sind die Re-Zahlen der verschiedenen Adsorbentien bei unterschiedlichen Beladegeschwindigkeiten gegenübergestellt. Durch die relativ großen 5 Å-Molekularsieb-Partikel von ca. 2 mm Durchmesser ergeben sich hohe Re-Zahlen.

Beladegeschwindigkeit	Aktivkohle	5 Å-Molekularsieb
1 l/min	2,1	82,3
8,4 l/min (0,5 m ³ /h)	17,4	697
12 l/min (0,7 m ³ /h)	25,2	1007
16,7 l/min (1 m ³ /h)	34,7	1390
33,3 l/min (2 m ³ /h)	69,5	2778

Tab. 7: Re-Zahlen bei verschiedenen Durchflüssen von N₂

4.1.3 Abtrennverhalten an Molekularsieben

Das Abtrennverhalten der beiden Molekularsiebe wird in den beiden Abb. 26 und 27 aufgezeigt. Die Abbildungen zeigen die vollständigen Desorptionsverläufe nach einer kurzen Beladung mit Prozeßgas an 5 Å-Molekularsieb (500 l) und an Zeolon-900-Ag (200 l).

Die Bilder verdeutlichen, zu welchen Desorptionszeitpunkten die einzelnen Gase das Adsorberbett verlassen. Sowohl die Reihenfolge der Desorption, als auch die mögliche Reindarstellung der Edelgase spielen eine Rolle.

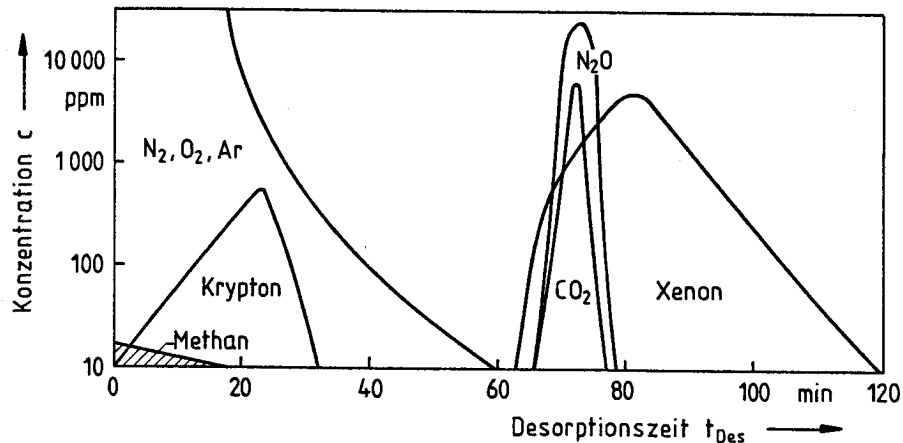


Abb. 26: Desorptionsverlauf an Zeolon-900-Ag nach kurzer Prozeßgasbeladung von 200 l mit allen Verunreinigungen

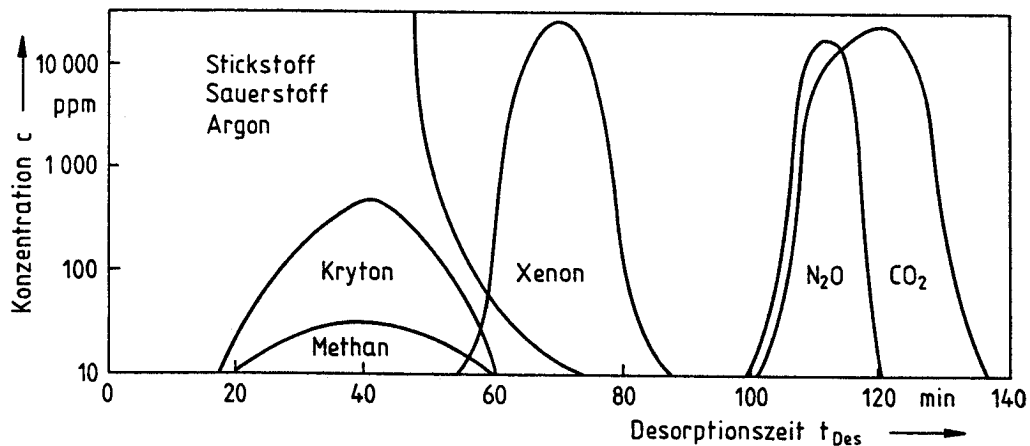


Abb. 27: Desorptionsverlauf an 5 Å-Molekularsieb nach einer kurzen Prozeßgasbeladung von 500 l mit allen Verunreinigungen

Die Kr-Abtrennung kann mit keinem der beiden eingesetzten Molekularsiebe durchgeführt werden. Vom 5 Å-Molekularsieb desorbiert Krypton zusammen mit Methan, vergleichbar mit dem Verhalten an Aktivkohle, aber innerhalb der Trägergasdesorption. Eine N₂-Kr-Abtrennung ist zwar möglich, aber der Aufwand, verbunden mit einer längeren Spülzeit als schon durchgeführt, ist nicht akzeptabel.

Das Molekularsieb Zeolon-900-Ag zeigt dem 5 Å-Molekularsieb hinsichtlich der Kr-Desorption ein ähnliches Verhalten. Dieses Adsorbens ist also ebenfalls für die Kr-Abtrennung ungeeignet.

Der Einsatz des 5 Å-Molekularsiebes zur Xe-Vorabtrennung ist aufgrund der hohen Xe-Beladekapazitäten prinzipiell möglich. Abb. 27 zeigt, wie gut Xe in ersten Versuchen von den übrigen Gaskomponenten abgetrennt werden kann. Beide Kriterien lassen die Auslegung für eine Xe-Vorabtrennung mit 5 Å-Molekularsieb als günstig erscheinen.

Wenn die Verunreinigungen N₂O und CO₂ im abzutrennenden Gasgemisch fehlen, reicht zur vollständigen Xe-Desorption schon eine maximale Temperatur von $\vartheta = + 60^{\circ}\text{C}$ (anstatt $+ 120^{\circ}\text{C}$) aus. Hieraus resultiert eine kleinere Arbeitstemperaturspanne ($- 130^{\circ}\text{C}$ bis $+ 60^{\circ}\text{C}$) im Falle einer vorhandenen Vorreinigungsstrecke, die zu einem geringeren Energiebedarf für die Xe-Vorabtrennung als an Aktivkohle führt.

Das alternative Molekularsieb Zeolon-900-Ag eignet sich zur Xe-Vorabtrennung nicht, da N₂O und CO₂ zusammen mit Xe nahezu gleichzeitig bei $\vartheta = + 150^{\circ}\text{C}$ (423 K) desorbieren. Außerdem ist festzustellen, daß Xe schlechte Desorptionseigenschaften hat, denn es benötigt bei $\vartheta = + 150^{\circ}\text{C}$ eine relativ lange Zeitspanne zur Desorption.

4.1.4 N₂-Kr-Gastrennung an Aktivkohle

Da im vorherigen Abschnitt eine günstige Xe-Vorabtrennung mit 5 Å-Molekularsieb aufgezeigt wurde, soll nun noch festgestellt werden, wie sich das nach der Vorabtrennung verbleibende Gas-

gemisch an der Aktivkohle verhält. Im Vordergrund steht die Frage, ob ein Behälter mit $0,5 \text{ dm}^3$ Aktivkohleinhalt schon ausreicht.

Das zu reinigende Gas wird im Vorkühler von Raumtemperatur auf $\vartheta = -130^\circ\text{C}$ (143 K) abgekühlt. Im nachgeschalteten Zwischenkühler wird das Gasgemisch auf die Arbeitstemperatur von $\vartheta = -160^\circ\text{C}$ (113 K) gesenkt.

Basisversuch für eine vergleichende Betrachtung der verkürzten Anlage ist die Beladung mit 1 m^3 Arbeitsgas bei einem Durchfluß von 720 l/h. Die Kr-Konzentration beträgt 0,01 Vol.%. Die Desorption dauert 86 Minuten, wobei von der Beladungstemperatur bis Versuchsende mit $2,2^\circ\text{C}$ pro Minute aufgeheizt wird. Der Spülgasstrom ist auf 1 Liter Helium pro Minute eingestellt. Die gemessene Kr-Fraktion besitzt eine N_2 -Verunreinigung von 11,8 Vol.%. Hieraus ist zu schließen, daß der Adsorberbehälter etwas zu kurz ist, denn es werden maximal 10 Vol.% Verunreinigung zugelassen.

Eine Erhöhung der Beladungsmenge auf 2 m^3 Arbeitsgas ergibt bei gleicher Betriebsweise sogar einen N_2 -Anteil von 17,6 Vol.%. Die Erhöhung ist durch die Ausweitung der Kr-Peaks in Richtung zum desorbierenden N_2 bedingt. Bei Durchbruch der Kr-Fraktion im Desorptionsstrom (Start der Mittelwertbildung zur Berechnung der Fremdanteile) liegt der N_2 -Anteil noch bei 500 ppm.

Die Verringerung der Beladungsmenge auf $0,5 \text{ m}^3$ Arbeitsgas hat ebenfalls einen ungünstigen Stickstoffanteil von 13,3 Vol.% zur Folge, was hauptsächlich auf die geringe desorbierende Kr-Gesamtmenge im Vergleich zur nahezu stets wiederkehrenden N_2 -Verteilung im He-Spülgasstrom zurückzuführen ist.

Eine Beladungsmenge von 1 m^3 Arbeitsgas ist sehr günstig im Einsatz der Adsorber. Die Änderung der Beladung bei tieferen Temperaturen hat eine Verbesserung der Komponententrennung gebracht. Im Beladungsversuch mit einer Temperaturabsenkung auf $\vartheta = -170^\circ\text{C}$ liegt der N_2 -Anteil im Krypton während der Desorptionsphase bei 8,82 Vol.%.

Eine weitere Temperaturabsenkung auf $\vartheta = -180^{\circ}\text{C}$ (93 K) erniedrigt den N_2 -Anteil auf 8,3 Vol.%.

Hieraus ist zu schließen, daß die Beladungstemperatur abgesenkt werden sollte. Die Versuche haben aber gezeigt, daß die Temperatureinstellung auf unter $\vartheta = -165^{\circ}\text{C}$ (108 K) in der Versuchsanlage schwierig ist. Im vorgeschalteten Kälteaustauscher wird ein Teil des N_2 -Trärgases verflüssigt, was eine sehr schlechte Kr-Abtrennung zur Folge hat, denn im flüssigen Stickstoff löst sich Krypton gut /49/. Die Betriebstemperatur ist in der Versuchsanlage mit dem alten Wert am optimalsten (-160°C) (aus früheren Versuchen ist diese Temperatur zur Verhinderung einer möglichen O_2 -Kondensation bei tieferen Temperaturen im Adsorber ausgewählt worden).

Eine Änderung der Beladungsgeschwindigkeit auf $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ (NPT) bei gleicher Betriebsführung zeigt eine starke Anreicherung des Kryptons während der Beladung, so daß in der Desorption eine gute Trennung von N_2 und Kr mit einem N_2 -Anteil von 6,3 Vol.% im Kr möglich ist.

Eine Konzentrationserhöhung auf das 10fache des Kr-Anteils im Arbeitgas zeigt bei gleicher Kr-Gesamtmenge eine N_2 -Verunreinigung von nur 7,2 Vol.%. Die Konzentrationsänderung wird in diesem Adsorber gut abgepuffert.

Die optimale Beladung erfolgt also bei einem Arbeitgas mit 0,01 Vol.% Kr und einer Arbeitsgasmenge von 1 m^3 bei einem Durchsatz von $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$, d. h. zur besseren Ausnutzung des chromatographischen Effektes ist die anfängliche Beladungsgeschwindigkeit von 720 l/h (NPT) um ca. 40 % zu senken oder der Behälter zu verlängern.

4.2 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

4.2.1 Vergleichende Betrachtung

Die Ergebnisse wurden nach zwei Gesichtspunkten dargestellt. Im ersten Abschnitt einer jeden Einzelbetrachtung des Abtrennverhaltens stand die Kr-Abtrennung im Vordergrund. Anschließend wurde die Xe-Vorabtrennung bzw. eine mögliche Xe-Gewinnung untersucht. Hier erfolgt die zusammenfassende Bewertung.

Kryptonabtrennung

Da die Beladekapazität des Molekularsiebes Zeolon-900-Ag nur 1/10 derjenigen Kapazität der Aktivkohle bei $\vartheta = -130^{\circ}\text{C}$ entspricht, würde der Einsatz dieses Molekularsiebes ein ca. 10fach größeres Adsorbervolumen bei gleichen Beladebedingungen wie an Aktivkohle erfordern. Diesem kann proportional ein 10fach höherer Kältemittelbedarf angenommen werden. Der apparative sowie der Energieaufwand wären für eine entsprechende Anlage zu hoch.

Außerdem ist die Kr-Abtrennung mit hoher Produktreinheit an dem Molekularsieb, Zeolon-900-Ag, nicht ohne großen Zeit- und Spülgasaufwand möglich.

Bei Würdigung dieser Kriterien folgt, daß der Einsatz des Silber ausgetauschten Molekularsiebes in der vorliegenden Anlage nicht ratsam ist.

Das alternative 5 Å-Molekularsieb hat zwar eine bessere Beladekapazität als das obige Molekularsieb; sie ist aber auch nur 1/3 so groß wie an Aktivkohle, somit führt deren Einsatz immer noch zu relativ großen Adsorbervolumina. Folglich gilt die obige grundsätzliche Betrachtung hinsichtlich eines erhöhten Aufwandes. Daraus ist die Schlußfolgerung zu ziehen, daß für eine Kr-Abtrennung der Einsatz des 5 Å-Molekularsiebes nicht zu empfehlen ist, da Kr nicht an diesem Material separiert werden kann. Kr liegt stets mit einem hohen Anteil von N_2 vor (s. Abb. 27).

Gegenüber den beiden Molekularsieben kann die Kr-Abtrennung an Aktivkohle gut durchgeführt werden.

Liegen in dem Prozeßgas alle Verunreinigungen - CO_2 , N_2O , CH_4 und Ar - vor, so ist die Kr-Abtrennung an einer Aktivkohle mit einer zweistündigen Beladung und anschließender dreistündiger Regeneration gut möglich. Die Zykluszeit von fünf Stunden läßt eine dreisträngige Anlage für den Dauerbetrieb ratsam erscheinen.

Die für die Kr-Abtrennung zu beachtende Verunreinigung ist CO_2 , da diese die Kr-Produktreinheit verschlechtern kann. CO_2 desorbiert nämlich nach Kr und vor N_2O und Xe.

Die Kr-Produktreinheit wird durch eine CH_4 -Verunreinigung unter realen Bedingungen bereits auf ca. min. 95 % begrenzt. Da noch 1 - 5 % N_2 im Kr vorliegen können, ist die erforderliche Reinheit von 90 % gesichert.

Im Falle einer Xe-Vorabtrennung kann das gesamte Aktivkohlebett verkleinert werden, ohne daß das Kr-Abtrennverhalten beeinträchtigt wird. Im Labormaßstab kann das Bett von 1 dm^3 Aktivkohle auf ca. $0,75 \text{ cm}^3$ gesenkt werden. In diesem Bett wird nur die N_2 -Kr-Abtrennung durchgeführt. Die Größe des Bettes ergibt sich aus folgenden Überlegungen.

1. Die gesamte Kr-Menge von ca. 0,4 l soll in Aktivkohle angereichert werden.
2. Die Annahme, daß 0,2 l Kr $\frac{1}{3}$ der Säule bedecken, ist anzuwenden. Hieraus folgt, daß bei der alten 50 cm langen Säule ca. 17 cm mit Kr belegt sind. Es verbleiben 33 cm zur Ausnutzung des chromatographischen Effektes. Im vorliegenden Fall soll die doppelte Menge Kr adsorbiert werden, hierzu müßte die Säule um ca. 17 cm verlängert werden. Um den chromatographischen Effekt sicherzustellen, wird die Verlängerung auf 75 cm vorgeschlagen.
3. Die Temperaturregelung, die Spülgasgeschwindigkeit und übrigen Parameter sind entsprechend Kap. 4.1.1 zu übernehmen, so daß die maximale Desorptionstemperatur nur $\vartheta = + 30^\circ\text{C}$ (393 K) beträgt.

Xenonabtrennung

Die Xe-Abtrennung an Zeolon-900-Ag ist aufgrund der niedrigen Beladekapazität im Vergleich mit Aktivkohle und 5 Å-Molekularsieb nicht zu empfehlen. Xe benötigt an Zeolon eine lange Desorptionszeit trotz erhöhter Temperatur von $\vartheta = + 150^{\circ}\text{C}$.

Beide Kriterien führen dazu, im folgenden nur noch die Aktivkohle und das 5 Å-Molekularsieb für die adsorptive Xe-Abtrennung gegenüberzustellen.

In Tab. 8 sind einzelne Kriterien aufgeführt, die von unterschiedlicher Bedeutung sind. Die Selektivität bezieht sich auf eine mögliche einfache Xe-Gewinnung. Sie erscheint in beiden Adsorbentien gut möglich, wobei das 5 Å-Molekularsieb durch die niedrige Xe-Desorptionstemperatur und die gute Trennung von den Verunreinigungen CO_2 und N_2O zu bevorzugen ist.

Einzelkriterium	Aktivkohle	5 Å-Molekularsieb
Brennbarkeit	brennbar	nicht brennbar
Adsorptionskapazität	hoch	hoch
Selektivität	gut	gut
max. Temperatur für Xe-Desorption	$\vartheta = + 120^{\circ}\text{C}$	$\vartheta = + 60^{\circ}\text{C}$
Entsorgung von C-14 (CO_2) möglich	ja, CO_2 mit N_2O vor Xe	ja, CO_2 mit N_2O am Ende
Partikelform	feinkörnig, Volumenausfüllung	grobkörnig, kleiner Druckverlust, kaum Feinanteil
Stoffaustausch	gut	sehr gut
Ozonproblem	unbedeutender Aktivkohleverlust anzunehmen	katalytischer Zerfall in O_2
H_2O -Rückhaltung	hydrophobes Verhalten	hydrophiles Verhalten

Tab. 8: Vergleichstabelle der Adsorbentien Aktivkohle und 5 Å-Molekularsieb zur Xe-Vorabtrennung

Weiterhin sind im 5 Å-Molekularsieb der Stoffaustausch, die Unbrennbarkeit und das Ozon-Verhalten als Vorteile zu betrachten.

Aus der vergleichenden Betrachtung über die Kr- und Xe-Abtrennung sind zwei alternative Laboranlagen denkbar. Die eine entspricht der untersuchten Aktivkohle-Kombination. Die andere wird aus 5 Å-Molekularsieb und Aktivkohle gebildet.

4.2.2 Xe-Vorabtrennungsanlage

Die Laboranlage für eine Xe-Vorabtrennung wird in Abb. 28 vorgestellt. Sie ist so aufgebaut, daß folgende Kriterien erfüllt werden.

1. Alle Verunreinigungen können im Prozeßgas vorliegen.
2. Die Kr-Produktreinheit soll über 90 % betragen.
3. Die Xe-Gewinnung soll möglich sein.
4. Das Prozeßgas soll in zweistündiger Beladung gereinigt werden.
5. Als Spülgas stehen Helium und gereinigte Luft zur Verfügung.

Die Beladung erfolgt also mit verunreinigtem Prozeßgas, hierbei reichern sich Xe, CO₂ und N₂O in der 5 Å-Molekularsiebsäule an. In der nachgeschalteten Aktivkohleeinheit adsorbieren hauptsächlich CH₄ und Kr. Die Arbeitstemperaturen sind wie bisher auf $\vartheta = -130^{\circ}\text{C}$ bzw. $\vartheta = -160^{\circ}\text{C}$ festgelegt.

Nach der Beladung erfolgt die Desorption beider Säulen mit Heliumspülung. Sobald aus der 5 Å-Molekularsiebeeinheit Kr vollständig desorbiert ist, nach ca. 60 min, wird diese Einheit abgetrennt. Die Aktivkohlesäule wird weiter zur N₂-Kr-Trennung mit Helium aus einer zusätzlichen Einspeisung gespült. Die Aktivkohle kann hierbei mit ca. 1,8°C/min in ca. 90 Minuten freigespült werden.

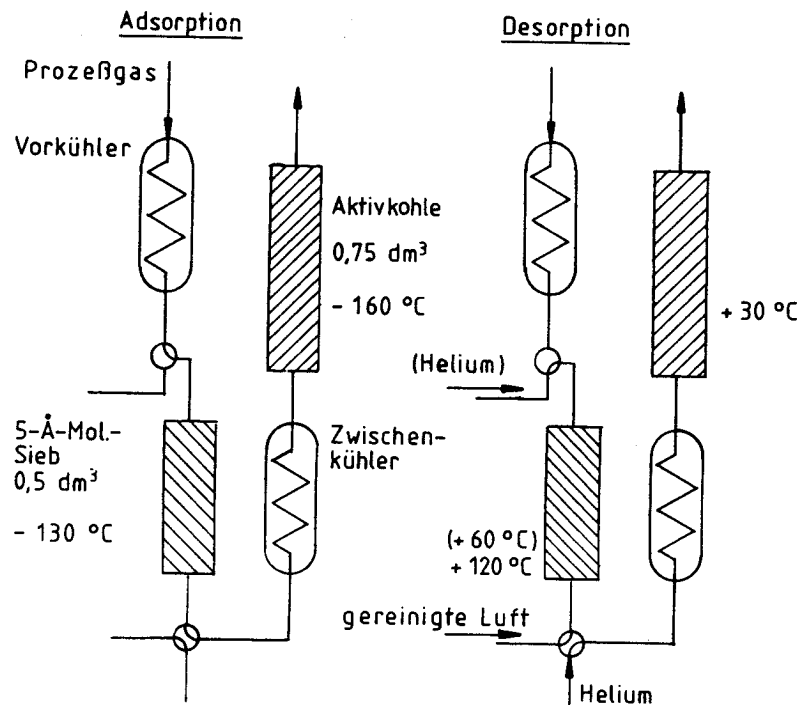


Abb. 28: Fließbild mit einer adsorptiven Xe-Vorabtrennung

Die 5 Å-Molekularsiebsäule muß unabhängig davon regeneriert werden. Hierzu stehen zwei Alternativen zur Wahl.

Ist die Regeneration der 5 Å-Molekularsiebsäule das einzige Ziel, so wird am unteren Ende gereinigte Luft eingespeist, währenddessen der Adsorber bei Anwesenheit von N_2O und CO_2 schnellstens auf $\vartheta = +120^\circ\text{C}$ geheizt wird, ohne N_2O und CO_2 reicht der Temperaturanstieg bis $\vartheta = +60^\circ\text{C}$ aus.

Neben der Regeneration kann auch die Xe-Gewinnung durchgeführt werden, wobei dann nach der Abschaltung der Aktivkohlesäule die Molekularsiebsäule weiter von oben mit Helium gespült wird, bis Xe den Adsorber verlassen hat. Hiernach kann mit gereinigter Luft die Rückspülung zur Desorption von N_2O und CO_2 erfolgen.

In der beschriebenen Anlage ist das Volumen an Aktivkohle, die brennbar ist, um 25 % gegenüber der alten Laboranlage gesenkt.

Eine weitere Sicherheit gegenüber Aktivkohlebrand bietet die Temperaturspanne von Arbeitsbereich ($- 160^{\circ}\text{C}$ bis $+ 30^{\circ}\text{C}$) und der Schwelbrandtemperatur, die bei 250°C liegt, wenn das reine Prozeßgas eingesetzt wird.

5. AUSFRIEREN VON VERUNREINIGUNGEN

Alternative Verfahren zur Xe-Vorabtrennung sind in der Auflöserabgasbehandlung bekannt. Neben der vorgeschlagenen Adsorption an 5 Å-Molekularsieb gibt es die Xe-Adsorption an Silikagel bei 113 K und einem Druck von 3 bar, die bei den Japanern Anwendung findet /16/.

Da Silikagel eine nicht so hohe spezifische Oberfläche wie 5 Å-Molekularsieb (s. Tab. 5) hat und ein druckloser Betrieb angestrebt wird, scheidet diese Variante aus der Betrachtung bzw. Untersuchung aus.

Das Ausfrieren von Xenon, als weitere Xe-Vorabtrennungsalternative, ist als Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit untersucht worden. Dieses Verfahren kann sowohl in den TTR-Prozeß integriert als auch im adsorptiven Kr-Abtrennverfahren mit Aktivkohle eingesetzt werden.

Das Ausfrieren ist eine Methode, die nur die Temperaturabsenkung des zu reinigenden Gases zum Ziel hat. Ein Medium wie Aktivkohle oder Molekularsieb gibt es im Behälter nicht, sie würden ohnehin nur den Ausfrierprozeß stören.

Erste Versuche zum Xe-Ausfrieren lehnten sich an das Ausfrieren von Wasserdampf aus Luft an, das bisher in Rohren durchgeführt wurde /51,52,53/.

Für die Versuche zum Xe-Ausfrieren ist eine Apparatur gebaut worden, die im Anschluß an die theoretischen Hintergründe des Ausfrierens vorgestellt wird. Der Aufbau der Gesamtapparatur erfolgte selbständig im Hinblick auf eine kompakte Anlage.

5.1 Xenon-Desublimation in alten Anlagenkonzepten

Schon 1976 gab es in der KFA-Jülich, ICT, ein Konzept zur Xe-Abtrennung im Auflöserabgas. Die Gaszusammensetzung, inklusive CO_2 -Trägergas, war durch die HTR-Brennelemente (HTR = Hochtemperaturreaktor) und deren Wiederaufarbeitungstechnologie vorgegeben. Das Xe-Ausfrieren wurde vor der Kr-Destillation, dem Hauptabtrennschritt, angewandt. Im ausgefrorenen Xe befand sich aber noch ca. 0,5 Vol.% Kr, so daß Xe auch zur Entsorgung in Flaschen gefüllt oder eine weitere aufwendige Destillation zur Kr-Nachreinigung ins Auge gefaßt werden mußte /54/.

Im Jahre 1980 wurden Versuche zum Xe-Ausfrieren mit einer der LWR-Brennelemententechnologie entsprechenden Gaszusammensetzung durchgeführt. Die eingesetzte Kühlfalle wurde bei einem Durchsatz von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ (NPT) betrieben und hatte die Abmessungen, 60 mm Durchmesser und 600 mm Länge. Das Ausfrieren erfolgte in einem mit radialen Kupferblechen versehenen Ringspalt. Die LN_2 -Kühlung wurde in der Achse zugespeist. Die gemessenen Gaszusammensetzungen im ausgefrorenen Xe wurden bei 80 K mit 0,5 Vol.% Kr und 0,2 Vol.% N_2 angegeben /55/.

Das Konzept hat sich aufgrund der Kr-Verunreinigung und des verfahrenstechnisch ungünstigen Betriebsverhaltens als nicht sinnvoll erwiesen. Alle 10 - 20 Minuten setzte sich die Falle durch Blockaden zu, die zum Xe-Austrag führten. Kühlung und Temperaturmessung waren nicht befriedigend. Aufbauend auf diesen Erfahrungen wurde eine neue Ausfrierapparatur entwickelt, sie diente zur Durchführung der im folgenden beschriebenen Versuche.

5.2 Theorie des Ausfrierens

5.2.1 Ausfrieren bei erzwungener turbulenter Rohrströmung

In einem strömenden Gasgemisch kann nur dann eine Gaskomponente ausfrieren, wenn ihr Partialdruck P_i über dem Sublimationsdampfdruck P_D liegt. Die Differenz beider Drücke ($\Delta P = P_i - P_D$)

bewirkt eine Übersättigung der Komponente, so daß sie solange ausfriert, bis der örtliche Sublimationsdruck an den Kristallflächen erreicht und die Übersättigung abgebaut ist.

Die Gesetze des Ausfrierens in gekühlten Rohren sind von A. Hausen /56/ theoretisch eingehend untersucht worden. Seine Ergebnisse werden größtenteils durch Experimente bestätigt /51,52,53,57/.

Nach Hausen verlassen Dämpfe die Rohrstrecke im allgemeinen nicht gesättigt. Es stellt sich in der Gasströmung ein Temperatur- und ein Konzentrationsprofil ein, die zumeist unterschiedliche Formen haben. Die an der Wand befindliche feste Schicht ist in jedem Augenblick gesättigt. Ob der Dampf die Rohrstrecke übersättigt, gesättigt oder untersättigt verläßt, hängt vom Verhältnis der Wärme- und Stofftransportgeschwindigkeit aus dem Gasinneren zur Rohrwand hin ab. Dieses Verhältnis ist bei laminarer und turbulenter Strömung zumeist verschieden.

Bei laminarer Strömung liegt ein rein molekularer Wärme- und Stofftransport vor, die durch die Temperaturleitzahl a bzw. Diffusionszahl D des Gasgemisches maßgeblich bestimmt sind.

Dagegen werden bei reiner Turbulenz beide Transportarten durch eine molekulare Mischbewegung (Turbulenzballen) bewirkt, die gleichzeitig, d. h. mit gleicher Geschwindigkeit, Wärme und Stoff transportieren.

Zahlenmäßig ist dieses Geschwindigkeitsverhältnis durch den sogenannten Lewisschen Koeffizienten ϵ bestimmt, für den bei laminarer Strömung in erster Näherung

$$\epsilon = \frac{a}{D}$$

gilt. Mit zunehmender Turbulenz strebt er immer mehr dem Wert 1 zu.

Aus den Ansätzen für den Wärme- und den Stoffaustausch folgt die für einen Ausfrierprozeß wichtige Beziehung

$$c_0 - c_W' = \epsilon (c_0' - c_W')$$

(c' = Sättigungskonzentration),

die besagt, daß der Unterschied zwischen den Dampf-Konzentrationen c_0 in der Rohrmitte und c_W' an der Wand stets ϵ so groß wie der Unterschied des im gesamten Rohrquerschnitt gesättigten Gas-Dampf-Gemisches ist.

Für das System N_2/Xe erhält man nach Hausen /56/

$$\epsilon = 2,17,$$

d. h. daß die Xe-Komponente bei laminarer Strömung die Rohrstrecke übersättigt verläßt und Schnee- oder Nebelbildung im Rohrrinneren auftritt, wenn genügend Kristallisationskeime vorhanden sind. Außerdem bildet sich an der Wand ein lockerer Schneebelag, der schnell den Querschnitt verstopft oder von der Strömung abgerissen und herausgetragen wird. Aus diesem Grunde ist die Xe-Desublimation aus einem N_2/Xe -Gemisch in gekühlten Rohren technisch nicht sinnvoll (s. Kap. 5.1).

5.2.2. Kristallverunreinigungen

Während des Wachstums des Xe-Kristallite auf einer gekühlten Fläche ist mit Verunreinigungen durch die nicht kondensierbaren Gemischpartner zu rechnen /58/. Nachstehend werden die Hauptmechanismen anhand von N_2 und Kr aufgezeigt. Die Ursachen für Verunreinigungen der Xe-Kristallite sind:

- Mischkristallbildung bzw. Bindung an Kristalldefekten
- Adsorption

Xe-Kr-Mischkristallbildung

Alle schweren Edelgase kristallisieren in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur. Da die Gitterkonstanten von Xe und Kr ($a = 0,624$ nm bzw. $0,578$ nm) sich um weniger als 8 % unterscheiden, kann ein Xe-Atom durch Kr substituiert werden, ohne daß es zu starken Gitterverzerrungen kommt /59/.

Nach theoretischen Untersuchungen /50/ löst sich im thermischen Gleichgewicht bei einem vorgegebenen Mengenverhältnis $\text{Xe} : \text{Kr} = 10$ das gesamte Kr-Inventar im Xe-Gitter. Kr-Zwischengitterplätze sind wegen der Größe der Atomdurchmesser (0,405 nm bzw. 0,36 nm) nicht zu erwarten. Die Bindung von Kr an Kristalldefekten ist nur ein Sonderfall der Mischkristallbildung /57,60/.

Wegen der Ausdehnung des N_2 -Moleküls (0,3 bis 0,41 nm) und der hexagonalen N_2 -Gitterstruktur kann eine Xe- N_2 -Mischkristallbindung oder die Besetzung von Zwischengitterplätzen ausgeschlossen werden.

Adsorption

Die Adsorption durch eine Gleichgewichtseinstellung ist in Kap. 3.1 prinzipiell beschrieben worden. An dieser Stelle soll dieser Vorgang am Beispiel des Xe/Kr Stoffpaares dargelegt werden.

Die Kr-Adsorption an einer festen Xe-Schicht erfolgt durch die schwachen van der Waals-Wechselwirkung und bei einem wie in Abb. 29 dargestellten Potentialverlauf.

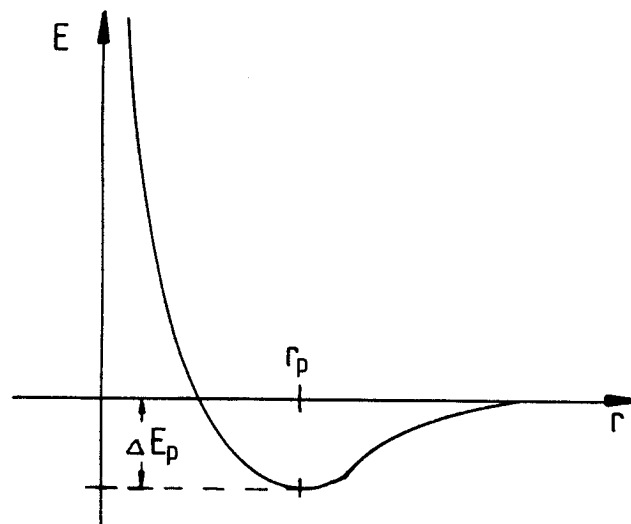


Abb. 29: Verlauf des van der Waals-Potentials als Funktion des Abstandes zweier Teilchen ΔE_p = Bindungs- oder Adsorptionsenergie (E_{Ad}) im Gleichgewichtsabstand r_p

Der Kurvenverlauf nach Abb. 29 wird durch die Gleichung

$$E(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\vartheta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\vartheta}{r} \right)^6 \right]$$

beschrieben (ϵ, ϑ = Konstanten). Für das Stoffpaar Xe/Kr sind die Werte ϵ, ϑ bekannt /61/. Damit erhält man aus der Extremwertbestimmung der Funktion $E(r)$ den Gleichgewichtsabstand $v_p = 0,434$ nm mit einer Bindungsenergie von

$$E_{Ad} = - 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ eV } (-2,36 \cdot 10^{-21} \text{ J}).$$

Die Adsorptionsrate wird wesentlich durch den Boltzmannfaktor

$$e^{-\frac{E_{Ad}}{kT}}$$

bestimmt; sie steigt daher mit fallender Temperatur.

Teilchen mit einer kinetischen Energie, $E_{kin} \geq E_{Ad}$ ($= E_{Des}$) können wieder in den Gasraum desorbieren. Von n Teilchen erfüllt der Bruchteil

$$dn = n \cdot e^{-\frac{E_{Des}}{k \cdot T}}$$

diese Bindung. Die Desorptionsrate nimmt also mit steigender Temperatur zu /21/.

5.3 Anlagenkonzeption

5.3.1 Xenon-Ausfrierfalle

Eine Xe-Ausfrierapparatur in einer Wiederaufarbeitungsanlage muß einen Langzeitbetrieb ohne Betriebsstörungen durch Verstopfung ermöglichen. Außerdem muß die vollständige Xe-Rückhaltung bis auf die Sättigungskonzentration an der Kaltfläche gewährleistet sein.

Das aus diesen Forderungen abgeleitete Grundkonzept der neuen Ausfrierfalle beinhaltet:

- die Anordnung einer großen Kaltfläche in weiträumigen Kühlkanälen, in denen sich das Gasgemisch bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten auf die Wandtemperatur abkühlen kann,
- die gleichmäßige Verteilung der Reifschicht auf der Kaltfläche und
- wirksame Vorrichtungen zur Rückhaltung von Schnee- oder Schwebeteilchen.

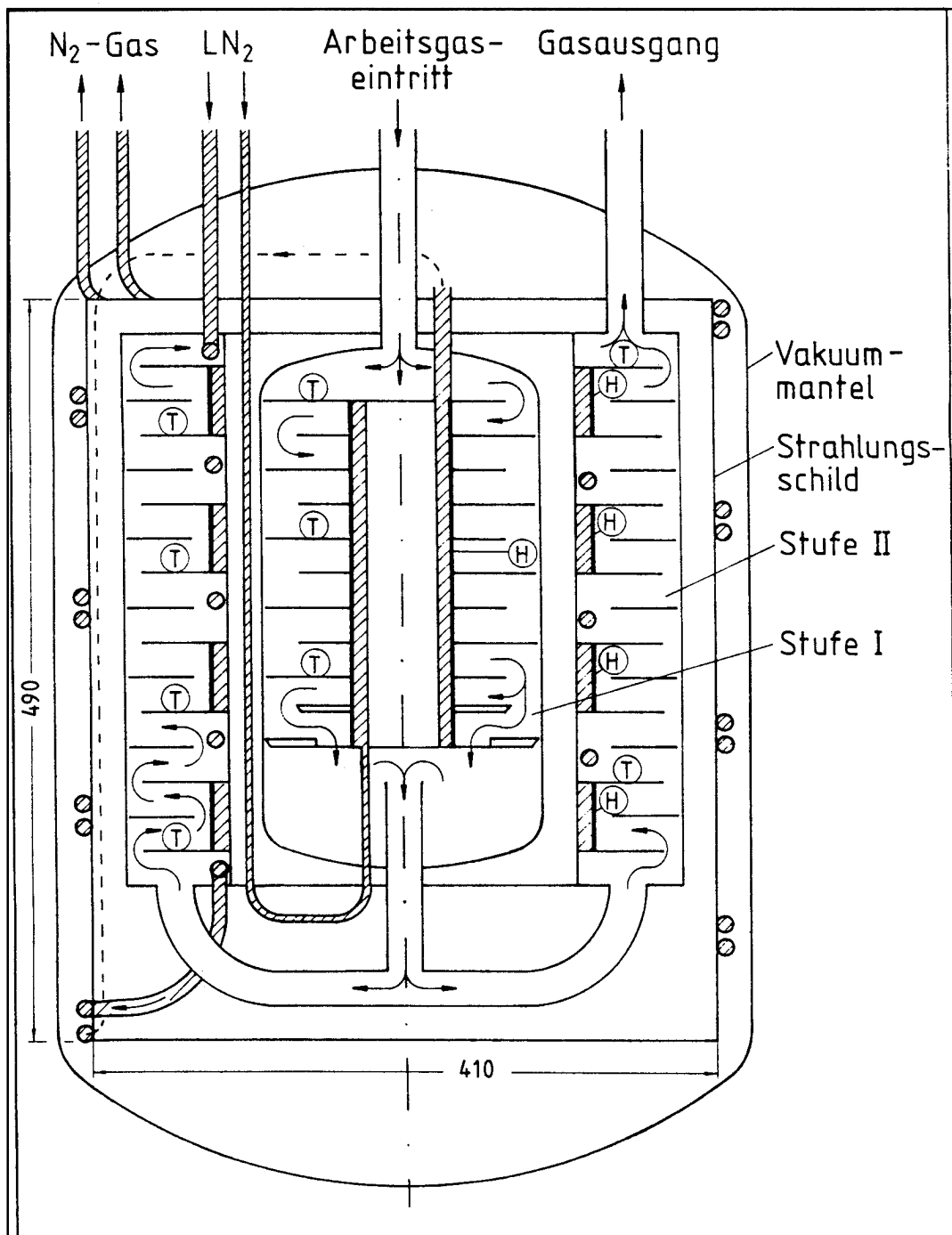


Abb. 30: Schematische Darstellung der Xe-Ausfrierfalle

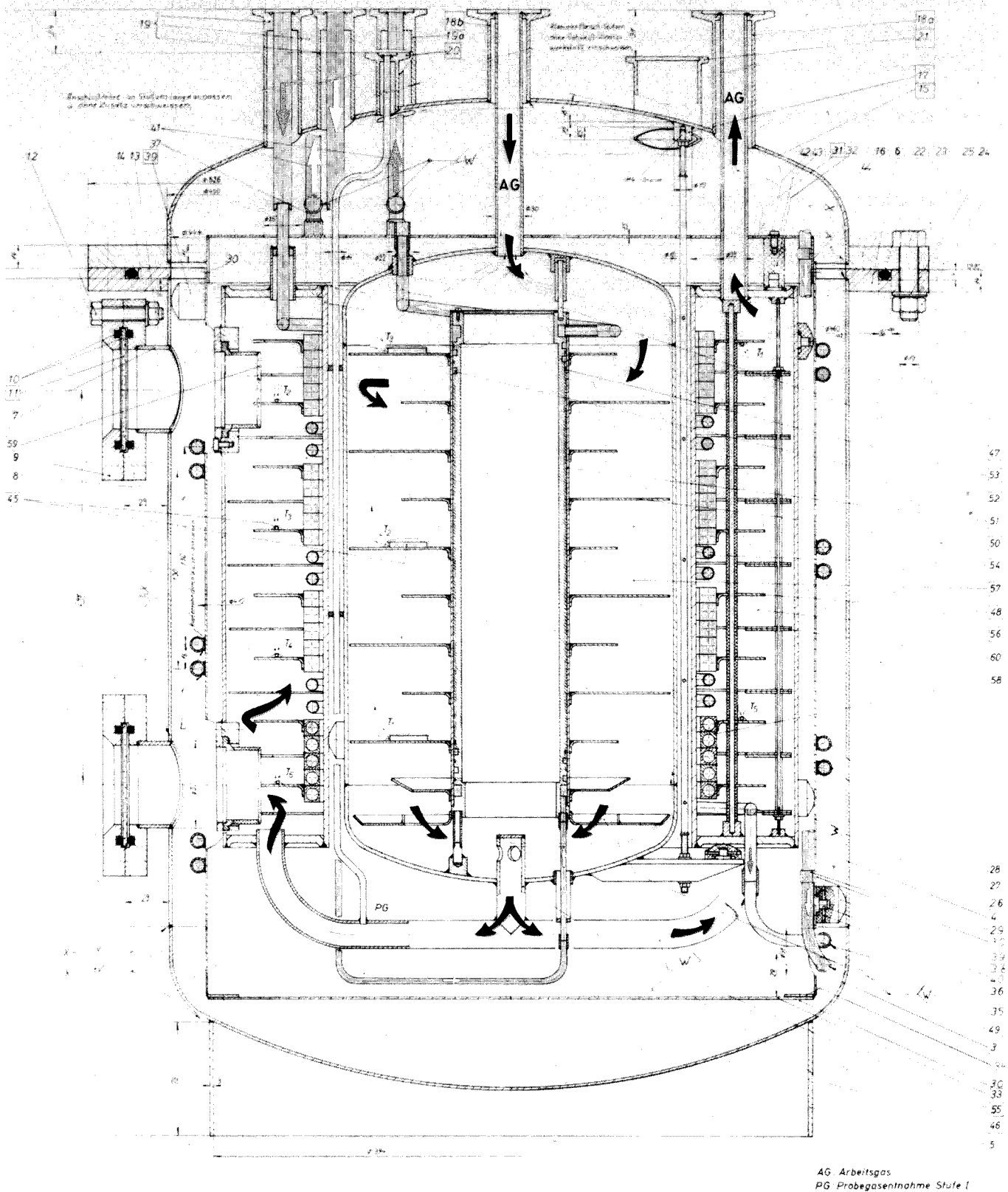


Abb. 31: Ausschnitt aus der Konstruktionszeichnung der Xe-Ausfrierfalle
Verlauf des AG's (rote Pfeile), des Kühlmittels
(Stufe I: gelb, Stufe II: grün)

Die konstruktive Realisierung dieses Konzeptes ist in Abb. 30 schematisch und in Abb. 31 in Detail dargestellt. Die Xe-Ausfrierfalle beruht auf dem Prinzip des Verdampferkryostaten. Sie ist für Gasdurchsätze von maximal $10 \text{ m}^3/\text{h}$ (NPT), Drücke bis zu 8 bar und LN_2 -Gegenstromkühlung ausgelegt.

Der maximale Prozeßdurchsatz bezieht sich auf eine Gaseintritts-temperatur von 120 K ($\vartheta = -153^\circ\text{C}$).

Der Verlauf des Gasgemisches bzw. Arbeitsgases (AG) ist durch Pfeile gekennzeichnet. Das vom Prozeßgas durchströmte Volumen der Ausfrierfalle beträgt 35 dm^3 .

Als LN_2 -Verdampfer dienen zwei hintereinander geschaltete und konzentrisch angeordnete Ausfrierstufen, die unabhängig voneinander mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

Die innere Stufe I besteht aus zwei aufeinandergeschrumpften Cu-Zylindern. In der Oberfläche des inneren Zylinders befinden sich zwei Spiralnuten, von denen eine als Leitungskanal für das Kältemittel dient. In der anderen Spirale ist ein Mantelheizleiter (H) für die Temperatureinstellung und -regelung eingelötet.

Während des Ausfrierprozesses dient der obere Teil von Stufe I als Vorkühler.

Die ringförmige Stufe II ist aus vier Kühlsegmenten aufgebaut, die aus aufeinander gelöteten Cu-Quadratrohren bestehen und durch schlecht wärmeleitende VA-Rohre (Wärmebrücken) verbunden sind. Auf den Außenflächen der Segmente befinden sich vier separat aufgelötete Mantelheizleiter (H).

An beide Verdampferstufen sind senkrecht zur allgemeinen Gasströmung Kupferbleche mit einer Gesamtfläche von $1,3 \text{ m}^2$ befestigt. Diese Kupferbleche werden im folgenden Kaltflächen genannt. Die Bleche sind in Stufe I als Ring mit abgeschnittenem Kreissegment gestaltet und fortlaufend um 180° gegeneinander verdreht. Die beiden letzten Bleche sind als Auffangschalen für abgerissene Reifkristalle ausgearbeitet.

Zwischen je zwei ringförmigen Kaltflächen von Stufe II ist wiederum ein ringförmiges Cu-Blech geschoben, das nicht direkt gekühlt wird.

Die Blechanordnung bewirkt eine fortlaufende Gaswegumlenkung und Durchmischung. Sowohl der angestrebte Temperatúrausgleich im Kühlkanal als auch der Stoff-/Wärmetransport zu den Kaltflächen wird dadurch begünstigt.

Die Einteilung von Stufe II in Kühlsegmente mit getrennten Heizleitern erlaubt die Erzeugung eines gewünschten Temperaturprofils durch Regelung des Kühlmittelabgases und/oder der elektrischen Heizungen.

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Xe-Sättigungskonzentration kann eine möglichst gleichmäßige Belegung der Cu-Bleche mit festem Xe erfolgen.

Zur Temperaturmessung sind die Kaltflächen mit Pt-100-Temperaturfühlern (T) bestückt. Die LN_2 -Gegenstromkühlung bewirkt, daß die kältesten Zonen jeweils am Gasausgang der beiden Stufen liegen.

Die elektrischen Zuleitungen für die Temperaturfühler und Heizleiter führen über Gaseintritts- bzw. Austrittsflansche nach außen.

Die beiden Ausfrierstufen sind von einem "Strahlungsschild" umgeben, das aus einem Cu-Mantel mit aufgelöteten Cu-Rohren besteht, die vom kalten Kühlmittelabgas durchströmt werden. Diese Führung reduziert die Kälteverluste durch Strahlung zwischen Außenwand der Stufe II und Vakuummantel.

In die äußere Behälterwand von Stufe II sind in Höhe der obersten und untersten Kühlsegmente zwei Schaugläser eingelassen, die in Abb. 31 eingezeichnet sind. Durch Bohrungen im Strahlungsschild und Sichtfenster im Vakuummantel kann das Xe-Ausfrieren in Stufe II beobachtet werden (s. Abb. 33).

5.3.2-----Versuchsaufbau

In Abb. 32 ist der Gesamtaufbau der Versuchseinrichtung und der Versuchsablauf in einem vereinfachten Fließschema festgehalten.

Es sind vier Teilbereiche zu betrachten:

- Gasversorgung
- Xenon-Ausfrierfalle (in Kap. 5.3.1 beschrieben)
- Versorgungseinrichtungen
- Probenentnahme/Gasanalytik

Abb. 33 zeigt den Laboraufbau der verwendeten Apparatur.

Als Arbeitsgas standen Prüfgasgemische in 50 dm³ Druckgasflaschen zur Verfügung. Der Arbeitsgasstrom, dessen Richtung durch Pfeile gekennzeichnet ist, wird mit einem kalibrierten Schwebekörperdurchflußmesser mit vorgeschaltetem Regulierventil eingestellt. Der Wärmetauscher in der Gasversorgungsleitung soll die durch den Joule-Thomson-Effekt am Druckminderer entstandene Abkühlung ausgleichen, um konstante Gastemperaturen im Durchflußmesser zu erreichen. Die Zuleitung wird nach dem Trägergaswechsel und für eine Gasumlaufmischung evakuiert.

Die Verdampfer der beiden Ausfrierstufen werden aus einem LN₂-Kryobehälter (300 dm³) über kuppelbare Vakuummantelheber versorgt. Das Kältemittel wird jeweils von einer Membranpumpe angesaugt und durchströmt die Verdampfer.

Hinter den Ausfrierstufen sind Rohrschlangenwärmetauscher angebracht, die noch eventuell vorhandenes LN₂ verdampfen und das Gas erwärmen, um Vereisungen der nachfolgenden Ventile und Durchflußmeßeinrichtungen zu vermeiden. Die Bypaß-Leitungen mit Rotameter und Dosierventilen dienen nach Erreichen der gewünschten Arbeitstemperatur zur Regelung des Kühlmittelabgasstromes.

Die Ausfrierstufen sind von einem Vakuummantel umschlossen, der mit Hilfe eines Hochvakuumumpstandes auf einen Enddruck $P_e \leq 10^{-5}$ mbar evakuiert wird.

Nach dem Durchströmen der Ausfrierfalle gelangt das Restgas zum Probenentnahmesystem. In der Probenentnahmeleitung befindet sich ein Wärmeaustauscher, in dem das kalte Gas auf Raumtemperatur erwärmt wird. Danach gelangt es in ein Quadrupol-Massenspektrometer, das zur Prozeßüberwachung und Restgasanalyse im ppm-Bereich benutzt wird. Gleichzeitig durchströmt das Restgas einen Probenbehälter ($V = 100 \text{ cm}^3$), der in konstanten Zeitabständen verschlossen wird. Die nachfolgende Analyse des Gasinhaltes wird an einem Gaschromatographen über eine Schnellschließkupplung und ein Probenaufgabesystem vorgenommen. In gleicher Weise kann bereits nach Stufe I über eine Rohrleitung eine Gasprobe entnommen werden.

Während der Phase des Kaltfahrens wird die zuvor evakuierte Ausfrierfalle mit Helium aus der angeschlossenen Druckgasflasche gefüllt, um die Abkühlzeit der Kaltflächen erheblich zu verkürzen. Nach Erreichen der Solltemperatur wird das Helium wieder abgepumpt.

Die Einstellung und Regelung der Temperatur der Kaltflächen erfolgt durch gleichzeitiges Kühlen und Heizen. Die Regelung des Kühlmittelabgasstromes über Dosierventile ermöglicht das Abkühlen unter die Solltemperatur. Die Sollwertangleichung geschieht durch eine Temperaturanhebung mittels des Mantelheizleiter. Die Richttemperatur ist die Temperatur am Ausgang beider Stufen. Der Heizstrom für die Heizleiter wird von einem PID-Regler sowie einem Thyristor mit nachgeschaltetem Stelltransformator gesteuert.

Zur Erzeugung eines bestimmten Temperaturprofiles in der Stufe II werden die anderen Mantelheizleiter auf die gleiche Weise betrieben.

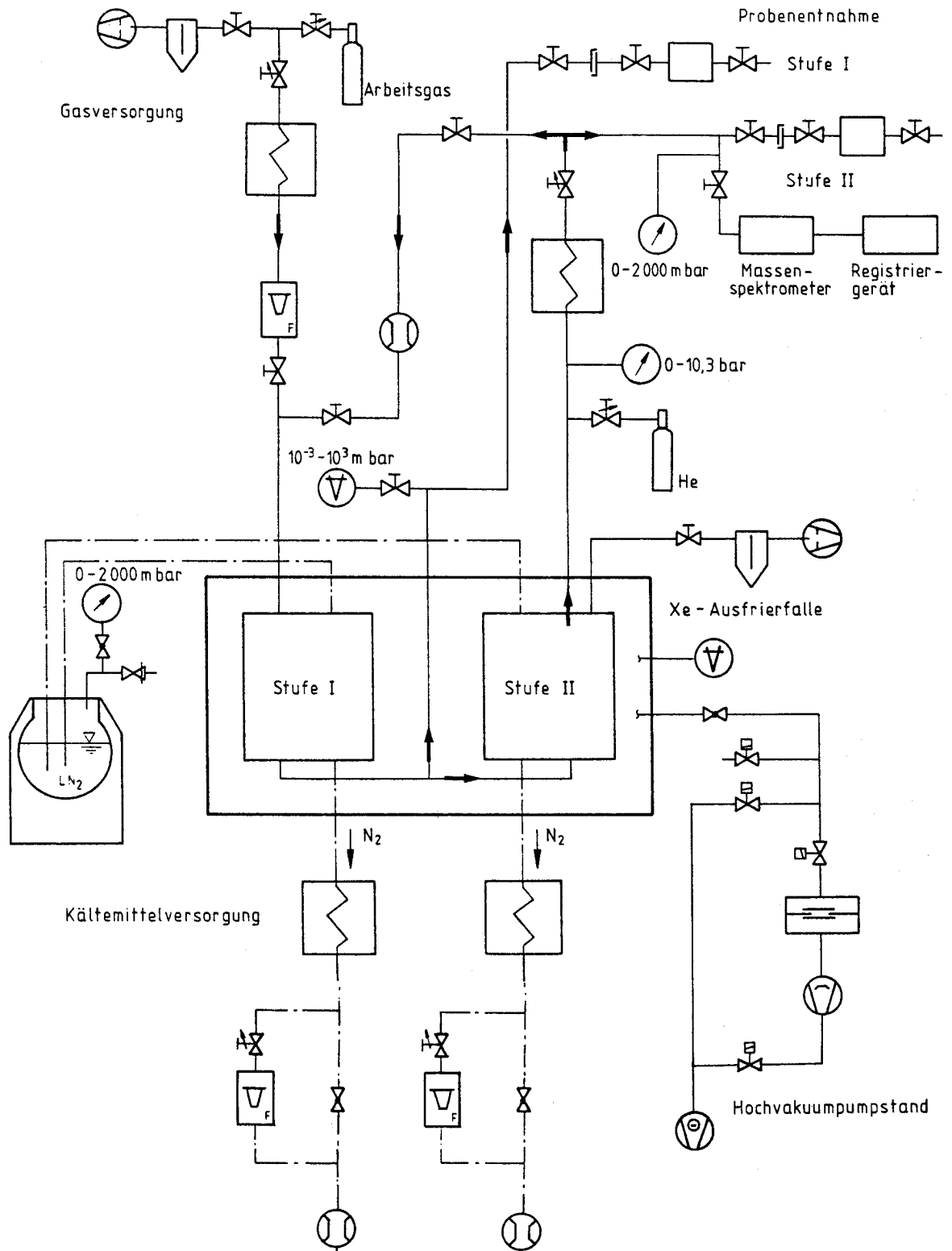


Abb. 32: Schematische Darstellung der Gesamtapparatur

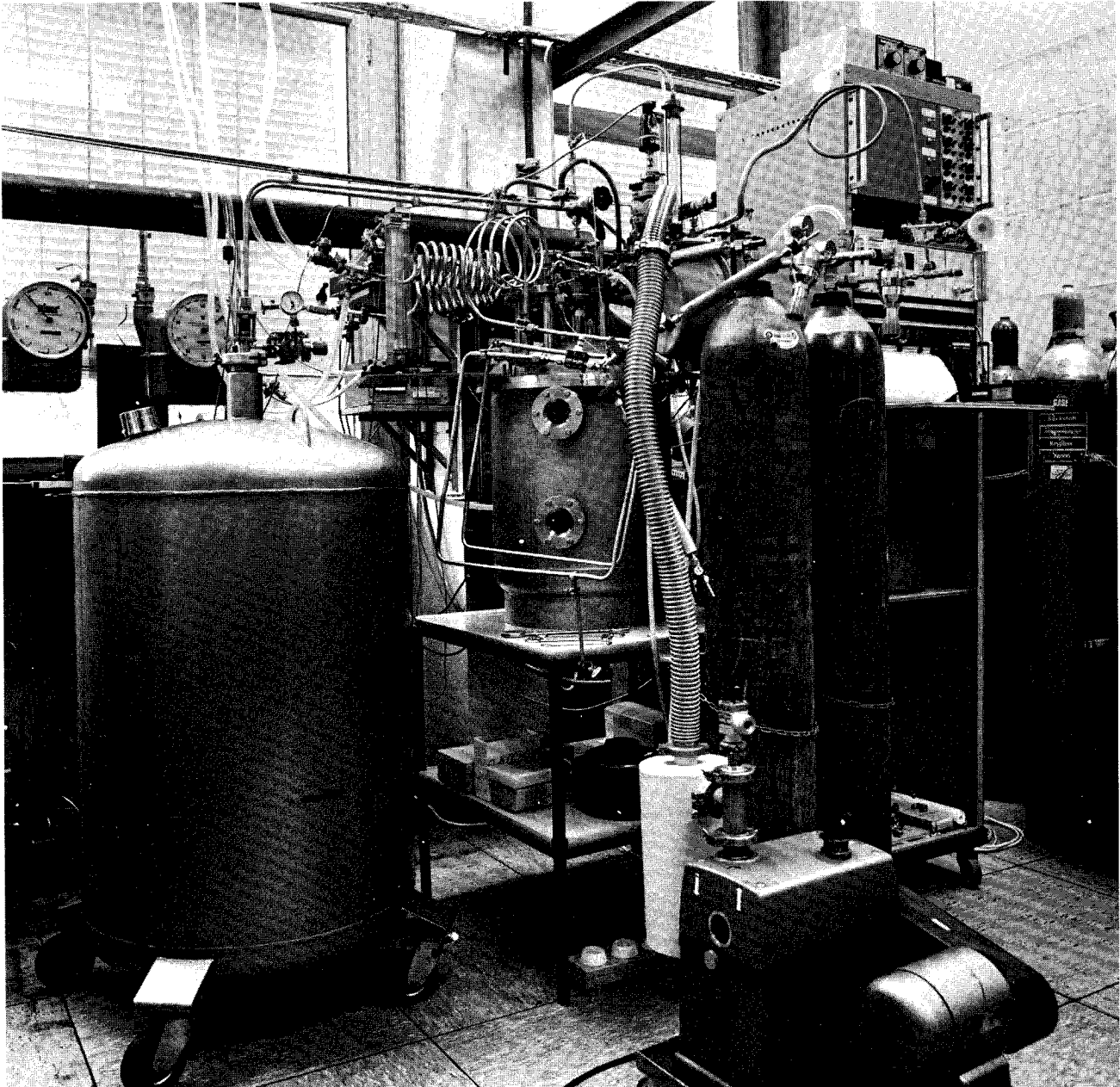


Abb. 33: Foto der Versuchsanlage:
Xe-Ausfrierfalle mit kreisförmigen Sichtfenstern
im Vakuummantel (Mitte), Meß- und Regelelektronik
(rechts) und Kältemittelversorgung (links)

5.3.3 Meßmethoden und Gasanalytik

Temperaturmessung

Die Temperatur der Cu-Ausfrierfläche wird mit Platin-Widerstandsthermometern Pt-100 im Zweileitermeßverfahren ermittelt. Die Meßfühler befinden sich gut wärmeleitend in Kupferrohren, die an den Kaltflächen weichgelötet sind. Eine Konstantstromquelle versorgt die Widerstände mit einem Strom von 100 μA . Die durch die Widerstände bedingte Spannung wird auf einem 12-Punkt-Drucker angezeigt. Zusätzlich wird die Spannung des kältesten Temperaturfühlers T1(II) der Stufe II zur genauen Ablesung mit einem sehr genauen Digitalvoltmeter gemessen. Die Genauigkeit der Meßwerte der insgesamt neun Meßfühler entspricht nach einer Kalibrierung mit LN_2 einer Schwankungsbreite von $\pm 0,2 \text{ K}$ um die Bezugstemperatur von $\vartheta = -195^\circ\text{C}$ (77,33 K) /62/.

Druckmessung

Die Druckmeßanschlüsse befinden sich hinter dem Rotameter in der Gasversorgungsleitung und am Gasaustrittsflansch von Stufe II (s. Abb. 32). Die Anschlußleitungen zu einem Feinmeßmanometer (0 - 10,3 bar, Fa. Wallace & Tiernan) wurden zur Anzeige des gewünschten Druckes mit Absperrventilen versehen. Der Fehler der vom Hersteller kalibrierten Druckanzeige beträgt 0,066 % vom Endwert. Während der Evakuierung der Ausfrierfalle wird der Druck mit einer Thermotron-Vakuummeßröhre und einem Anzeigegerät CM 30 (Fa. Leybold-Heraeus, Meßgenauigkeit: $\pm 1,5 \%$ vom Vollausschlag der linearen Skaleneinteilung) gemessen und zusätzlich mit einem Linienschreiber aufgezeichnet. Die Anzeige am Combitron gilt für N_2 . Für eine Reihe anderer Gase stehen Kalibrierkurven zur Verfügung. Die Meßröhre ist direkt über ein Absperrventil am Probenentnahmeflansch PG (zwischen Stufe I und II) befestigt. Dahinter befindet sich ein Kompressions-Vakuummeter nach Kammerer (Fa. Leybold-Heraeus, Meßbereich bis 10^{-4} mbar) zur genauen gasunabhängigen Druckmessung nach dem Evakuieren.

Gasanalytik

Die Analyse der Restgaszusammensetzung hinter der Ausfrierstrecke wird mit einem Gaschromatographen (GC) und einem Quadrupol-Massenspektrometer (MS) parallel durchgeführt.

Der Gaschromatograph (Modell 409, Fa. Packard Instruments) ist mit einem Wärmeleitdetektor (WLD) ausgerüstet. Der Gasinhalt der Probenbehälter wird in das evakuierte Probenaufgabesystem des GC mit Hilfe des Druckausgleichs überführt und mit einem Helium-Trägergas in die 5 Å-Molekularsiebtrennsäule gespült, die eine Beladetemperatur von $\vartheta = - 33^{\circ}\text{C}$ (240 K) hat.

Die WLD-Signale der scharf getrennten Gaskomponenten werden von einem elektronischen Integrator ausgewertet und aufgezeichnet. Die Xe-Nachweisgrenze des WLD liegt bei etwa 50 ppm (Vol.).

Xe-Anteile unter 100 ppm (Vol.) werden durch die empfindlichere MS-Analyse bestimmt. Das MS-System entspricht dem in Kap. 3.2.3 beschriebenen System. Es ist über eine Kapillare und ein Gaseinlaßsystem an die Abgasleitung der Ausfrierstrecke angeschlossen. Die anfallenden Ionenstromdaten werden von einem Data-Prozessor für acht programmierbare Massen ausgewertet und gleichzeitig über gespeicherte Analogausgänge auf einem Mehrkanaldrucker dargestellt. Somit kann die Restgaszusammensetzung während des Ausfrierprozesses kontinuierlich verfolgt und ihre Abhängigkeit von der Prozeßführung genau untersucht werden.

Beide Analysensysteme werden grundsätzlich vor und nach einem Ausfrierexperiment mit Prüfgasgemischen (Gase mit Analysenzertifikat) kalibriert.

5.3.4-----Versuchsablauf

Der Versuchsablauf unterteilt sich in Abkühlphase, Ausfrierprozeß, Analyse des Restgases und Analyse des Ausgefrorenen. Für die Experimente mit simulierten N_2 -Xe-Kr-Auflöserabgasen werden Prüfgasgemische verwendet, die einen Xe-Anteil von 0,5 bis 2 Vol.% (Xe/Kr-Volumenverhältnis jeweils 10, Rest N_2) haben.

Das Abkühlen der Ausfrierfalle erfolgt nach den oben beschriebenen Verfahren (Kap. 5.3.2) unter Ausnutzung des guten Kälteleitmediums Helium. Die getrennten Kühlkreisläufe ermöglichen ein getrenntes Abkühlen von Stufe I und Stufe II. Im allgemeinen werden beide Stufen kaltgefahren, wobei die kälteste Stelle T1 (I) in Stufe I stets wärmer als die kälteste Stelle in Stufe II (T1 (II)) angestrebt wird.

Der anschließende Ausfrierprozeß bewirkt eine Temperaturanhebung der obersten Teile von Stufe I, die dann als Vorkühler arbeitet. Der Gasdurchsatz wird zwischen 1 und 4 m³/h (NPT) variiert. Da eine Durchsatzabhängigkeit des Xe-Ausfrierens nicht festgestellt werden konnte, wird überwiegend mit 1 m³/h gefahren. Die resultierenden Arbeitsdrücke liegen zwischen 1,06 und 1,3 bar. Die Versuchsdauer wird in allen Fällen auf 1 h begrenzt, weil dann das Temperaturprofil in der Ausfrierfalle eingependelt ist und längere Ausfrierzeiten keine anderen Restgaskonzentrationen ergeben.

Während des Ausfrierprozesses wird das abströmende Gas mit dem MS kontinuierlich gemessen. Zusätzlich wird alle 10 Min. eine Probe im Probenbehälter eingeschlossen und anschließend im GC analysiert.

Nach Beendigung des Ausfrierprozesses wird das in der Ausfrierfalle verbleibende Restgas durch Evakuieren auf Enddrücke von 5 bis 10⁻² mbar entfernt.

Die Art des Evakuierens wird in Abhängigkeit vom Enddruck, der Pumpzeit und der Ansaugquerschnitte variiert. Nach dem Evakuieren wird die Ausfrierfalle mit He-Gas bis zu einem Druck von 1 bar aufgefüllt, um das Eindringen von Luft während des Erwärmens der Falle zu vermeiden. Die günstigsten Versuchsbedingungen für die Analyse des Ausgefrorenen liegen bei Raumtemperatur, da die Analyse der erwärmten Xe-Masse in der Gasphase gezogen wird. Der Inhalt der Falle wird zur Erzeugung eines homogenen He-Xe-Gasgemisches 1 Stunde mit einer Membranpumpe bei ca. 3 bar umgewälzt. Anschließend erfolgt die GC-Analyse des Gemisches.

5.4 Ergebnisse und Diskussion der Ausfrierversuche

5.4.1 Xenon-Desublimation

Die Meßwerte des Xe-Restgehaltes im Abgas der Ausfrierfalle sind in Abb. 34 aufgetragen. Sie werden mit dem GC ermittelt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Variation der wichtigsten Parameter, wie die Xe-Eingangskonzentration, der Gasdurchsatz und der Betriebsdruck im Rahmen der Fehlergrenzen der Basisversuche (1 Vol.% Xe, 1 m³/h, 1 bar) keinen Einfluß auf die Restgaskonzentration haben. Es ist daher keine besondere Kennzeichnung eingetragen.

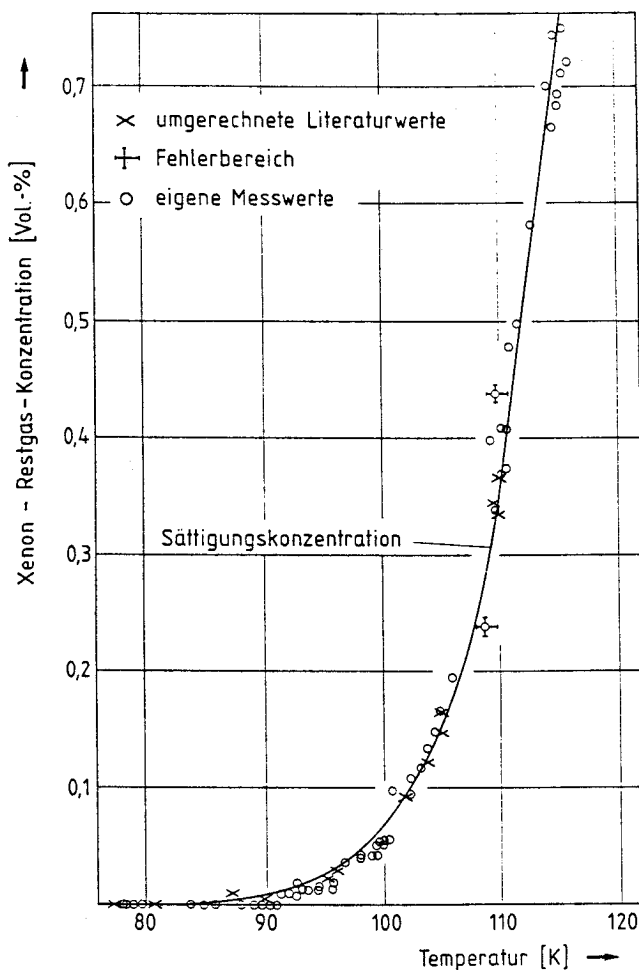


Abb. 34: Xe-Restgaskonzentration im Abgas als Funktion der tiefsten Temperatur am Gasausgang der Ausfrierfalle

Die Meßpunkte folgen genau dem Verlauf der Xe-Sättigungskonzentration, die aus den Xe-Sublimationsdrücken und dem Totaldruck ($P_{\text{Ges}} = 1,06$ bar) nach idealen Gasgesetzen errechnet werden ($c_i' = P_0/P_{\text{Ges}}$) /63,64/. Zwischen 78 und 95 K liegen die Xe-Restgaskonzentrationen überwiegend unterhalb der analytischen Nachweisgrenze des GC von 50 ppm (Vol.). Die in Abb. 34 und 35 aufgetragenen Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, daß die tatsächlich ausgefrorene Xe-Menge durch den Unterschied zwischen Partial- und Dampfdruck definiert ist. Je nach Xe-Eingangskonzentration und tiefsten Arbeitstemperatur betragen die Ausfrierraten ($\hat{=} (c_e - c_i) \cdot 100$) 25 bis über 99 %. Bei einer Temperatur von 78 K können Xe-Mengen bis zu 99,9 % der Eingangsmenge ausgefroren werden /65/.

Die Restgaskonzentration von unter 0,15 Vol.% Xe sind in Abb. 35 zusätzlich aufgetragen, in der die GC-Analysen und die MS-Analysen zu vergleichbaren Ergebnissen kommen. Die bei 78 K gemessene Restgaskonzentration beträgt ca. 15 ± 5 ppm (Vol.) Xe. Neben der guten Übereinstimmung beider Analysemethoden zeigt die kontinuierliche MS-Messung, daß die Temperaturschwankung einen starken Einfluß auf die Xe-Restgaskonzentration hat. Dieser Effekt tritt besonders im steilen Teil der Sättigungskonzentrationskurve ab 95 K auf /66/.

Die gut mit der Sättigungskonzentration übereinstimmenden Ergebnisse zeigen, daß bei den herrschenden Strömungsverhältnissen mit einer Gesamtverweilzeit von 125 Sekunden bei einem Durchsatz von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ ein guter Stoff- und Wärmeaustausch möglich ist. Die laufende Umlenkung der Gasströmung verhindert die Ausbildung einer hydrodynamischen Grenzschicht. Die geringe Geschwindigkeit mit maximal 12 cm/s wirkt sich positiv auf den Ausfrierprozeß aus. Im Labor kann der Xe-Schnee in einer dünnen Schicht durch die Schaugläser beobachtet werden. Die ausgebildete Reifschicht ist ähnlich der im Glaskolben beobachteten Schicht (s. Abb. 36).

Bei mehreren Versuchen werden nach der Stufe I Proben gezogen. Ihre Analysen passen vollständig in die aufgetragenen Ergebnisse, so daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Verwendung

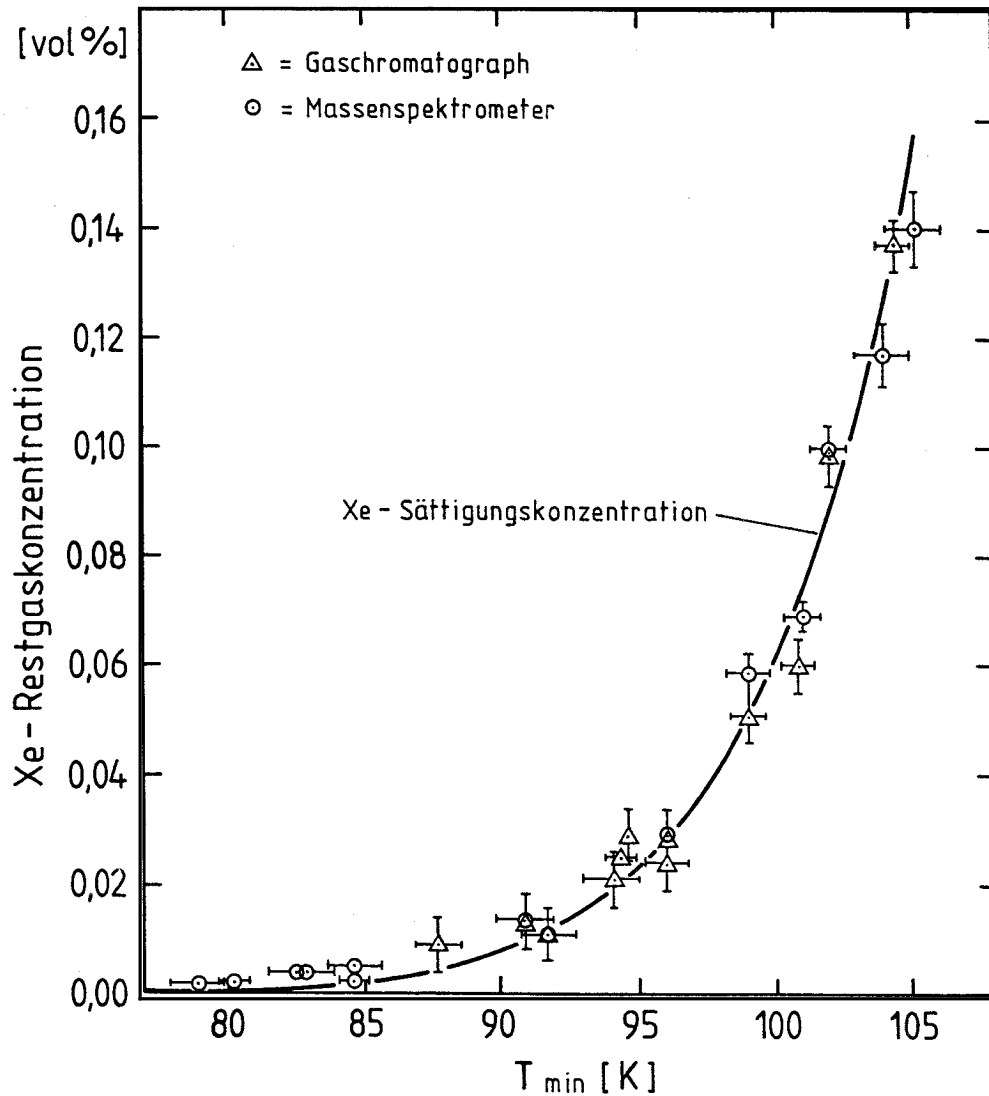


Abb. 35: Xe-Restgaskonzentration als Funktion der tiefsten Temperatur in Stufe II

der untersten Bleche der Stufe I schon ausreicht, um Xe aus dem Gasgemisch auszufrieren. Diese Feststellung ist beeindruckend, da der oberste Teil der Stufe I mit Vorkühlerfunktion schon ausgefrorenes Xe in den Gasstrom durch Erwärmung sublimiert und somit die lokale Xe-Konzentration erhöht.

5.4.2 Krypton-Verunreinigung im festen Xenon

In der Ausfrierfalle wird Kr wegen des Partialdruck- zu Dampfdruckverhältnisses nicht ausgefroren. Ein Versuch zeigt auch, daß Kr aus einer N_2 /Kr-Gasmischung nicht meßbar durch Adsorption an Cu-Bleichen zurückgehalten wird.

Versuche zum Ausfrieren einer Edelgasmischung $Xe/Kr = 10$ bei $\vartheta = -196^\circ C$ (77 K) im Glaskolben verdeutlichen, daß Kr vollständig im Xe-Schnee eingebunden ist (s. Abb. 36). Die Gasphase im Glaskolben wird abgesaugt, hierdurch verringert sich die eingesetzte Kr-Menge nicht, d. h. es findet weniger eine Kr-Adsorption als vielmehr eine Kr-Xe-Mischkristallbildung statt.

Anders verhält sich das Gasgemisch in der Ausfrierfalle. Eine Kr-Konzentrationsabsenkung konnte im Abgasstrom der Ausfrierfalle nicht gemessen werden. Das erwärmte Xe enthält aber Kr in geringen Mengen. Eine Abschätzung ergibt, daß im Durchschnitt weniger als 1 % des Kr (10 ppm) zurückgehalten werden, die nicht mit der Analytik erfaßt werden können.

Die Kr-Verunreinigung im Xe-Schnee kann mehrere Ursachen haben (s. Kap. 5.2.2), die von der absoluten Xe-Menge, der Kr-Konzentration und von der Gasströmung abhängig sein können. In den durchgeführten Versuchen kann aber keine spezifische Abhängigkeit festgestellt werden.

In Abb. 37 ist die Kr-Verunreinigung in Abhängigkeit der tiefsten Arbeitstemperatur der Stufe I aufgetragen, da in Stufe I der Hauptanteil des Xe-Schnees gebildet wird (s. Kap. 5.4.1). Die unterschiedlichen Drücke der Evakuierung der Gasphase sind als Symbole eingetragen. Die offenen Rechtecke kennzeichnen einen Druck von ca. 3 mbar. Die Kreise stellen die gemessene Konzentration bei ca. 0,3 mbar dar. Die niedrigsten Drücke (geschlossene Rechtecke) liegen bei einem Enddruck von ca. 0,04 mbar /67/.

Der Kurvenverlauf macht deutlich, daß sich bei Temperaturen über 95 K ein Gleichgewichtszustand am Xe-Schnee einstellt. Der Zustand ist auf eine Mischkristallbildung zurückzuführen. Die

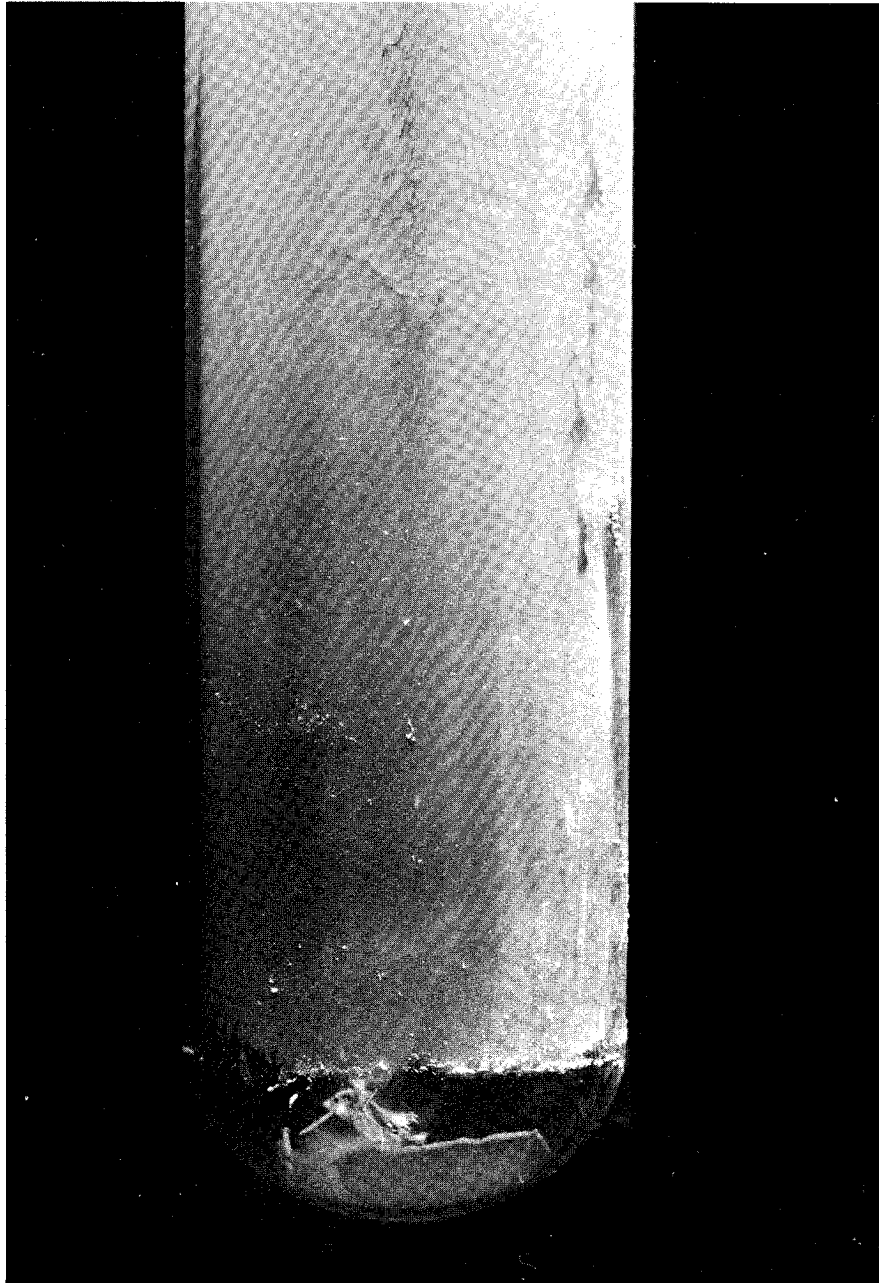


Abb. 36: Ausfrierung von Xenon im Glaskolben (photographiert in der Auftauphase)

Sehr dünne Xe-Schicht, Xe-Menge entspricht der auf $1,3 \text{ m}^2$ ausfrierenden Masse in der Ausfrierfalle

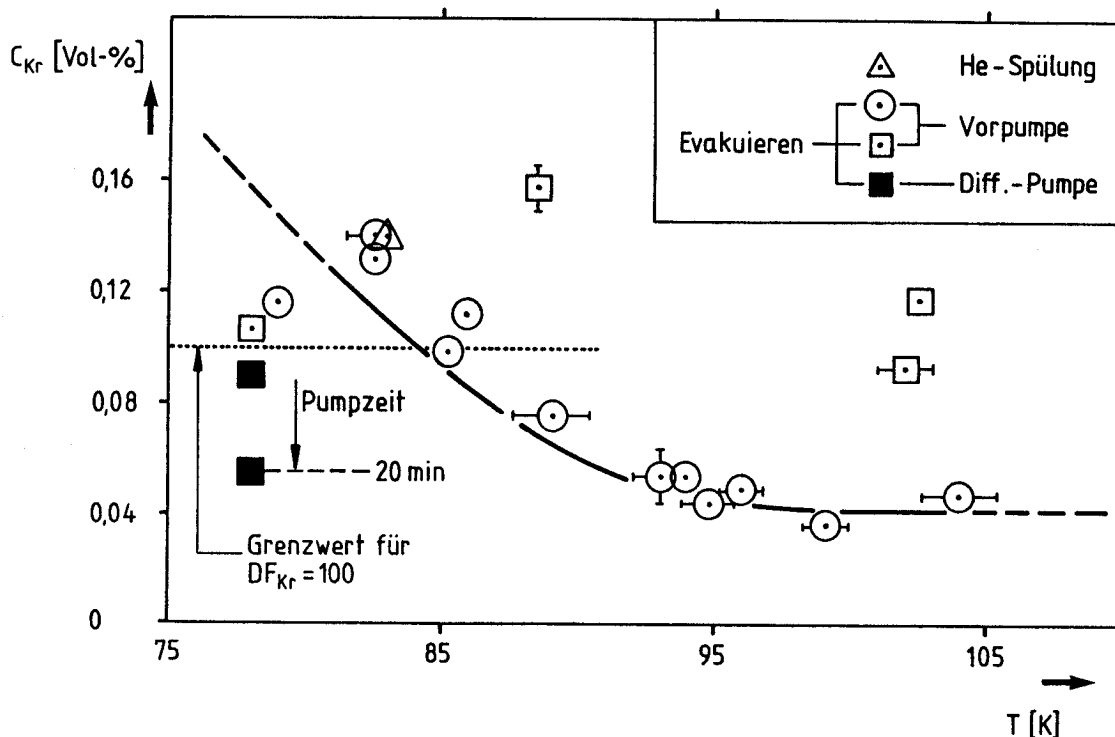


Abb. 37: Kr-Verunreinigungen im ausgefrorenen Xenon als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Drücken (s. Text)

Evakuierung bei tieferen Temperaturen beseitigt die verstärkt adsorbierten Kr-Atome, so daß ein verbleibender Rest von 500 ppm (Vol.) Kr im Xe über den gemessenen Temperaturbereich existiert.

Bei tiefen Temperaturen macht sich die Kr-Adsorption besonders bemerkbar, daher wächst auch der Verunreinigungsanteil auf 0,12 Vol.% bei gleichem Enddruck von ca. 0,3 mbar an.

Eine He-Spülung zur Kr-Absenkung ist ebenfalls möglich, ist aber wegen des großen Volumens der Ausfrierfalle von 35 dm³ mit einem relativ großen Spülgasvolumen verbunden, so daß diese Methode verworfen wird.

5.4.3-----Sonstige Verunreinigungen

Das Prozeßgas besteht aus mehreren Gaskomponenten (Kap. 3.3.2). Das Trägergas ist im wesentlichen Stickstoff. Das Ausfrieren bei Temperaturen unter 80 K ist sehr wichtig, denn hierbei werden die höchsten Xe-Ausfrierraten ermittelt. Da diese Temperaturen nahe dem Verflüssigungspunkt des Kältemittels liegen, ist die Gefahr der N_2 -Kondensation sehr groß. Im Versuch ist dieser Zustand mehrmals erreicht worden. Im flüssigen Stickstoff, wenn auch nur in wenigen Tropfen, kann sich dann das gesamte Krypton lösen. Eine N_2 -Verflüssigung ist daher durch die Betriebsführung und Arbeitstemperaturwahl zu vermeiden.

In der leer gesaugten Xe-Ausfrierfalle, gefüllt mit Xe-Schnee, liegt die Gasphase entsprechend dem Enddruck hauptsächlich in Form des Trägergases vor; hierin ist Kr in der eingesetzten Konzentration und Xe mit einem dem Sublimationsdruck entsprechenden Anteil enthalten. Die gemessenen Verunreinigungen von N_2 im erwärmten Xe entsprechen dieser Gasphasenmenge. Eine N_2 -Adsorption oder Mischkristallbildung findet innerhalb der Nachweisgrenze nicht statt.

Der Einsatz von Sauerstoff und Argon als zusätzliche Trägergasmedien ist möglich. Eine O_2 -Verflüssigung kann eher als die N_2 -Verflüssigung auftreten. Sie wirkt sich genauso wie N_2 mit vollständiger Lösung des Kr-Inventars, daher ist sie ebenfalls zu vermeiden.

Das Argon kann bei den möglichen Arbeitstemperaturen weder verflüssigt noch ausgefroren werden, wie das Partialdruck-/Dampfdruckverhältnis zeigt /68/. Eine Mischkristallbildung wird im Glaskolbenversuch ähnlich dem Xe/Kr-Gemisch nicht beobachtet. Die Argondesorption ist so hoch, daß im ausgefrorenen Xe nach einer Evakuierung auf 0,3 mbar Ar nicht nachgewiesen werden kann. Die folgenden Gaskomponenten, CO_2 , N_2O , CH_4 und O_3 , sind in der Anlage nicht eingesetzt worden, da deren Verhalten abschätzbar ist. Sie verunreinigen das Xe noch weiter, so daß eine sowieso nicht mögliche Xe-Gewinnung aufgrund der Kr-Verunreinigung nicht weiter betrachtet wird. Eine Aussage über das Verhalten der Gase ist aber möglich.

CO_2 und N_2O haben einen hohen Partialdruck. Gelangen diese Gase in den Arbeitsbereich der Ausfrierfalle, so werden sie entsprechend dem Dampfdruck (s. Abb. 3) ausfrieren und mit der gesamten eingesetzten Menge das Xe verunreinigen.

CH_4 und O_3 haben sehr niedrige Partialdrücke, die kleiner als die Dampfdrücke bei Arbeitstemperaturen der Ausfrierfalle liegen. Sie frieren nicht aus, sondern werden wie Kr adsorptiv gebunden. Das O_3 kann sich bei höheren Temperaturen sehr gut im Xe lösen /45/.

Obwohl in allen Fällen Xe verunreinigt werden kann, wurde dieser Effekt jedoch nicht weiter untersucht, da die Verunreinigungen bei der kurzen Betriebszeit von 1 - 5 h die Kanäle nicht verstopfen können. Sie werden mit Xe an die Umgebung abgegeben.

5.5 Konzeption der Xe-Vorabtrennung durch Ausfrieren

Aus den Ergebnissen und der verwendeten Versuchsanlage läßt sich das in Abb. 38 dargestellte Konzept entwickeln. Der Durchfluß des Auflöserabgases wird mit $100 \text{ m}^3/\text{h}$ (NPT) angenommen, woraus eine gesamte Kühlfläche von ca. 13 m^2 resultiert, wenn die für $10 \text{ m}^3/\text{h}$ ausgelegte Ausfrierfalle hochgerechnet wird. Die Konzentration des eingesetzten Xe ist 1 bis 0,1 Vol.%. Bei 0,1 Vol.% Xe verlängert sich die Beladungszeit auf das 10fache, bis die Ausfrierfalle als "voll" bezeichnet werden kann. Die Xe-Ausfrierraten sinken von maximal 99,9 % auf ca. 98 %. Im Abgas der Ausfrierfalle befinden sich nahezu das gesamte Kr, das Trägergas und ca. 15 ppm (Vol.) Xe.

Aus der Forderung nach einem kontinuierlichen Betrieb ergibt sich eine zweisträngige Anlage. Vor der Ausfrierfalle befindet sich ein Vorkühler, der das Auflöserabgas mittels Abgas aus der Kr-Abtrenneinheit auf ca. 120 K abkühlt, wobei LN_2 zur Unterstützung einzusetzen ist.

Während in der einen Ausfrierfalle bei ca. 80 K ausgefroren wird, wird die andere Falle zuerst evakuiert und anschließend

auf ca. 160 K erwärmt. Der beim Evakuieren abgezogene Gasstrom wird dem Auflösergas zugeführt. Das Gas aus der Auftauphase kann der Umgebungsluft zugeführt werden.

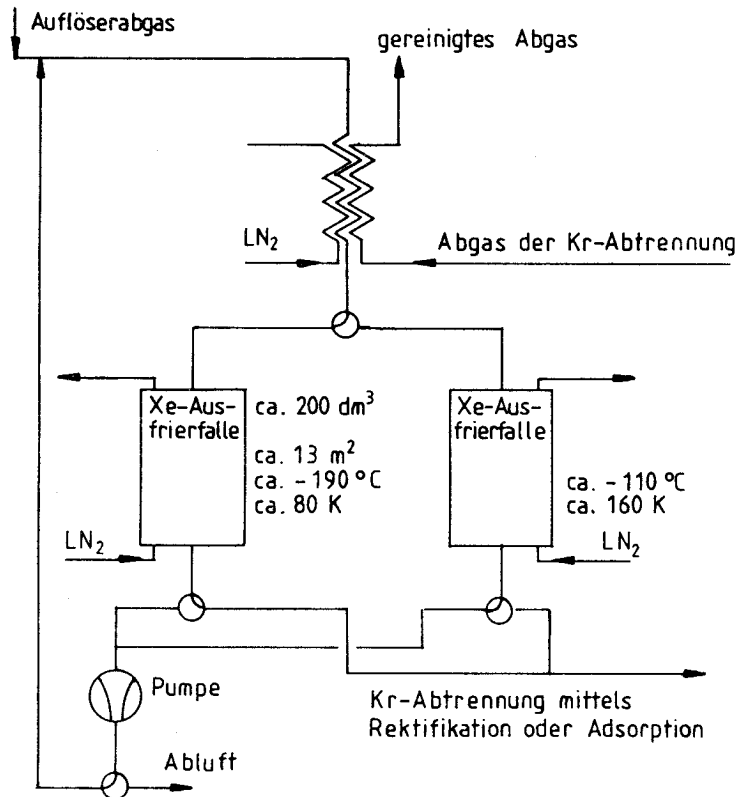


Abb. 38: Fließbild der Xe-Vorabtrennung mittels Ausfrierfallen

Die Kr-Abtrennung kann mit der Adsorption nach dem in Kap. 4 beschriebenen Verfahren erfolgen. In diesem Fall ist die Ausfrierfalle vor der Aktivkohle (bei 113 K) angeordnet. Das Aktivkohlebett ist jeweils 75 l groß. Eine weitere vergleichende Bewertung mit anderen Verfahren erfolgt in Kap. 6.

Die Konzeption mit der TTR zur Kr-Abtrennung ist in Abb. 39 dargestellt /69/.

Hierzu konnte nachgewiesen werden, daß das Abgas aus der Xe-Ausfrierfalle gut in der nachgeschalteten 1. Kolonne verar-

beitet werden kann. Das Verhältnis der Edelgase entspricht mit Xe-Vorabtrennung dem in der Luft von $\text{Xe/Kr} \approx 1/10$.

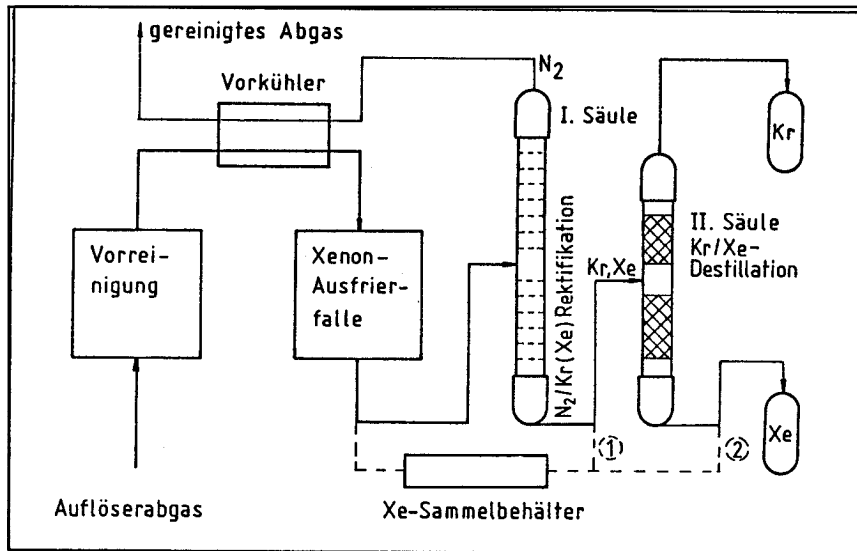


Abb. 39: Fließschema zur Xe-Vorabtrennung im TTR-Prozeß

Wenn man die Ausfrierfalle als Puffer einsetzt, z. B. beim Anfahren der 1. Kolonne, so wird Xe so lange in der Ausfrierfalle gesammelt, bis genügend Kr in der 1. Kolonne zum kontinuierlichen Betrieb vorhanden ist. Anschließend kann Xe dosiert (durch Regelung der tiefsten Ausfrierfallentemperatur) an die Kolonne abgegeben werden, so daß in diesem Konzept nur eine Ausfrierfalle für den kontinuierlichen Betrieb notwendig ist. Versuche mit der vorhandenen Ausfrierfalle durch Füllung mit Xe und anschließender dosierter Xe-Abgabe haben die Machbarkeit dieses Konzeptes bewiesen.

6. VERGLEICH ADSORPTIVER Kr-ABTRENNANLAGEN

6.1 Bewertung der Xe-Vorabtrennung

Für die großtechnische adsorptive Kr-Abtrennung auf adsorptiver Basis werden im folgenden drei Konzepte vorgestellt, denen die Kr-Abtrennung an Aktivkohle gemeinsam ist. Die Basis für den Vergleich der drei Anlagen wird wie folgt gewählt:

1. Luftträgergasbetrieb wird vorausgesetzt.
2. Ein kontinuierlicher Betriebsablauf bei einem Druck von ca. 1 bar oder kleiner wird angenommen, so daß Kr-85 stets innerhalb des Reinigungssystems bleibt, auch wenn ein kleines Leck vorhanden ist.
3. Der Auflöserabgasstrom beträgt $100 \text{ m}^3/\text{h}$ (NPT).
4. Die Gaszusammensetzung entspricht dem Verhältnis $\text{Xe} : \text{Kr} = 10 : 1$ mit 0,2 Vol.% Xe.
5. Konzentrationsschwankungen werden sicher verarbeitet.
6. Xe wird an die Umgebung abgegeben.
7. Die möglichen Verunreinigungen werden nicht vorher abgetrennt. CO_2 und N_2O liegen mit 0,03 Vol.% bzw. 0,1 Vol.% vor. Die CH_4 -Konzentration beträgt max. ca. 5 ppm.
8. Die Kr-Reinheit wird zu größer 90 % gefordert.
9. Der Kr-Dekofaktor muß größer als 100 sein.
10. Das Kr-Inventar soll möglichst klein sein, woraus in einer diskontinuierlich betriebenen Anlage kurze Zykluszeiten zu folgern sind.

Alle adsorptiven Teile der Anlage werden zur Regeneration mit Helium gespült, das in einer He-Rückgewinnung gewonnen und anschließend rückgeführt wird. Das Fließbild (Abb. 40) zeigt schematisch die Gasströme.

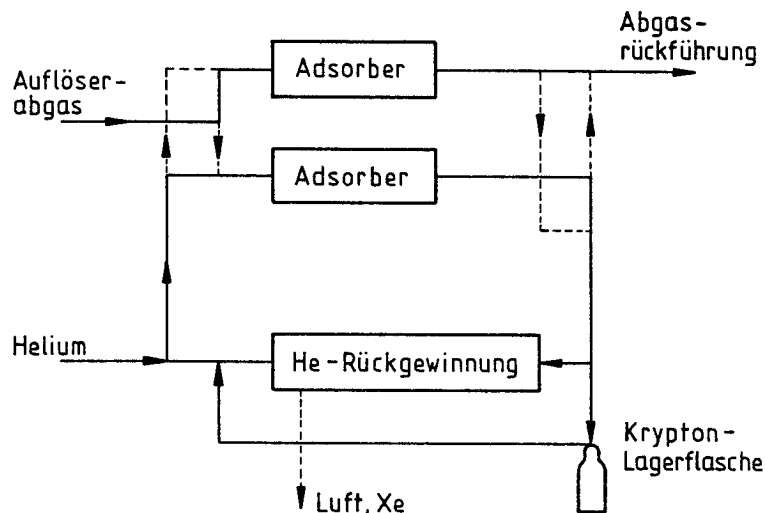


Abb. 40: Fließschema des Spülgasstromes

Während ein Strang der Anlage mit dem Auflöserabgas beschickt wird, erfolgt die Regenerierung der anderen mit Helium. Das Helium, das mit Kr verunreinigt ist, gelangt nur in die Kr-Lagerflasche. Die Luftkomponenten und Xe werden in einer Reinigungsanlage aus dem He abgetrennt, und He wird einer erneuten Regeneration zugeführt. Je geringer der Reinigungsaufwand ist, desto günstiger arbeitet die Gesamtanlage, daher werden im folgenden auch die zu erwartenden He-Durchflüsse angegeben.

Die entwickelten drei Konzepte können alternativ zu den beiden Adsorbern in Abb. 40 betrachtet werden.

Das erste Konzept mit zwei Aktivkohle-Behältern gleicher Größe pro Strang ergibt sich aus der Größenübertragung der Versuche. Da der Ad-/Desorptionsprozeß in einer Zykluszeit von fünf Stunden durchgeführt wird, sind entweder die Aktivkohlebehälter (Konzept s. Abb. 5) länger zu beladen und zu vergrößern, oder eine dreisträngige Anlage einzusetzen. Letzteres wird wegen der hohen Flexibilität der Schaltung vorgeschlagen (Abb. 41).

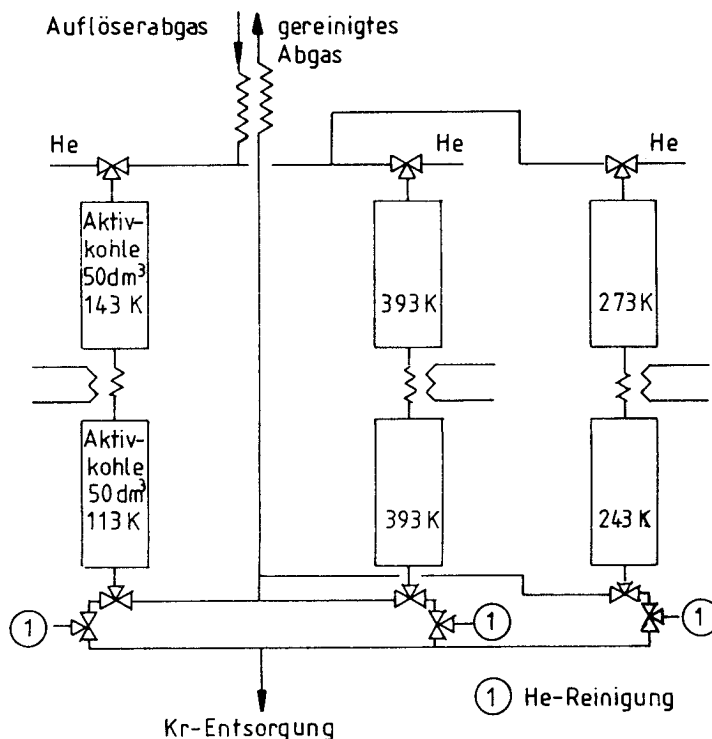


Abb. 41: Kr- und Xe-Abtrennung an Aktivkohle-Adsorbern in drei Strängen

Die Dimensionen der Behälter betragen 60 cm Länge und 36 cm Durchmesser. Die Leerrohrgeschwindigkeit errechnet sich dann zu 33,5 cm/s. Die Spülgasleerrohrgeschwindigkeit ist mit 1,6 cm/s ähnlich wie im Labormaßstab, so daß ein Heliumverbrauch von 4 % des Prozeßgases zur Trennung ausreicht. Die Desorption von Xe und CO₂ erfolgt mit gereinigter Luft, da diese Komponenten an die Umgebung abgeführt werden. Alle weiteren wichtigen Kenndaten sind in Tab. 9 enthalten.

Die zweite Variante mit Xe-Vorabtrennung beinhaltet eine Kombination der Adsorbentien, 5 Å-Molekularsieb und Aktivkohle. Die 5 Å-Molekularsieb-Behälter in der zweisträngigen Anlage (s. Abb. 42) sind jeder zu 75 dm³ dimensioniert, wobei der Durchmesser mit 36 cm zu wählen ist. Hieraus ergibt sich eine Länge von ca. 74 cm. Die 5 Å-Molekularsiebsäule wird in der Desorptionsphase nach

dem Verlassen des Kr mit gereinigter Luft gespült. Die Desorption sowohl der 5 Å-Molekularsiebsäule als auch des Aktivkohlebettes sind in ca. 90 Min. abgeschlossen, so daß die zweisträngige Anlage durchführbar ist. Die 75 dm³ der Aktivkohlebehälter sind aus einer Übertragung der Laborergebnisse in Kap. 4. entstanden. Der He-Verbrauch ist etwas höher als bei der 1. Variante, er beträgt 4,5 % der zu reinigenden Prozeßgasmenge.

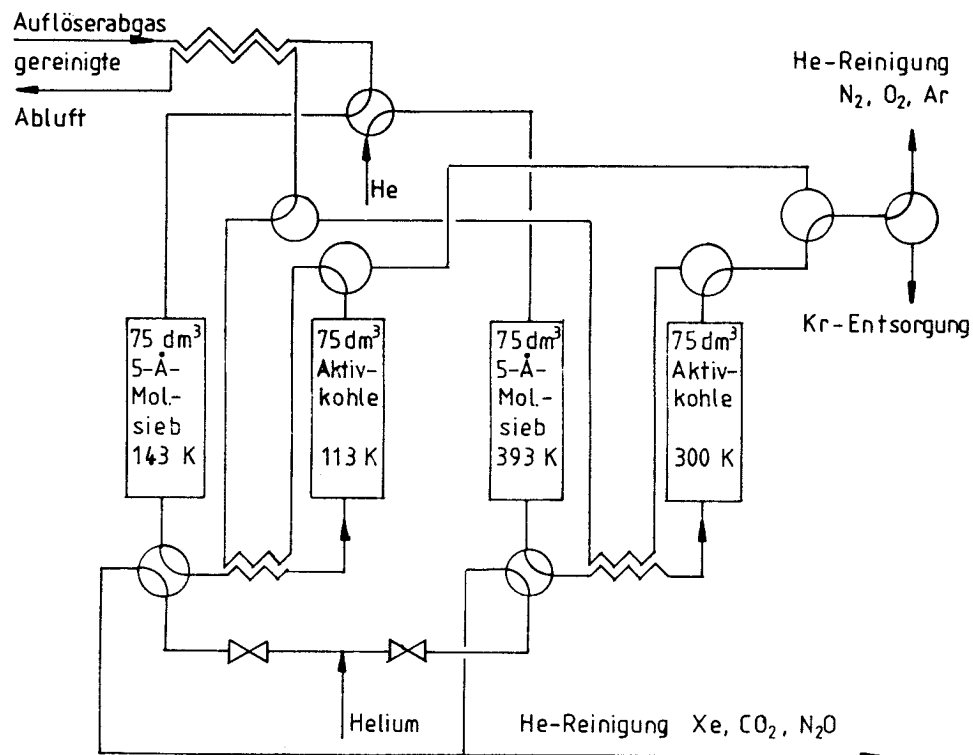


Abb. 42: Fließbild einer Edelgasabtrennanlage mit 5 Å-Molekularsieb und Aktivkohle

Durch eine zusätzliche He-Spülgaseinspeisung und einen zweiten Abgasausgang wird der apparative Aufwand erhöht. Beide bisher vorgestellten Konzepte sind hierin aber vergleichbar.

In der dritten Anlage wird die Xe-Ausfrierfalle eingesetzt. Das vollständige Fließbild zeigt Abb. 43. Die Dimensionen der Ausfrierfalle und die Schaltung sind aus Kap. 5.5 übernommen. Die

Aktivkohlesäulen zur Kr-Abtrennung entsprechen in den Dimensionen den Aktivkohlebetten in Abb. 42 mit 75 dm^3 .

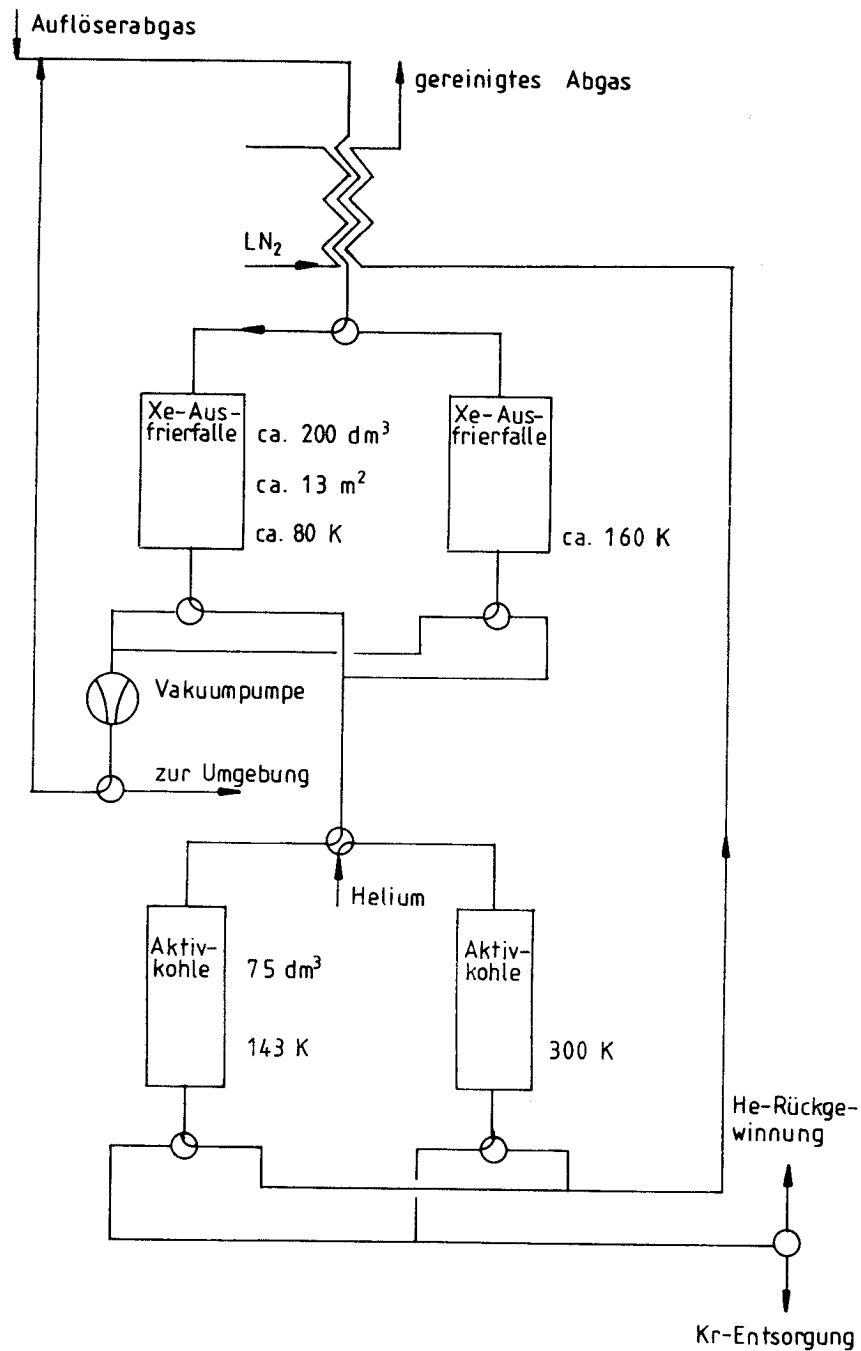


Abb. 43: Fließschema der Kr- und Xe-Abtrennung mit Ausfrierfalle und Aktivkohle-Adsorbern

Die Xe-Vorabtrennung mit der Ausfrierfalle hat den Vorteil, daß beide Anlagenteile getrennte Zyklen haben können. Die Ausfrierfalle kann zur Regeneration abgeschaltet werden, wenn sie "voll" ist. Sie ist nicht an die Beladung des Aktivkohlebettes gebunden.

Nachteilig ist zwar die Xe-Abgabe der Ausfrierfalle von ca. 15 ppm an die Aktivkohle, die aber in der Regenerationszeit auch von Xe durch Aufheizen auf $\vartheta = + 120^{\circ}\text{C}$ (393 K) nach jedem 10. Beladungsvorgang gereinigt werden kann.

In der nachfolgenden Tab. 9 sind die wesentlichen Betriebsdaten gegenübergestellt. Die einzelnen Kriterien werden kurz erläutert.

Die maximalen Temperaturen sind so gewählt, daß alle Gase aus den Abtrennbehältern desorbieren. Die Desorptionstemperatur der 1. Variante beträgt $\vartheta = 120^{\circ}\text{C}$ (393 K). Im Falle des 5 Å-Molekularsiebkonzeptes sind zwei Temperaturen angegeben. Die erste Zahl (333 K) bezieht sich auf ein Prozeßgas ohne Verunreinigungen von CO_2 und N_2O . Bei Anwesenheit dieser Gase beträgt die Desorptionstemperatur ebenfalls $\vartheta = 120^{\circ}\text{C}$ (393 K). Die maximale Temperatur des Ausfrierapparates ist auf $\vartheta = 106^{\circ}\text{C}$ (167 K) gewählt, da Xenon dann einen Dampfdruck von 1000 mbar hat. Die Pumpe zur Verringerung des Kr-Anteils im Xe-Schnee kann dann auch zur Absaugung des in die Gasphase gehenden Xe dienen.

Die Volumina der Behälter sind durch einfache Rechnung der Verhältnisse in Laboranlagen und Kenntnis der Beladekapazität berechnet. Eine Strecke zur Nutzung des chromatographischen Trenneffektes ist dabei großzügig berücksichtigt. Verfahrenstechnische Sicherheitsfaktoren, die beim Scale-up einer Laboranlage angenommen werden, sind nicht in die Dimensionen eingeflossen.

Das Volumen der Ausfrierapparatur wird mit 200 l angenommen. Die Flächenvergrößerung von der Laboranlage auf die Großanlage hat den Faktor 10. Da die Ergebnisse gezeigt haben, daß bei einer Xe-Eingangskonzentration von 1 Vol.% die I. Stufe ($\hat{=}$ ca. halbe Fläche der Ausfrierfalle) schon zum Ausfrieren ausreichend dimensioniert ist, kann der Vergrößerungsfaktor von der Laboranlage auf die große technische Anlage auf 5 herabgesetzt werden.

Xe-Vorabtrennungsvariante	1. Aktivkohle (s. Abb. 41)	2. 5 Å-Mol.-Sieb (s. Abb. 42)	3. Ausfrierfalle (s. Abb. 43)
Kr-Abtrennung an	Aktivkohle	Aktivkohle	Aktivkohle
Temperatur beim Beladen der beiden Behälter	1. 143 K 2. 113 K	143 K 113 K	≥ 80 K 113 K
max. Desorptionstemperatur (Entleerung)	1. 393 K 2. 393 K	333 K (393 K) 300 K	167 K 300 K (393 K) ¹
Temperaturdifferenz ΔT	1. 250 K 2. 280 K	190 K (250 K) 187 K	90 K 187 K
geschätzte Volumen der Behälter	1. 50 l 2. 50 l	75 l 75 l	≤ 200 l 75 l
Zykluszeit	ca. 5 h	ca. 4 h	≤ 4 h ¹⁾
He-Verbrauch	6 m ³ /h	6 m ³ /h	6 m ³ /h
Pumpaufwand	klein	klein	hoch
Stränge f. kont. Betrieb	3	2	2
Schaltungsaufwand	klein	gering	gering
LN ₂ -Verbrauch	gering	höher als in 1.	geringer als in 1.
Xe-Gewinnung möglich	ja, aufwendig	ja, einfach	nein
DF _{Kr}	2000	2000	200 ²
Kr-Reinheit	≥ 94 %	≥ 90 %	≥ 90 %
Gaskennzahl u	4 %	4,5 %	4 %

1) wegen des Xe-Anteils von 15 ppm jede 10. Beladung länger

2) Versuche mit 0,1 Vol.% Kr

Tab. 9: Vergleichstabelle der Xe-Vorabtrennungsvarianten bezüglich der Betriebsparameter und Versuchsergebnisse

Der Heliumverbrauch ist in allen drei Anlagen ähnlich, da das Helium nur zur Trennung der N_2 -Kr-Fraktionen gebraucht wird. Xenon und die anderen Gaskomponenten N_2O und CO_2 werden mit gereinigter Luft bzw. durch Evakuierung aus den Behältern entfernt.

Ein Pumpaufwand ist zur Aufrechterhaltung der Gasströmung stets nötig (z. B. mit einem Gebläse), um einen geringen Druckverlust in den Leitungen und Schüttungen von ca. 200 mbar zu überwinden. Dieser Betrieb ist in allen drei Konzepten vorzusehen. Zusätzlich muß noch eine Vakuumpumpe zum Evakuieren der Ausfrierfalle bis auf einen Druck von kleiner 0,1 mbar eingesetzt werden. Hierdurch ist in diesem Konzept ein etwas höherer Pumpaufwand zu betreiben. In wieweit die Vakuumpumpe durch den Pumpstand für die Vakuumisolierung der Behälter gekoppelt werden kann, wird hier nicht betrachtet.

Der Schaltaufwand ist durch die unterschiedliche Einspeise- und Abzweigstellen bedingt. Da aber jeder Behälter seinerseits auswechselbar sein muß, sind hierzu nicht angegebene Absperrventile vorzusehen, deren Schaltaufwand denen der prinzipiell erforderlichen Ventile ähnlich ist.

Der Verbrauch an LN_2 ist in allen drei Konzepten vergleichbar. LN_2 wird nur zur Behälterabkühlung und für den Zwischenkühler der Adsorptionsanlagen gebraucht. Die 5 Å-Molekularsiebanlage benötigt zwar etwas mehr Kältemittel als die 1. Variante, die Größenordnung ist aber die gleiche. Die genaue Berechnung des Kältemittelbedarfs hängt sehr stark von der Konstruktion der Behälter ab. Eine genaue Berechnung führt daher bei dieser Prinzipbetrachtung zu weit.

Die Ausfrierfalle benötigt keine erhöhten LN_2 -Durchsätze, da die Temperaturdifferenz mit 90 K zur Behälterabkühlung im Vergleich zu den Adsorbern sehr klein ist. Weiterhin ist festzustellen, daß das Volumen in der Ausfrierfalle nur Cu-Bleche enthält. Demgegenüber ist das Volumen der Adsorber mit Adsorptionsmaterial gefüllt, dessen Wärmekapazität eine Verschiebung des LN_2 -Bedarfs zugunsten der Ausfrierfalle bedeutet.

Die Xe-Gewinnung ist nur in den Adsorberbehältern möglich, da die gewünschte Xe-Reinheit von radioaktiven Stoffen nur mit einem chromatographischen Effekt in den Anlagen erreicht werden kann. Im Falle der 1. Variante ist eine Trennung durch die Anwesenheit von CO_2 und N_2O schlechter als in der 5 Å-Molekularsiebvariante. Die Xe-Gewinnung erfordert in jedem Fall einen erhöhten Aufwand.

Die Kr-Reinheit mit über 90 % ist durch die Aktivkohle-Adsorber in allen drei Varianten und die geringe tatsächliche CH_4 -Verunreinigung erreichbar. Die Aktivkohle/Aktivkohle-Einheit hat eine höhere Reinheit, da die Länge beider Adsorber den chromatographischen Effekt verbessert.

Der Kr-Dekofaktor ist aus der Massenbilanz am Gesamtanlagenkonzept errechnet. Ein Verlust von Krypton wird in den Adsorbern nicht festgestellt, daher der hohe DF-Wert von 2000.

In der Ausfrierfalle bleibt ein Rest von 0,05 Vol.% Krypton im Xe-Schnee, der an die Umgebung abgegeben wird. Im Labor sind in 10 l Xenon bis zu 0,005 l Krypton enthalten. In der Großanlage werden 400 l Xenon ausgefroren, worin bei gleichem Kryptonverhältnis 0,2 l Krypton gebunden sind. Hieraus berechnet sich ein Dekofaktor von 200, der etwas niedriger als in den beiden anderen Varianten, aber ausreichend ist.

In der folgenden Tab. 10 sind die Vorteile und Nachteile gegenübergestellt. Die Xe-Ausfrierung ist wegen des schlechten Dekofaktors und der Rest-Xenonabgabe zur Xe-Vorabtrennung nicht sehr vorteilhaft.

Die Aktivkohle ist als Adsorber zur Xe-Abtrennung prinzipiell geeignet. Bei Anwesenheit von Verunreinigungen ist die Xe-Vorabtrennung an 5 Å-Molekularsieb wegen der guten Fraktionierung besser. Außerdem ist die maximale Desorptionstemperatur ohne CO_2 und N_2O um 60 K niedriger als in der Aktivkohle-Xe-Abtrenneinheit.

Aus dieser Betrachtung folgt die in Kap. 6.2 zusammengestellte Schaltung der Gesamtanlage.

Xe-Vorabtrennung mit:	1. Aktivkohle	2. 5 Å-Mol.-Sieb	3. Ausfrieren
Vorteile	- kleine Anlage - Xe-Gewinnung mit Aufwand möglich - hoher Dekofaktor - hohe Kr-Reinheit - kaum Schaltungsaufwand - geringer Kühlaufwand	- kleine Anlage - Xe-Gewinnung gut möglich - hoher Dekofaktor - hohe Kr-Reinheit - geringer Heizbedarf im reinen Fall (Simuliertes Prozeßgas) - kleine Temperaturdiff. im Idealfall - nicht brennbar	- geringste Temp.-differenz - geringer Heizaufwand - geringer Kühlmittelbedarf
Nachteile	- hohe Desorptionstemperatur beider Adsorber - brennbares Adsorbens - Spuren CO₂ und N₂ stören die Xe-Gewinnung	- etwas größere Kr-Abtrenneinheit - höherer Schaltungsaufwand - höherer Kühlmittelbedarf bei Einsatz aller Verunreinigungen	- kleiner Dekofaktor - hoher Pumpaufwand - Xe-Gewinnung nicht möglich - etwas größere Kr-Abtrenneinheit - Xe-Restgasabgabe an die Kr-Adsorber mit 15 ppm (Vol.)

Tab. 10: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der Xe-Vorabtrennungsvarianten

6.2 Gesamtanlagenkonzept der Kr-85-Abtrennung

Aus der Tab. 10 ist zu erkennen, daß die Xe-Abtrennung entweder mit Aktivkohle oder mit 5 Å-Molekularsieb betrieben werden sollte. Es wird eine 5 Å-Molekularsieb-Schüttung für die Xe-Vorabtrennung gewählt.

Die Kr-Abtrennung wird an Aktivkohle-Adsorbern durchgeführt.

Vor diese Abtrenneinheiten sind Adsorber mit einer Molekularsiebfüllung (Zeolon-900-Ag) der Fa. Norton geschaltet /69, 47/. Sie haben die Aufgabe, H_2O und NO_x , das zu je 0,5 Vol.% im Auflösergas ist, aus diesem zurückzuhalten.

Die Adsorber haben ein Volumen von 67 dm^3 , das aus einer Länge von 43 cm und einem Durchmesser von 44,5 cm berechnet wurde /70/. Die Beladung erfolgt bei Raumtemperatur. Die Desorptionstemperatur liegt bei 250°C . An einer Laboranlage konnte gezeigt werden, daß die Ad-/Desorption von NO_x in Luft mit einer Zykluszeit bis zu 10 Stunden realisiert werden kann. Die NO_x -Adsorber (s. Abb. 44) sind unabhängig von den Xe- und Kr-Adsorbern, so daß sie daher eine andere Zykluszeit von 10 Stunden haben können. Für die Xe- und Kr-Adsorber sind 4 Stunden Zykluszeit angesetzt.

Das gereinigte Abgas aus dem Kr-Adsorber ist ca. $\vartheta = -160^\circ\text{C}$ (113 K) kalt und kann zur Kühlung des zu reinigenden Gases eingesetzt werden. Außerdem kann das Abgas zur Spülung in dem Xe-Adsorber und NO_x -Adsorber eingesetzt werden.

Im linken Teil der Abbildung 44 sind die Betriebsbedingungen für den Adsorptionsprozeß und im rechten Strang für den Desorptionsprozeß angegeben.

Die eingezeichneten Umschaltstellen ermöglichen einen kontinuierlichen Betrieb.

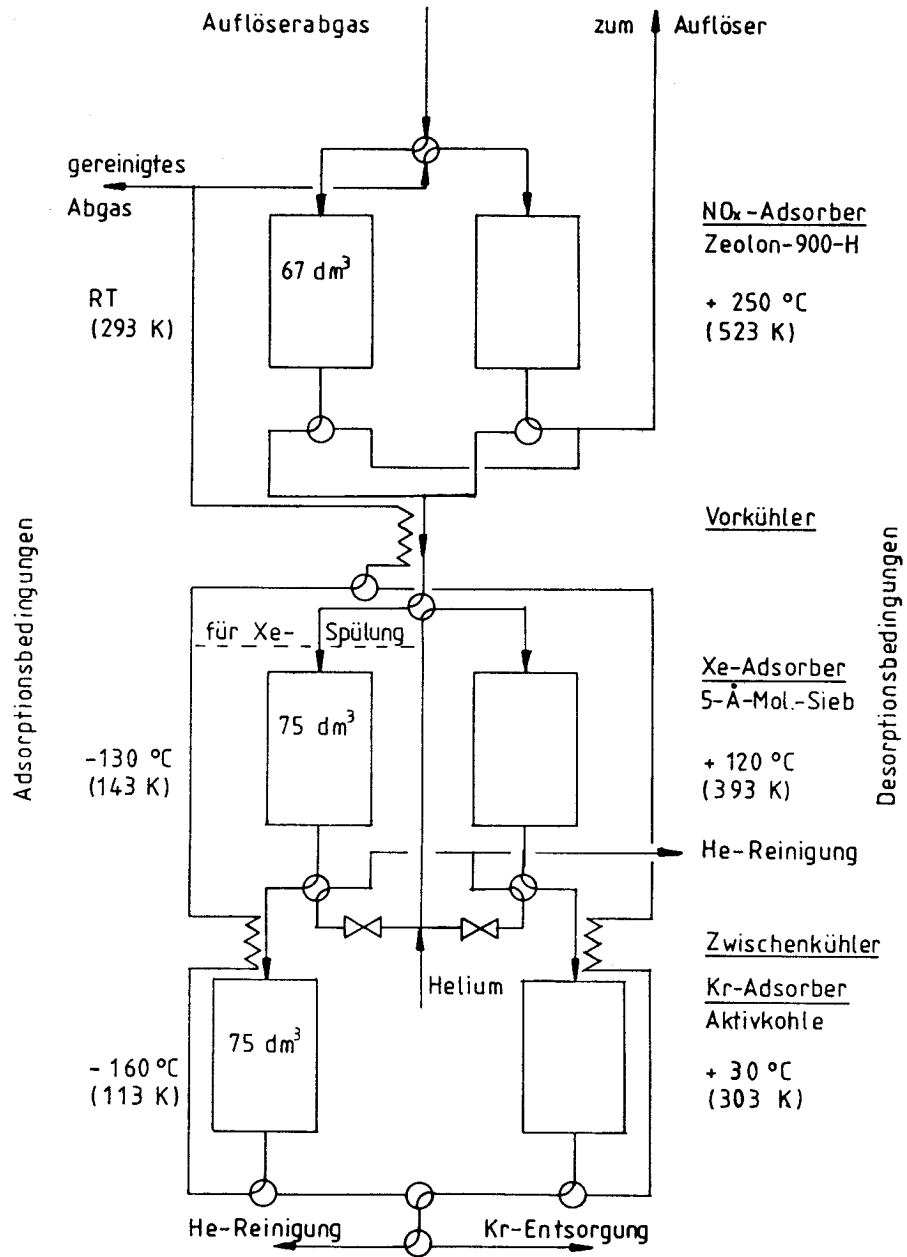


Abb. 44: Gesamtfließbild der Kr-85-Abtrennung

7. ZUSAMMENFASSUNG

Das Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage ist aus Gründen der Abgabeminimierung radioaktiver Stoffe zu reinigen. Gegenstand dieser Arbeit ist die Rückhaltung des langlebigen Edelgasisotopes Krypton-85. Im vorgestellten Verfahrenskonzept erfolgt die Abtrennung durch Adsorption und Desorption an Aktivkohle. Es ist ein für den diskontinuierlichen Betrieb ausgelegtes Verfahren, das mindestens 2 Reinigungsstränge erfordert, die alternierend beladen und gespült werden.

In einer Laboranlage ist ein simuliertes Prozeßgas mit den Trägergaskomponenten N_2 und O_2 und den Edelgasen Xe und Kr getestet worden. Die Kr-Abtrennung durch Beladen der Aktivkohle bei $-160^\circ C$ und anschließender Desorption mittels Heliumspülung und Temperaturwechselverfahren kann mit einer Kr-Produktreinheit von 98 % und einem Kr-Dekontaminationsfaktor (DF) von über 2000 durchgeführt werden.

Unsicherheit bestand über das Verhalten der Verunreinigungen aus der Spülluft des Auflösers, wie CH_4 , CO_2 und N_2O in der Aktivkohleadsorberstrecke. Die Versuche zeigen, daß CH_4 vollständig in der Krypton-Fraktion akkumuliert ist und mit im Mittel 5 Vol.% das Krypton in geringem Maße verunreinigt. CO_2 und N_2O können allein durch geeignete Betriebsbedingungen der Desorptionsphase vom Krypton und vom Xenon ferngehalten werden. Eine Xe-Reindarstellung erfordert jedoch eine Verlängerung der Zykluszeit und einen erhöhten Aufwand. Ozon, daß durch Radiolyse aus dem Luftsauerstoff entsteht, setzt die Aktivkohle in Kohlendioxid um. Da aus technischen Gründen keine Versuche mit dieser Komponente durchgeführt wurden, ist durch eine theoretische Abschätzung ein maximaler Aktivkohleverlust von weniger als 1 % pro Jahr möglich.

Als Alternative zur brennbaren Aktivkohle wurden zwei nicht brennbare Molekularsiebe auf die Selektivität der Krypton-Trennung hin untersucht. Das mit Silber ausgetauschte und getestete Molekularsieb Zeolon-900-Ag der Fa. Norton, GB, besitzt eine geringe spezifische Oberfläche und niedrige Kr-Adsorptionskapazität.

Die Trennung des Luftträgergases von Krypton hat sich als technisch undurchführbar erwiesen. Das andere 5 Å-Molekularsieb der Fa. Grace, USA, hat im Verhältnis zur Aktivkohle eine dreifach schlechtere Kr-Adsorptionskapazität. Eine selektive Kr-Abtrennung ist auch an diesem Adsorbens unter den für den Auflösungsprozeß vorgegebenen technischen Bedingungen unmöglich.

Die adsorptive Kr-Abtrennung an Aktivkohle kann durch eine vorgeschaltete Xenon-Abtrennung vereinfacht werden. Hierfür wurden zwei Verfahren getestet. Durch den Einsatz einer Ausfrierfalle wird die Xenon-Eingangskonzentration im Aktivkohleadsorber von 2000 ppm (Vol.) auf 15 ppm (Vol.) reduziert. Die in der KFA konstruierte Ausfrierfalle zeichnet sich durch einen guten Stoff- und Wärmeaustausch während der Xe-Kristallisation aus. Der geforderte DF für Krypton von mindestens 100 wird sicher erfüllt. Durch den Einsatz der Ausfrierfalle kann das Aktivkohlevolumen in der bisherigen Konzeption um 25 % gesenkt werden. Die zweite Xe-Vorabtrennungsvariante wird an 5 Å-Molekularsieb vorgeschlagen. In einer damit ausgerüsteten Anlage kann ein hoher DF von über 1000 und eine Kr-Produktreinheit von mehr als 90 % erreicht werden. Diese Anlage ermöglicht auch die Xe-Reingewinnung. Die Xe-Vorabtrennung reduziert den ursprünglichen Temperaturbereich der Aktivkohleadsorber (- 160°C bis + 120°C) auf - 160°C bis + 30°C, wodurch die Gefahr eines Aktivkohlebrandes sicher beherrscht wird.

In einem Gesamtkonzept zur Reinigung des Auflöserabgases wird vor die Xe-Vorabtrennung an 5 Å-Molekularsieb und der Kr-Abtrennung an Aktivkohle noch die Vorreinigung mit dem Molekularsieb Zeolon-900-H der Fa. Norton geschaltet. In dieser Einheit werden H_2O und NO_x bei Raumtemperatur angereichert, bei 250°C wieder aus dem Adsorbens gespült und dem Auflöserprozeß erneut zugeführt.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Energie-Impulse 2, April 1985,
Informationskreis Kernenergie

- /2/ H. Fischerhof
Atomgesetz mit Verordnungen
8. Auflage, Nomos Verlagsgesellschaft, Baden-Baden,
1978

- /3/ Stromthemen, Februar 1985,
Informationskreis der Elektrizitätswirtschaft e.V.

- /4/ Bundesanzeiger Nr. 128, S. 7037,
14.07.1983

- /5/ E. Merz
Brennstoffkreislauf von Kernkraftwerken
Umdruck zur Vorlesung an der RWTH Aachen,
1984, KFA-ICT-IB-484/84

- /6/ Angebot einer Studie für den Bundesminister des Inneren
vom 24.05.1985 mit der Nr. 051-52012 B
Beurteilung dreier Verfahren zur Kr-85-Abtrennung an der
WA-Wackersdorf hinsichtlich radiologischer Auswirkungen

- /7/ Seminar des ICT der KFA-Jülich GmbH am 25.09.1984
Adsorptive Kr-85-Abtrennung aus dem Auflöserabgas
von Wiederaufarbeitungsanlagen

- /8/ R. Simonis
Experimentelle Darstellung von Kr/Xe-Hydrat bei Drücken
bis 160 bar
Jül-1995, KFA-Jülich, ISSN 0366-0885

- /9/ E. Henrich, W. Weinländer
Behandlung des Scheren- und Auflöserabgases in:
Chemie der Nuklearen Entsorgung, Thiemig-Taschenbücher,
Band 66, Teil II, S. 110, 1978

- /10/ M. Meßler
Entwicklung eines Verfahrens zur adsorptiven Abtrennung
von Krypton-85
Jül-1988, KFA-Jülich, ISSN 03 66-0885, März 1985
- /11/ H. Gutowski, E. Schröder
Angewandte Tieftemperatur-Technik zur Kryptonab-
scheidung in Wiederaufarbeitungsanlagen unter kern-
technischen Bedingungen
Atomenergie Kerntechnik, Band 33, S. 277, 1978
- /12/ E. Henrich, U. Bauder, H.J. Steinhardt, W. Bumiller
Continous Chemical Cold Traps for Reprocessing Off-Gas
Purification
18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air
Cleaning Conference, Baltimore, USA, 1984
- /13/ R.H. Perry, D. Green
Perry's Chemical Engineer's Handbook
Sixth Edition, McGraw-Hill Book Company-Singapore,
ISBN 0-07-049479-7, 1984
- /14/ E. Henrich, R. Hufner, F. Weirich
Edelgasrückhaltung bei der Wiederaufarbeitung durch eine
drucklose Gaswäsche mit kleinem Radiokryptoninventar
KfK-Nachrichten, 14. Jahrgang, S. 172, 3/1982
- /15/ 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, 11. Jahrgang, S. 19, 3/1979
- /16/ K. Naruki
Research and Development on Air Cleaning System of
Reprocessing Plant in Japan
18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air
Cleaning Conference, Baltimore, USA, 1984

- /17/ R.v. Ammon, W. Bumiller, E. Hauss, G. Kniffel, 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, 14. Jahrgang, S. 166, 3/1982
- /18/ H. Brauer
Die Adsorptionstechnik - ein Gebiet mit Zukunft
Chem.-Ing.-Tech. 57, Nr. 8, S. 650, 1985
- /19/ H. Jüntgen
Grundlagen der Adsorption
Staub-Reinhalt. Luft, Band 36, Nr. 7, S. 281, 1976
- /20/ A. Mersmann, U. Münstermann, J. Schadl
Trennen von Gasgemischen durch Adsorption
Chem.-Ing.-Tech. 55, Nr. 6, S. 446, 1983
- /21/ G. Wedler
Adsorption
Verlag Chemie, Weinheim 1970
- /22/ U. Wutz, H. Adam, W. Walcher
Theorie und Praxis der Vakuumtechnik
Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1981
- /23/ K. Hauffe, S.R. Horrison
Adsorption
Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1974
- /24/ W.J. Thomas
Gas separation by Adsorption
Chem. and Ind. Nr. 8, S. 366, 1980
- /25/ J.L. Kovach
Gas-Phase Adsorption
in: Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers
McGraw-Hill Book Company, S. 3 - 1, 1975

- /26/ S.J. Gregg, K.S.W. Sing
Adsorption, Surface Area and Porosity
Academic Press, London, 2. Edition, 1982

- /27/ D.H. Ruthven
Principles of Adsorption and Adsorption Process
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984

- /28/ H. Ringel, M. Meßler
Adsorptive Kr-Abtrennung mittels RT und Tieftemperatur-
Verfahren - Eine Zusammenstellung -
KFA-ICT-IB-483/84

- /29/ Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik
Balzers AG, Lichtenstein, Bericht BG 800 169 PD (8304)

- /30/ Quadrupol-Massenspektrometer QMG 112
Betriebsanweisung
Balzers AG, Lichtenstein, BK 800 088 BD

- /31/ Gaseinlaß-System GES 010
Balzers AG, Lichtenstein, Bericht BG 800 126 PD (8205)

- /32/ Quadrupol Data Processor QDP 101
Betriebsanweisung
Balzers AG, Lichtenstein, BG 800 114 BD

- /33/ R. Rautenbach
Mechanische Verfahrenstechnik
Vorlesungsumdruck der RWTH Aachen, SS 1978

- /34/ M. Matoni
Abtrennung von Krypton aus dem Auflöserabgas einer Wieder-
aufarbeitungsanlage unter Anwendung der präparativen Gas-
chromatographie
Jül-1892, KFA-Jülich, ISSN 0366-0885, Februar 1984

- /35/ Merck, Analysenzertifikat vom 21.06.1983

- /36/ P.R. Monson
Krypton Retention on Solid Adsorbents
E.I. du Pont de Nemours & Co.
Savannah River Laboratory, Aiken, SC 29808, DP-1615
- /37/ P.R. Monson
Noble Gas Confinement for Reactor Fuel Melting Accidents
18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air
Cleaning Conference, Baltimore, USA, 1984
- /38/ Norton Chemical Process Products
Zeolon Molecular Sieves
Firmenprospekt, P.O. Box 350, Akion, Ohio 44309
- /39/ N.A. Briden, R.A. Speranzini
Recovery and Purification of Xe-133 as a by-Product of
Mo-99 Production Using Linde 5 Å-Molecular Sieve
18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air
Cleaning Conference, Baltimore, USA, 1984
- /40/ Grace GmbH
Molekularsiebe, Eigenschaften und Anwendungen
Firmenprospekt, Worms, Postfach 449
- /41/ K. Oshima, K. Naito, K. Nishida
Purification of Helium Coolant
Japan Atomic Energy Research Institute 4025
February, 1963
- /42/ P.R. Monson
persönliche Mitteilung, Brief vom 10.1.1985
- /43/ H. Ringel, H. Barnert-Wiemer, E. Zimmer
Zurückhaltung der flüchtigen radioaktiven Spaltprodukte
in: Chemie der Entsorgung von Kernkraftwerken
Jül-Conf-33, KFA-Jülich, ISSN 0344-5798, Dez. 1979

- /44/ F. Baumgärtner
Chemie der Nuklearen Entsorgung
Teil III
K. Thiemig Verlag München, ISBN 3-521-06131-0, 1980
- /45/ H. Hackfort, M. Schäfer
Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems Ozon-Xenon
Jül-Spez. 232, KFA-Jülich, ISSN 0343-7639, Dez. 1983
- /46/ V.R. Deitz, J.L. Bitner
Interaction of Ozone with Adsorbents Charcoals
Caron, Vol. 11, S. 393, 1973
- /47/ H. Ringel, G. Aßmann
Adsorptive Kr-Abtrennung aus dem Auflöserabgas unter
Berücksichtigung der Spurenverunreinigungen
Tagungsbeitrag für die Europäische Konferenz
"Behandlung der Abluft in kerntechnischen Anlagen",
Luxemburg, 14. - 18. Oktober 1985
- /48/ O.A. Neumüller
Kapitel: Xenon, Krypton, Lachgas, Kohlendioxid, Stick-
oxide, Methan
in: Römpps Chemie Lexikon
7. Auflage, ISBN 3-440-03850-5, 1977
- /49/ Meßer-Giesheim GmbH
Gase-Handbuch, Broschüre 90.1001
- /50/ M. Teller
Berechnung der Krypton-Löslichkeit im festen Xenon
Abschlußbericht zum Forschungsauftrag der KFA-Jülich
Nr. 355/741 536, Nov. 1982
- /51/ R. Hilz
Verschiedene Arten des Ausfrierens einer Komponente aus
binären Gasgemischen
Zeitschrift ges. Kälteindustrie, Nr. 47, 1940

- /52/ H. Linde
Über das Ausfrieren von Dämpfen aus Gas-Dampfgemischen
bei atmosphärischem Druck
Zeitschrift angew. Physik, Bd. 2, Heft 2, S. 49, 1950
- /53/ E.A. Rische
Ausfrieren von Dämpfen aus Gas/Dampf-Gemischen bei
erzwungener Rohrströmung
Chemie-Ing. Technik, 29. Jahrg., Nr. 9, S. 603, 1957
- /54/ J. Bohnenstingl, M. Heidendael, M. Laser, S. Mastera,
E. Merz
Cryogenic Separation of Krypton and Xenon from Dissolver
Off-Gas
IAEA-SM-207/20, S. 129-138, 1976
- /55/ H.D. Ringel, H. Barnert-Wiemer, H. Hackfort, M. Heidendael
Conditioning of Reprocessing Dissolver Off-gas prior to
Kr-Retention by Cryogenic Distillation
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference,
San Diego, Okt. 20 - 23, 1980
- /56/ H. Hausen
Einfluß des Lewisschen Koeffizienten auf das Ausfrieren
von Dämpfen aus Gas-Dampf-Gemischen
Angew. Chem., Band 20, S. 177, 1948
- /57/ H. Ueda, Y. Takashima
The local Growth Rate of Desublimation on the Surface
of Annular-tube Cold Trap
Journal Chem. Eng. Jap., Vol. 9, Nr. 2, S. 121, 1976
- /58/ A.G. Gorelik, et al.
Theor. Found. Chem. Eng., Vol. 16, No. 3, S. 211, 1982
- /59/ G.H. Cheesman, C.M. Soane
Prac. Phys. Soc., Vol. 70, S. 700, 1957

- /60/ A.A. Gevorkyan, et al.
Chem. Pet. Eng., Vol. 17, No. 1 - 2, S. 25, Jan. 1981
- /61/ T.K. Sherwood, R.L. Pigford, Ch.R. Wilke
Mass Transfer, Chemical Engineering Series
McGraw Hill Book Company, S. 17 - 21, 1975
- /62/ M.R. Moussa, R. Muijlwijk, H.van Dijk
Physica, Vol. 32, No. 5, S. 900, 1966
- /63/ V.G. Fastovskii, et al.
Inert Gases
Atomizdat Moskva, 1984
- /64/ C.W. Leming, G.L. Pollack
Phys. Rev. B, 2, Nr. 8, S. 3323, 1970
- /65/ G. Aßmann, H. Hackfort
Experimente zur Xenon-Trennung durch Ausfrieren aus dem
WA-Abgas
Atomwirtschaft-Atomtechnik, S. 561, Nov. 1984
- /66/ H. Hackfort, J. Chatzipetros, G. Aßmann
Verfahren zum Ausfrieren von Xenon aus dem Auflöserabgas
von Wiederaufarbeitungsanlagen
Jül-Spez. 287, KFA-Jülich, ISSN 0343-7639, Dez. 1984
- /67/ H. Hackfort, G. Aßmann, G. Esser
Untersuchungen zur Reinheit von ausgefrorenem Xenon
aus dem Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen
Jahrestagung Kerntechnik, München, ISSN 0720-9207,
S. 411, Mai 1985
- /68/ Encyclopedie Des Gaz
L'Air Liquide
ISBN 0-444-41492-4, 1976

- /69/ KfK-Seminar
Die Kr-Abtrennung durch Tieftemperaturrektifikation (TTR)
Karlsruhe, 21. und 22.11.1985
- /70/ W. Hilt
Experimentelle Untersuchungen zur adsorptiven Rückhaltung
von NO_x und H_2O an Molekularsieb-Zeolithen
Diplomarbeit, RWTH Aachen, Juni 1985
- /71/ R. Brdicka
Grundlagen der physikalischen Chemie
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1967
- /72/ R.v. Ammon, W. Bumiller, E. Hauss, E. Hutter, G. Knittel,
C. Mas, G. Neffe
Considerations on Cryogenic Krypton Separation with or
without Preceedings Oxygen Removal
CEC Specialists' Meeting on "Methods of Krypton-85
Management" - Brussels, June 29., 1982

9. ANHANG

9.1 Abschätzung des Aktivkohleverlustes durch Ozon

Krypton-85 ist als einzige radioaktive Komponente in einer adsorptiven Reinigungsanlage abzutrennen. Da ca. 6 % des gesamten Kr-Inventars aus obigem Isotop bestehen, sind in einer Laboranlage entsprechend Abb. 8 ca. 50 Ci Aktivität enthalten, wenn die Kr-Eingangskonzentration 0,01 Vol.% und die Beladungsmenge 2000 l beträgt.

Die Aktivität bewirkt die O_3 -Bildung aus dem Luftsauerstoff, der einen Anteil von ca. 20 Vol.% hat. Die O_3 -Bildungsrate wird wie folgt berechnet /72/:

$$F[\text{mole/h}] = I \cdot G[n/100 \text{ eV}] \cdot (6,03 \cdot 10^{23})^{-1} [\text{mole/n}]$$

$$F = O_3\text{-Bildungsrate;}$$

$$I = \text{Aktivitätsinventar;}$$

$$G = \text{Faktor der } O_3\text{-Bildungsrate} = 7,2 \text{ für } 20 \% O_2$$

$$I = \bar{E}_\beta \cdot A \cdot 3,7 \cdot 10^{10} [1/s \text{ Ci}] \cdot 3600[s/h]$$

mit

$$\bar{E}_\beta = 0,225 \text{ MeV durchschnittliche } \beta\text{-Energie des Kr-85,}$$

$$A[\text{Ci}] = \text{Kr-85-Inventar und n der Anzahl der Moleküle}$$

Die O_3 -Bildungsrate ist

$$F = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mole/h.}$$

Die mittlere Verweilzeit des Kr-Inventars beträgt ca. 2,5 h. Setzt man 4 Zyklen pro Tag und eine Anlagenverfügbarkeit von ca. 60 % voraus, so werden $220 \cdot 4$ Zyklen im Jahr durchgeführt. Die gesamte O_3 -Bildung in einem Jahr kann somit zu 0,308 mole abgeschätzt werden. Weiterhin, vorausgesetzt jeder O_3 -Molekül zerfällt in eine Kohlenstoffverbindung mit einem C-Atom, so ent-

steht ein C-Verlust von 0,308 mole, d. h. ca. 4 g Verlust.
Die Laboranlage mit einer Aktivkohlemasse von ca. 440 g hat
einen Verlust an Aktivkohle von 0,8 % pro Jahr.

Da Kr in den Poren adsorbiert ist, kann die Kr-Aktivität nicht
mit 20 % O₂ vollständig in Berührung kommen. Der realistischere
relevante O₂-Wert liegt niedriger und folglich auch der anzu-
nehmende G-Faktor.

Der Ozonzerfall ohne Bildung von CO₂ in Verbindung mit den
anderen Gaskomponenten ist ebenfalls nicht berücksichtigt. Beide
Gründe und der niedrige Verlust zeigen die Vernachlässigung des
O₃-Problems auf.

9.2 Abkürzungen

Ar	Argon
CO ₂	Kohlendioxid
Cu-	Kupfer- (Vorsilbe)
DF	Dekontaminationsfaktor
GC	Gaschromatograph
GEV	Gaseinlaßventil oder -system
HTR	Hochtemperaturreaktor
ICT	Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung
KFA	Kernforschungsanlage Jülich GmbH
KfK	Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Kr	Krypton
KRETA	Kryptonentfernungstieftemperaturanlage
LN ₂	Liquid Nitrogen - flüssiger Stickstoff
LWR	Leichtwasserreaktor
MS	Massenspektrometer, Rezipient
N ₂ O	Lachgas
NO _x	Stickstoffoxide
NPT	Normzustand (1 bar, 0°C)
P _A , P _i	Partialdruck
P _D	Dampfdruck
PUREX	Plutonium-Uran-Extraktion
QDP	Quadrupol-Data-Processor
QME	Quadrupolmassenspektrometerempfänger
QMG	Quadrupolmassenspektrometergerät
QMS	Quadrupolmassenspektrometersteuerein- heit
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TTR	Tieftemperaturrektifikation
WAA	Wiederaufarbeitungsanlage
WT	Wärmetauscher
Xe	Xenon

9.3 Nomenklatur

a	Ausnutzungsgrad eines Adsorbers
A_S	Querschnittsfläche einer Säule (Adsorber)
b	spezifische Beladung
b_D^D	spezifische Durchbruchbeladung
c	Konzentration
d	Durchmesser
d_K	Kugeldurchmesser
e	Index "e" Eingang
ΔP	Druckverlust
Δt	Dauer des Durchbruches
L_{MTZ}	Länge der Massenübergangszone
L_S	Länge der Säule
Re	Reynoldszahl der Gasströmung
s, S	Säule, Partikel, Sekunde (Index)
t_b	Zeit der Beladung
t_D	Durchbruchanfang
t_H	Zeit des halben Durchbruches
t_S	Durchbruchsende
v_l	Leerrohrgeschwindigkeit
v_{MTZ}	Geschwindigkeit der Beladungsfront
V	Volumen
V_g	Gasbeladungsvolumen
$\dot{V}_g$	Gasdurchfluß
V_S	Säulen- bzw. Adsorbervolumen
z	Produktreinheit
η_g	Zähigkeit des Gasstromes
u	Gasverhältnis von Spül- bzw. Beladungs- menge
ρ_g	Gasdichte

9.4 Bildverzeichnis

		Seite
Abb. 1	Prinzipieller Ablauf einer Auflöserabgasreinigung	4
Abb. 2	Freisetzung von Krypton während der Betriebsphasen, Schneiden und Auflösen	6
Abb. 3	Dampfdruckkurven der Auflöserabgaskomponenten Die Partialdrücke sind mit einem Kreuz (X) gekennzeichnet /12,13/.	7
Abb. 4	Grundfließbild der Tieftemperatur-Rektifikationsanlage KRETA	8
Abb. 5	Fließbild einer großtechnischen Anlage für die adsorptive Krypton-85-Abtrennung	10
Abb. 6	Bezeichnungen bei der Adsorption und der Desorption	13
Abb. 7	Stofftemperaturwiderstände bei der Adsorption	15
Abb. 8	Fließschema der Versuchsanlage	18
Abb. 9	Schematische Darstellung der Adsorptionssäule (ohne Mantelheizung) mit Hauptabmessungen und Pt-100-Temperaturfühler	19
Abb. 10	Frontansicht der Laboranlage mit der Gasmischstation (1)	20
Abb. 11	Rückansicht der Laboranlage mit der zentralen Kältemittelversorgung und dem Massenspektrometer	21
Abb. 12	Pumpstand und Analysator des Quadrupol-Massenspektrometers	23
Abb. 13	Steuer- und Auswerteeinheit des Massenspektrometers	25
Abb. 14	Durchbruchskurve und Beladungszustand einer Adsorptionssäule	27
Abb. 15	Betriebsdiagramm der idealen Kr-N ₂ -Trennung	31
Abb. 16	Kr-Durchbruchskurven im 1. Adsorber bei der Beladung mit reinem Prozeßgas (N ₂ , O ₂ , Xe und Kr), c _{Kr} = Kr-Eingangskonzentration	42
Abb. 17	Edelgasverteilung auf den Adsorberbetten nach einer Beladung mit 0,2 l Kr und 2 l Xe in 2000 l Prozeßgas	43

Abb. 18	Vergleich der Desorptionsverläufe aus drei unterschiedlichen Beladungen a) 2000 l Prozeßgas mit <u>0,1 Vol.% Xe, 0,01 Vol.% Kr</u> , Temperaturverlauf ähnlich Meßler /10/, $t_0 = 51$ min b) 2000 l Prozeßgas mit <u>0,2 Vol.% Xe, 0,02 Vol.% Kr</u> , $2,2^\circ\text{C/min}$, ab Xe-Durchbruch 6°C/min geheizt, $t_0 = 63$ min c) 2000 l Prozeßgas mit <u>1 Vol.% Xe, 0,1 Vol.% Kr</u> , 1°C/min , über gesamten Bereich geheizt, $t_0 = 117$ min	44
Abb. 19	Desorptionsverlauf aus einem Versuch mit 2000 l Prozeßgas, 0,1 Vol.% Xe, 0,01 Vol.% Kr, 0,03 Vol.% CO ₂ , 0,93 Vol.% Ar, Heizrate $2,3^\circ\text{C/min}$, 1 l He/min, $t_0 = 57$ min	47
Abb. 20	Desorptionsverlauf aus 2000 l Prozeßgasbeladung mit 0,1 Vol.% Xe, 0,01 Vol.% Kr, 0,03 Vol.% CO ₂ , 0,93 Vol.% Ar, Heizrate 2°C/min , 2 l He/min, $t_0 = 72$ min, gestrichelt Abb. 19	48
Abb. 21	Desorptionsverlauf aus 2000 l Prozeßgasbeladung mit 0,1 Vol.% Xe, 0,01 Vol.% Kr, 0,03 Vol.% CO ₂ , 0,93 Vol.% Ar, Heizrate 1°C/min , 0,5 l He/min, $t_0 = 106$ min, (gestrichelte Kurve mit 2 l He/min gespült)	49
Abb. 22	Desorptionsverlauf mit 1000 l und 2000 l Prozeßgas; gestrichelt: 1000 l mit 0,1 Vol.% Xe, 0,01 Vol.% Kr, 0,03 Vol.% CO ₂ , 0,93 Vol.% Ar, Heizrate $1,5^\circ\text{C/min}$, 1 l He/min, $t_0 = 88$ min ausgezogen: 2000 l gleiche Zusammensetzung, $0,5\text{ m}^3/\text{h}$, Heizrate 1°C/min , 1 l He/min, $t_0 = 94$ min	51
Abb. 23	Desorptionsverlauf nach einer 1000 l Prozeßgasbeladung mit 0,1 Vol.% Xe, 0,1 Vol.% N ₂ O, 0,01 Vol.% Kr, 0,001 Vol.% CH ₄ , Heizrate ca. 2°C/min , 1 l He/min, $t_0 = 75$ min	52
Abb. 24	Desorptionsverlauf aus einer 2000 l Beladung mit Luftträgergas und 0,1 Vol.% Xe, 0,1 Vol.% N ₂ O, 0,01 Vol.% Kr und 0,001 Vol.% CH ₄ , Heizrate $1,2^\circ\text{C/min}$, 1 l He/min, $t_0 = 105$ min	54
Abb. 25	Desorptionsverlauf aus einer 1000 l Beladung mit Luftträgergas und 0,1 Vol.% Xe, 0,1 Vol.% N ₂ O, 0,01 Vol.% Kr und 0,01 Vol.% CH ₄ , Heizrate 2°C/min , 1 l He/min, $t_0 = 69$ min	54
Abb. 26	Desorptionsverlauf an Zeolon-900-Ag nach kurzer Prozeßgasbildung von 200 l mit allen Verunreinigungen	59

		Seite
Abb. 27	Desorptionsverlauf an 5 Å-Molekularsieb nach einer kurzen Prozeßgasbeladung von 500 l mit allen Verunreinigungen	59
Abb. 28	Fließbild mit einer adsorptiven Xe-Vorabtrennung	67
Abb. 29	Verlauf des van der Waals-Potentials als Funktion des Abstandes zweier Teilchen ΔE_p = Bindungs- oder Adsorptionsenergie (E_{Ad}) in Gleichgewichtsabstand r_p	73
Abb. 30	Schematische Darstellung der Xe-Ausfrierfalle	75
Abb. 31	Ausschnitt aus der Konstruktionszeichnung der Xe-Ausfrierfalle Verlauf des AG's (rote Pfeile), des Kühlmittels (Stufe I: gelb, Stufe II: grün)	76
Abb. 32	Schematische Darstellung der Gesamtapparatur	81
Abb. 33	Foto der Versuchsanlage Xe-Ausfrierfalle mit kreisförmigen Sichtfenstern im Vakuummantel (Mitte), Meß- und Regelelektronik (rechts) und Kältemittelversorgung (links)	82
Abb. 34	Xe-Restgaskonzentration im Abgas als Funktion der tiefsten Temperatur am Gasausgang der Ausfrierfalle	86
Abb. 35	Xe-Restgaskonzentration als Funktion der tiefsten Temperatur in Stufe II	88
Abb. 36	Ausfrierung von Xenon im Glaskolben (photographiert in der Auftauphase) Sehr dünne Xe-Schicht in Reif-Kristallen, Xe-Menge entspricht der auf den 1,3 m ² ausgefrorenen Masse in der Ausfrierfalle	90
Abb. 37	Kr-Verunreinigungen im ausgefrorenen Xenon als Funktion der Temperatur	91
Abb. 38	Fließbild der Xe-Vorabtrennung mittels Ausfrierfalle	94
Abb. 39	Fließbild zur Xe-Vorabtrennung im TTR-Prozeß	95
Abb. 40	Fließschema des Spülgasstromes	97
Abb. 41	Kr- und Xe-Abtrennung an Aktivkohle-Aktivkohle-Adsorbern in drei Strängen	98
Abb. 42	Fließbild einer Edelgasabtrennanlage mit 5 Å-Molekularsieb und Aktivkohle	99

		Seite
Abb. 43	Fließschema der Kr- und Xe-Abtrennung mit Ausfrierfalle und Aktivkohle-Adsorbern	100
Abb. 44	Gesamtfließbild der Kr-85-Abtrennung	107

9.5 Tabellenverzeichnis

		Seite
Tab. 1	Durchschnittliche Zusammensetzung des Auflöserabgases nach der Grobreinigung	5
Tab. 2	Adsorptionswärme für einige Adsorptiv/Adsorbens-Systeme /10/	14
Tab. 3	Zusammenstellung der Adsorbentieneigenschaften laut Hersteller/Lieferant /35,38,40/	35
Tab. 4	Spezifische Durchbruchbeladung des Kryptons in 1 Kr/l Adsorbens (mit * gekennzeichnete Werte aus /28/)	55
Tab. 5	Spezifische Oberfläche von Adsorbentien aus eigenen Messungen nach der BET-Theorie /71/	56
Tab. 6	Spezifische Durchbruchbeladung des Xenons in 1 Xe pro 1 Adsorbens (mit * gekennzeichnete Werte aus /28/)	57
Tab. 7	Re-Zahlen bei verschiedenen Durchflüssen von N ₂	58
Tab. 8	Vergleichstabelle der Adsorbentien Aktivkohle und 5 A-Molekularsieb zur Xe-Abtrennung	65
Tab. 9	Vergleichstabelle der Xe-Vorabtrennungsvarianten bezüglich der Betriebsparameter und Versuchsergebnisse	102
Tab. 10	Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der Xe-Vorabtrennungsvarianten	105

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. Hackfort für die kollegiale Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen und Ratschläge, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beitragen.

Weiter gilt mein herzlicher Dank Herrn W. Frommelt und Frau A. Hrastnik. Ohne ihren Einsatz beim Aufbau der Experimente und der Hilfsbereitschaft während der Versuchsdurchführung und Analytik hätten viele Probleme nicht gelöst werden können.

Schließlich möchte ich mich bei Frl. B. Kreutzer für die Reinschrift der vorliegenden Arbeit sowie allen übrigen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung, die mich stets tatkräftig unterstützten, herzlich bedanken.

