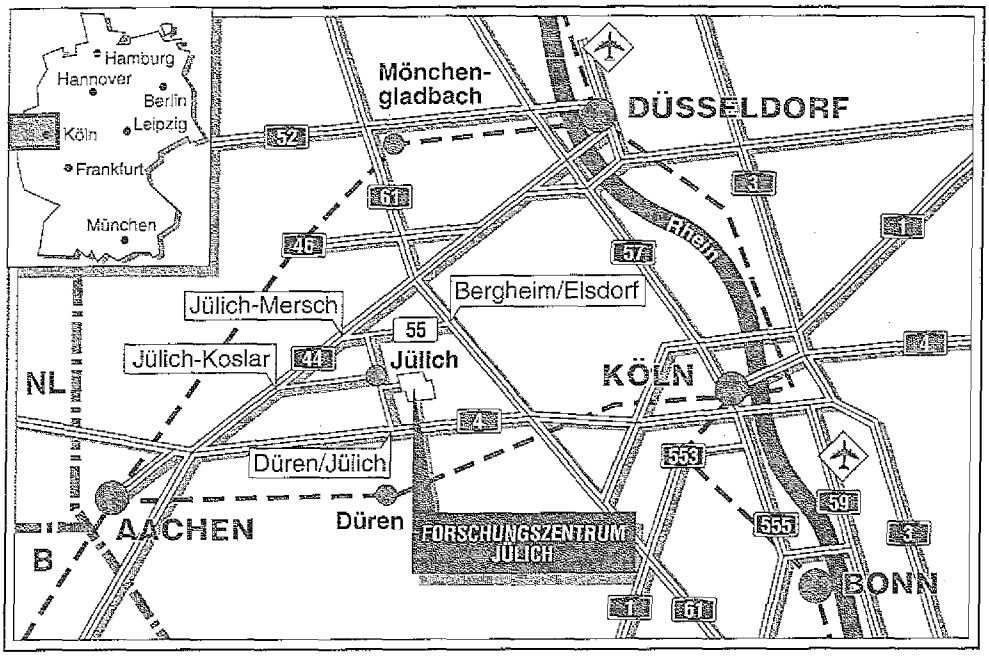
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Chemische Technologie

Abtrennung von Krypton aus Abgasen kerntechnischer Anlagen nach dem ACHAT-Verfahren

R. Printz, H. Ringel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2533
ISSN 0366-0885
Institut für Chemische Technologie Jül-2533

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Abtrennung von Krypton aus Abgasen kerntechnischer Anlagen nach dem ACHAT-Verfahren

R. Printz *, H. Ringel

* Wissenschaftlich-Technische Ingenieurberatung GmbH,
Mozartstraße 13, D-5177 Titz-Rödingen

Abstract

In recent years, a process has been developed for the adsorptive chromatographic separation of krypton at low temperatures (ACHAT process) by means of which radioactive krypton can be separated from the waste gases of nuclear facilities, for example from the dissolver off-gas of a reprocessing plant. This process has been tested to the point of industrial maturity.

The separation of krypton according to this process is carried out in two steps. In the first step, the different gases, especially Kr and Xe, are adsorptively separated from the off-gas at a low temperature of about -160°C. In the subsequent second step, these adsorbed gases are fractionated by gas chromatography, heating the adsorbers according to a defined temperature program (maximum temperature +120°C) and simultaneously flushing them with helium.

The experiments on a laboratory and pilot plant scale have shown that krypton can be reliably separated using the ACHAT process. The Kr decontamination factors are DF $\geq$ 1000, the Kr product purities vary between 80 and 90 vol.%. The latter can even be increased to values above 99 vol.% by the use of a simple adsorptive krypton repurification unit.

The adsorbent used in the ACHAT process is a specifically selected type of activated charcoal. Additional experiment studies on temperature cycling resistance have shown that the adsorption properties of this charcoal are not even changed in continuous operation in the relevant ACHAT temperature range (-160°C to +120°C). Abrasion due to temperature cycling did not occur.

Kurzfassung

In den letzten Jahren wurde ein Verfahren zur Adsorptiven Chromatographischen Kr-Abtrennung bei Tieftemperatur (ACHAT-Verfahren) entwickelt, mit dem radioaktives Krypton aus den Abgasen kerntechnischer Anlagen - wie z.B. Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage - abgetrennt werden kann. Dieses Verfahren wurde inzwischen bis zur großtechnischen Reife getestet.

Die Separierung des Kryptons erfolgt bei diesem Verfahren in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden die verschiedenen Gase, vor allem Kr und Xe, bei tiefer Temperatur von etwa -160°C adsorptiv aus dem Abgas abgetrennt. Im anschließenden zweiten Schritt werden diese adsorbierten Gase durch Erwärmen der Adsorber nach einem bestimmten Temperaturprogramm (Maximaltemperatur +120°C) und gleichzeitigem Spülen mit Helium, auf gaschromatographischem Wege fraktioniert.

Die Experimente im Labor- und Technikumsmaßstab haben gezeigt, daß mit dem ACHAT-Verfahren das Krypton zuverlässig abgetrennt werden kann. Die erzielten Kr-Dekontfaktoren sind DF ≥ 1000, die Kr-Produktreinheiten schwanken zwischen 80 und 90 Vol.%. Durch Einsatz einer einfachen adsorptiven Krypton-Nachreinigungseinheit kann die Kr-Produktreinheit sogar auf Werte größer 99 Vol.% erhöht werden.

Als Adsorbens verwendet der ACHAT-Prozeß eine besonders ausgewählte Aktivkohle. Zusätzliche experimentelle Untersuchungen zur Temperaturwechselbeständigkeit dieser Kohle haben gezeigt, daß ihre Adsorptionseigenschaften auch im Dauerbetrieb des relevanten ACHAT-Temperaturbereichs (-160°C bis +120°C) nicht verändert werden. Ein Temperaturmahleffekt trat nicht auf.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis Seite

Inhaltsverzeichnis Seite

Inhaltsverzeichnis Seite

1 Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen wird während der Brennstoffauflösung unter anderem das radioaktive Edelgas Krypton-85 ins Auflöserabgas freigesetzt. Weltweit wird dieses Krypton bis heute nicht zurückgehalten und in die Umwelt emittiert. Als Vorsorgemaßnahme wurde jedoch von der deutschen Strahlenschutzkommission die Entwicklung und Demonstration eines Verfahrens zur Kr-85 Rückhaltung bei der Wiederaufarbeitung empfohlen.

Inzwischen wurden verschiedene Verfahren zur Abtrennung des Kryptons aus dem Auflösergas entwickelt, unter anderem ein Verfahren, das auf dem physikalischen Trennprinzip der Adsorption von Schadstoffen an einem Feststoff beruht. Die Entwicklung dieses Adsorptionsverfahrens (Adsorptive Chromatographische Kr-Abtrennung bei Tieftemperatur = ACHAT) erfolgte im Institut für Chemische Technologie (ICT) des Forschungszentrums (KFA) Jülich. Die Forschungsergebnisse mit verschiedenen zylindrischen Säulen (Abgasbehandlungsmenge $\leq$2 Nm³) und einer zylindrischen Ringschale (Abgasbehandlungsmenge $\leq$6 Nm³) sind in /1-1/, /1-2/, /1-3/, /1-4/, /1-5/, /1-6/, /1-7/ und /1-8/ dokumentiert.

Die vorliegende Arbeit dokumentiert nun die mit einem weiteren Ringschalenadsorbersystem (Abgasbehandlungsmenge $\leq$20 Nm³) erzielten Versuchsergebnisse. Dieser Adsorbertyp ist jedoch aus konstruktiven Gründen nur für Abgasdurchsätze bis etwa 50 Nm³/h sinnvoll, so daß bei höheren Durchsätzen ein anderer Adsorbertyp zu wählen ist.

Um nun auch den großtechnischen Einsatz des Adsorptionsverfahrens zu ermöglichen, wurde in Zusammenarbeit mit dem Ingenieurbüro WTI GmbH, Titz, und der Linde AG, München, ein geeignetes Konzept für den großtechnischen Einsatz entwickelt, d. h. unter Berücksichtigung der wesentlich höheren Gasdurchsätze von bis zu 310 Nm³/h und einer Kr-Freisetzungsdauer von maximal 6 Stunden /1-9/, /1-10/ und /1-11/. Anschließend wurde diese Idee von der Siemens AG, UB KWU, aufgegriffen und weiterentwickelt /1-12/.

Zur Demonstration der großtechnischen Anwendbarkeit des Verfahrens wurde danach von Siemens ein Pilotadsorber entwickelt und in Kooperation mit L'Air Liquide, Sassenage (F), gebaut, der alle wesentlichen Merkmale des Großanlagenkonzep-

tes aufweist. Diese Pilotanlage wurde anschließend im Institut für Chemische Technologie (ICT) der KFA getestet. Die Versuchsergebnisse werden in diesem Bericht dokumentiert.

Während der gaschromatographischen Fraktionierung verläßt auch eine kleinere Menge Luft mit dem Kr-haltigen He-Spülgas die Anlage und wird ebenso wie das Krypton in der nachfolgenden Kr-Lagerflasche erneut adsorptiv an Aktivkohle zurückgehalten. Dadurch wird die Kr-Produktreinheit verschlechtert. Zur Erhöhung dieser Kr-Produktreinheit wurde deshalb eine relativ einfache Kr-Nachreinigungseinheit konzipiert und getestet. Im vorliegenden Bericht werden die Versuchsergebnisse mit dieser Nachreinigungseinheit ebenfalls dokumentiert.

Beim ACHAT-Prozeß wird das Adsorbens Aktivkohle alternierend Temperaturen von minimal ca. -160°C und maximal ca. +120°C ausgesetzt. Dabei ist nicht auszuschließen, daß die bei einer Großanlage zu erwartenden häufigen Temperaturwechsel die Adsorptions- und Struktureigenschaften des Adsorbens wesentlich verschlechtern. Um dies abzuschätzen, wurde eine mit Aktivkohle gefüllte Säule im Dauer- bzw. Langzeittest im o. g. Temperaturbereich betrieben und die Aktivkohle im Hinblick auf Veränderungen der Eigenschaften untersucht.

2 Verfahrensprinzip

2.1 Adsorptive Krypton-Abtrennung

In Abb. 2-1 ist das Blockschaltbild für die adsorptive Krypton-Abtrennung dargestellt.

Die Separierung des Kryptons erfolgt beim Verfahren der Adsorptiven Chromatographischen Kr-Abtrennung bei Tieftemperatur (ACHAT) in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden die verschiedenen Gase, vor allem Kr und Xe, adsorptiv aus dem Abgasstrom abgetrennt und anschließend in einem zweiten Schritt auf gaschromatographischem Wege fraktioniert.

Die experimentellen Untersuchungen zur adsorptiven Kr-Abtrennung in den letzten Jahren führten schließlich zu einem Verfahren, bei dem das Krypton zunächst in zwei mit Aktivkohle gefüllte Säulen bei tiefer Temperatur (minimal -160°C) aus dem Abgas heraus adsorbiert wird.

Zusätzlich werden dabei jedoch auch andere Abgasbestandteile unterschiedlich stark adsorbiert. Bei der anschließenden Säulenregeneration werden diese Säulen nach einem bestimmten Temperaturprogramm erwärmt (maximal +120°C) und mit einer kleinen Menge Helium gespült. Dabei schiebt das Helium die adsorbierten Gase wie Stickstoff, Krypton, Xenon u. a. langsam durch die Aktivkohleschüttung. Da nun die Adsorptionsneigung der verschiedenen Gase unterschiedlich ist, wandern sie unterschiedlich schnell durch die Säulen, so daß ein Vielstufentrennprozeß entsteht. Die Verfahrensparameter (Temperaturverlauf, Heliumfluß etc.) sind nun so aufeinander abgestimmt, daß für eine bestimmte Zeitspanne mit dem Helium fast reines Krypton die letzte Säule verläßt.

Dieses Helium-Krypton-Gemisch wird anschließend durch eine wiederum mit Aktivkohle gefüllte und tiefgekühlte Kryptonauffangflasche geleitet. Dadurch scheidet sich das Krypton in einem einzigen Arbeitsgang direkt in der Auffang- bzw. Lagerflasche ab; das Helium verläßt gereinigt die Auffang- bzw. Lagerflasche und kann erneut verwendet werden.

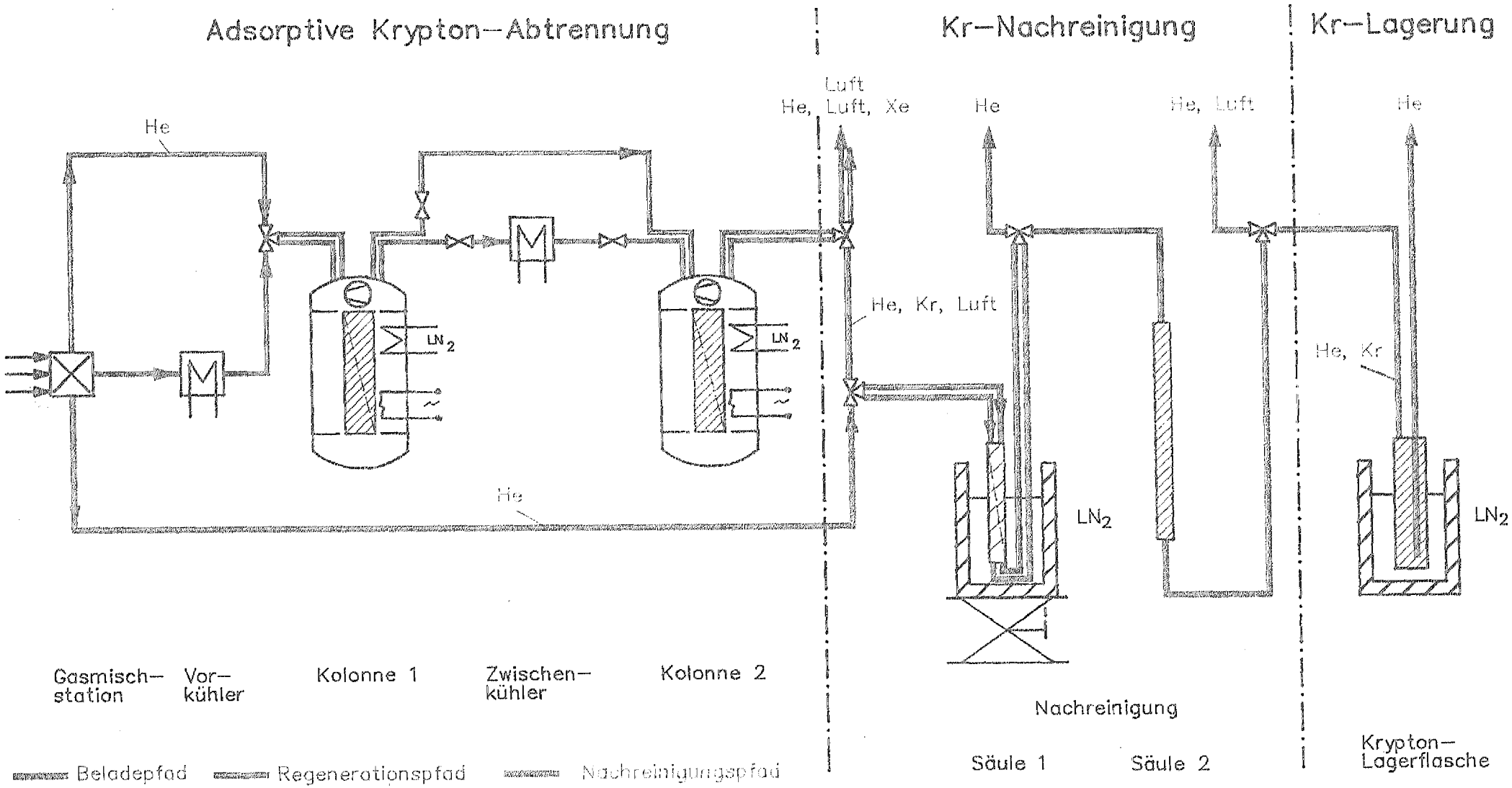


Abb. 2–1: Blockschaltbild der Prototyp–Anlage zur adsorptiven Kr–Abtrennung incl. Kr–Nachreinigung und Kr–Lagerung

2.2 Adsorptive Krypton-Nachreinigung

Beim ACHAT-Prozeß verläßt während der Kr-Desorptionsphase auch eine geringe Menge Luft mit dem Kr-haltigen He-Spülgas die Anlage und wird anschließend ebenfalls in der Kr-Auffangflasche adsorptiv an Aktivkohle zurückgehalten. Mit dem Verfahren der Adsorptiven Krypton-Nachreinigung (AKN) läßt sich dieses Kr/Luft-Gemisch trennen.

Diese Kr-Nachreinigung erfolgt ebenfalls in zwei Schritten, indem zuerst die Kr- und Luftbestandteile in einer tiefgekühlten und mit Aktivkohle gefüllten Nachreinigungssäule (Säule 1) adsorptiv abgetrennt werden. Im zweiten Schritt wird diese Säule nicht mehr gekühlt, jedoch mit Helium gespült und die desorbierten Gasbestandteile mit dem He-Spülstrom zu einer zweiten Säule geleitet, die ebenfalls mit Aktivkohle gefüllt ist und bei Raumtemperatur betrieben wird. Entsprechend ihrer Adsorptionsneigung werden die verschiedenen Gase an der Aktivkohle unterschiedlich stark verzögert, so daß zuerst die Hauptluftbestandteile die Säule 2 mit dem He-Spülgas verlassen und anschließend ein Kr-haltiger He-Spülgasstrom die zweite Säule verläßt. Dieses gereinigte Kr/He-Gasgemisch wird anschließend zur Auffang- bzw. Lagerflasche geleitet und dort wird das Krypton endgültig abgetrennt bzw. zwischengelagert.

3 Gasanalytik

Bei den verschiedenen Versuchen mit der Laboranlage und der Pilotanlage stehen ein Massensprektrometer und ein Gaschromatograph direkt vor Ort zur Verfügung, die im Online-Betrieb eingesetzt werden. Für die Versuche mit der Pilotanlage stehen außerdem noch sog. Gasmäuse zur Verfügung, die bei Bedarf gefüllt werden können und dann später extern mit einem weiteren Gaschromatographen ausgewertet bzw. analysiert werden.

Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Gasanalytikgeräte erfolgte in /3-1/, so daß auf eine erneute ausführliche Beschreibung an dieser Stelle verzichtet wird. Einen groben Überblick vermittelt jedoch die nachfolgende Kurzbeschreibung.

3.1 Quadrupol-Massenspektrometer

Der Einsatz des Quadrupol-Massenspektrometers ermöglicht die qualitative und quantitative Analyse eines Gasgemisches in sekundenschnelle. Das Gasgemisch wird dabei quasi kontinuierlich analysiert.

Die Gasanalyse erfolgt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer QMG112 der BALZERS AG, das für einen Massenbereich (Atomgewicht) von 1 bis 200 geeignet ist /3-2/. Weiterhin gehört noch ein Ionisationsvakuummeter (Ion Gauge Control) IMG 070 und ein Quadrupole Data Processor QDP101 zur Meßeinrichtung. Die Registrierung der Analysenwerten erfolgt mit einem 12-Punkt Drucker Polycomb RF der Fa. Hartmann & Braun (H&B).

Die Empfindlichkeit des Massenspektrometers ist > $2 \cdot 10^{-4}$ A/mbar, der kleinste nachweisbare Partialdruck ist < $5 \cdot 10^{-14}$ mbar /3-2/.

3.2 Gaschromatographie

3.2.1 Varian-Gaschromatograph

Vor Ort, d.h. am Aufstellungsort der Versuchsanlage, wird ein Gaschromatograph vom

Typ 3700 der Firma Varian eingesetzt /3-3/. Dieser Gaschromatograph wird in Verbindung mit einem Aerograph-Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bzw. einer WLD-Betriebseinheit verwendet. Der WLD ist ein konzentrationsabhängiger Detektor, dessen Ausgangssignal (Peakhöhe) von der Probenkonzentration in der Detektorzelle abhängt. Er besteht aus vier Wolfram/Rhenium-Hitzdrähten und wird koaxial durchflossen /3-4/. Das Ausgangs- bzw. Detektorsignal wird zu einem Linienschreiber und gleichzeitig noch zu einem Datensystem geleitet. Mit dem Linienschreiber wird das Chromatogramm aufgezeichnet. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt mit dem Datensystem bzw. der Recheneinheit CDA 111 der Firma Varian. Zur Kalibrierung werden entsprechende Eichgase verwendet. Die Einspeisung der zu analysierenden Gasprobe erfolgt über ein spezielles Injektionssystem mit Dosierschleife /3-5/.

Zum Betrieb des GC mit WLD werden zwei Säulen eingebaut. Dabei handelt es sich um die Referenzsäule und eine Trennsäule (Probenseite), die beide mit dem Adsorbens Aktivkohle der Körnung 0,25 - 0,42 mm (Mesh Range: 40-60 ASTM) gefüllt sind. Die aus Edelstahl gefertigten Säulen sind je 10 feet bzw. ca. 305 cm lang. Der Außen-Ø beträgt etwa 3,2 mm (= 1/8") bzw. der Innen-Ø ca. 2 mm, so daß jede Säule ein Aktivkohlevolumen von ca. 9,5 cm^3 beinhaltet.

3.2.2 Siemens-Gaschromatograph

Neben den GC-Messungen vor Ort, d.h. am Anlagenstandort im Labor oder in der Technikumshalle, werden während des Versuchsbetriebs mit der Pilotanlage zusätzlich noch Gasproben mit speziellen Gasmäusen genommen. Diese Gasproben werden später von der Analytikgruppe des ICT-CZ mit einem Siemens-Gaschromatograph analysiert. Einerseits wird durch diese Vorgehensweise ein wesentlich dichteres Datennetz bzgl. der Luft und Kr-Analysenwerte erreicht und andererseits können auch die mit dem GC vor Ort aus Zeitgründen nicht nachgewiesenen Gaskomponenten, z.B. CO_2, N_2O und Xe, analysiert werden.

Die gaschromatographischen Analysen erfolgen dabei mit einem Siemens SICHROMAT 2. Die Gasprobe wird hier über eine volumenkalibrierte Probenschleife (definiertes Nennvolumen von ca. 1 ml) auf die erste Säule (Säule A) dosiert. Bei Säule A handelt es sich um eine Porapak Q beschichtete PLOT-Säule (Pores Layer

Open Tubular) mit einer Länge l = 10 m und einem Innendurchmesser von Øi = 0,32 mm.

Bei der zweiten Säule (Säule B) handelt es sich ebenfalls um eine PLOT-Säule, die jedoch mit einem Molsieb (5 A°) beschichtet ist. Die Säule hat eine Länge von l = 25 m; der Innendurchmesser beträgt Øi = 0,32 mm.

Beide Säulen werden bei einer Temperatur von ca. 40°C betrieben. Als Trägergas wird einheitlich Helium verwendet; der He-Durchfluß beträgt bei beiden Säulen ca. 10 ml/min.

Die Auswertung der WLD-Signale erfolgt mit einem NELSON 3000 SERIES CHROMATOGRAPHY DATA SYSTEM auf einem IBM-PC/AT. Die Nachweisgrenze liegt für alle untersuchten Komponenten im Bereich von ca. 10 vpm.

4. Laboranlage

4.1 Aufbau

Die Hauptkomponenten der ACHAT-Laboranlage sind der Vorkühler, Absorber 1, Zwischenkühler, Absorber 2 sowie eine Kr-Auffangflasche. Ergänzt wird die Anlage durch eine Gaseinspeisestation und der Flüssigstickstoffversorgung. Zwei Bilder der Laboranlage zur Kr-Abtrennung zeigt Abb. 4-1.

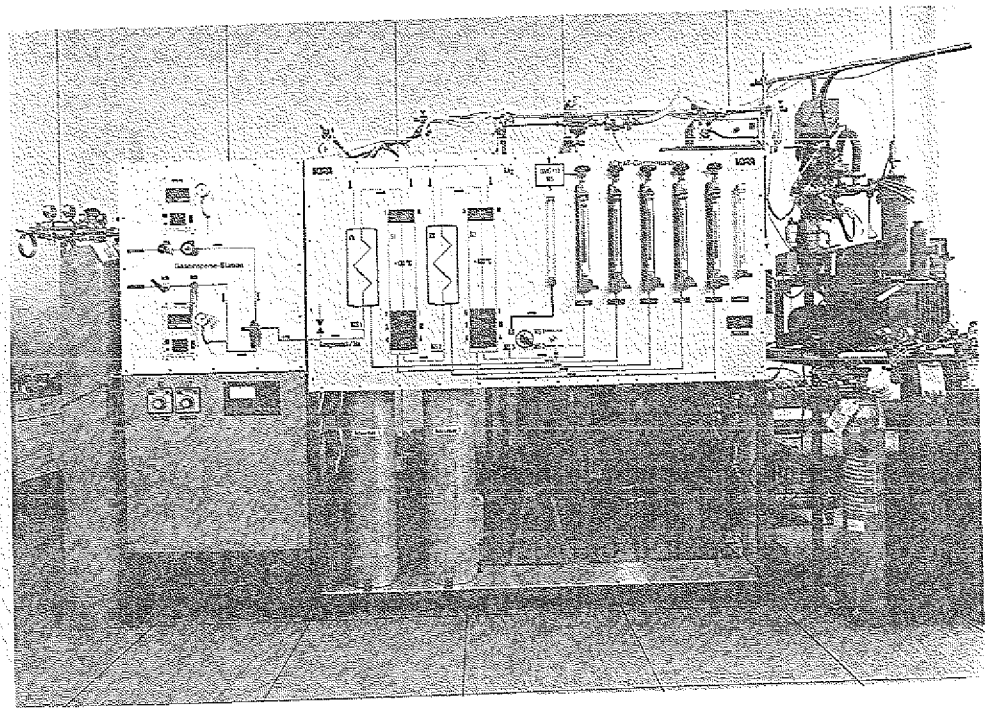
Abb. 4-2 zeigt das Blockschaltbild der Laboranlage zur Kr-Abtrennung mit integrierter Kr-Auffangflasche. Die ebenfalls angedeuteten Radioaktivitätsdetektoren werden nur bei Kr-85 dotiertem Prozeßgas verwendet. Wird kein Kr-85 haltiges Prozeßgas verwendet, so erfolgt die Gasanalytik ausschließlich mit Massenspektrometer und Gaschromatograph.

4.1.1 Ringschalenadsorber

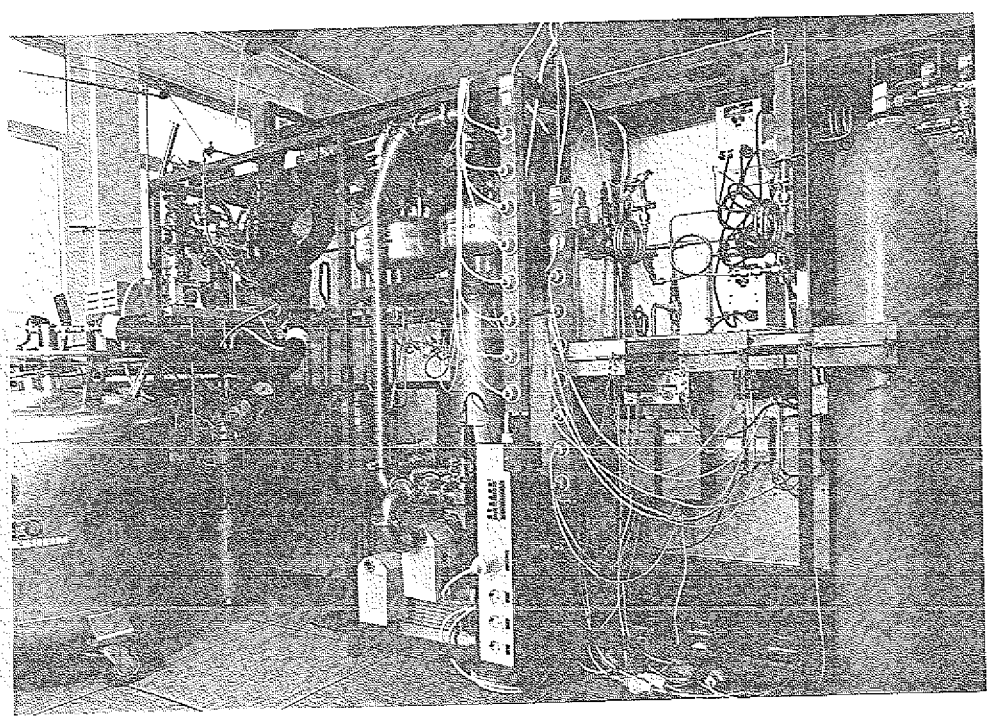
Die beiden Ringschalenadsorber stellen das Herz der Kr-Abtrennanlage dar. Dabei handelt es sich um Adsorber, die das Adsorbens Aktivkohle in einem zylindrischen Ringspalt aufnehmen. Dieser Ringspalt wird von oben nach unten vom Kr-haltigen Prozeßgas oder vom He-Spülgas durchströmt. Der Ringspalt hat eine Breite von ca. 20 mm, eine Höhe von ca. 1 Meter und ein effektives Aktivkohlefüllvolumen von etwa 5 Liter. Der Aufbau des Ringschalenadsorbers ist in Abb. 4-3 dargestellt.

Während der Abkühl- und Beladephase wird Flüssigstickstoff (LN_2) sekundärseitig durch die Anlage geleitet (s. Abb. 4-2 und 4-3). Dabei verdampft der Flüssigstickstoff allmählich und verläßt als N_2-Gas die Anlage.

Während der Regenerationsphase muß die Absorbereinheit geheizt werden. Dazu sind auf dem inneren und äußeren Rohr der Aktivkohleschüttung Heizleiter vorgesehen, die auf den Rohraußenmantel gelötet sind. Weitere Detailinformationen über den Ringschalenadsorber können /4-1/ entommen werden.



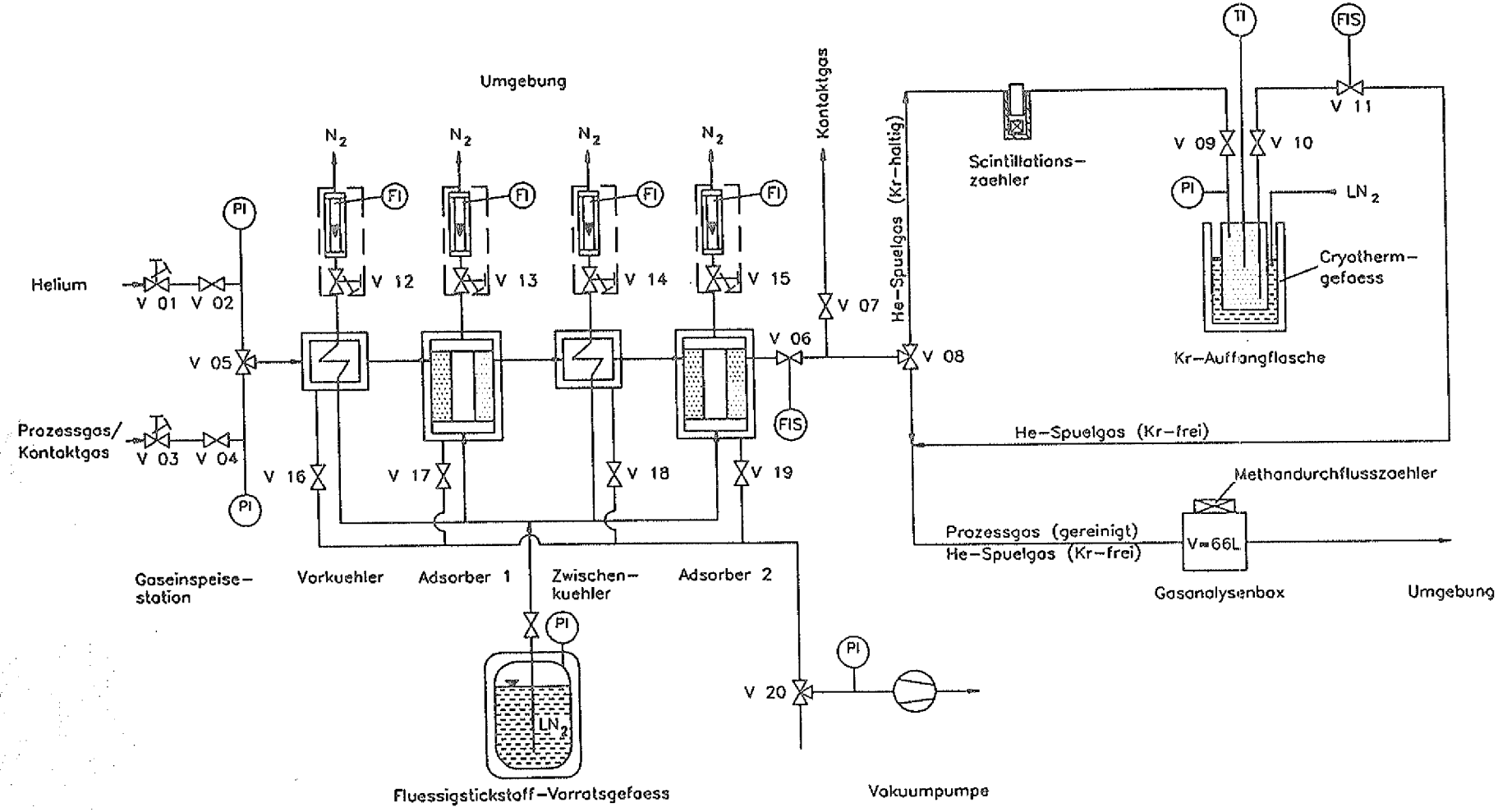
Vorderansicht der Laboranlage



Rückansicht der Laboranlage

Abb. 4-1: Bilder der Laboranlage zur Krypton-Abtrennung

Abb. 4-2: Blockschaltbild der Laboranlage zur Kr-Abtrennung mit integrierter Kr-Auffangflasche



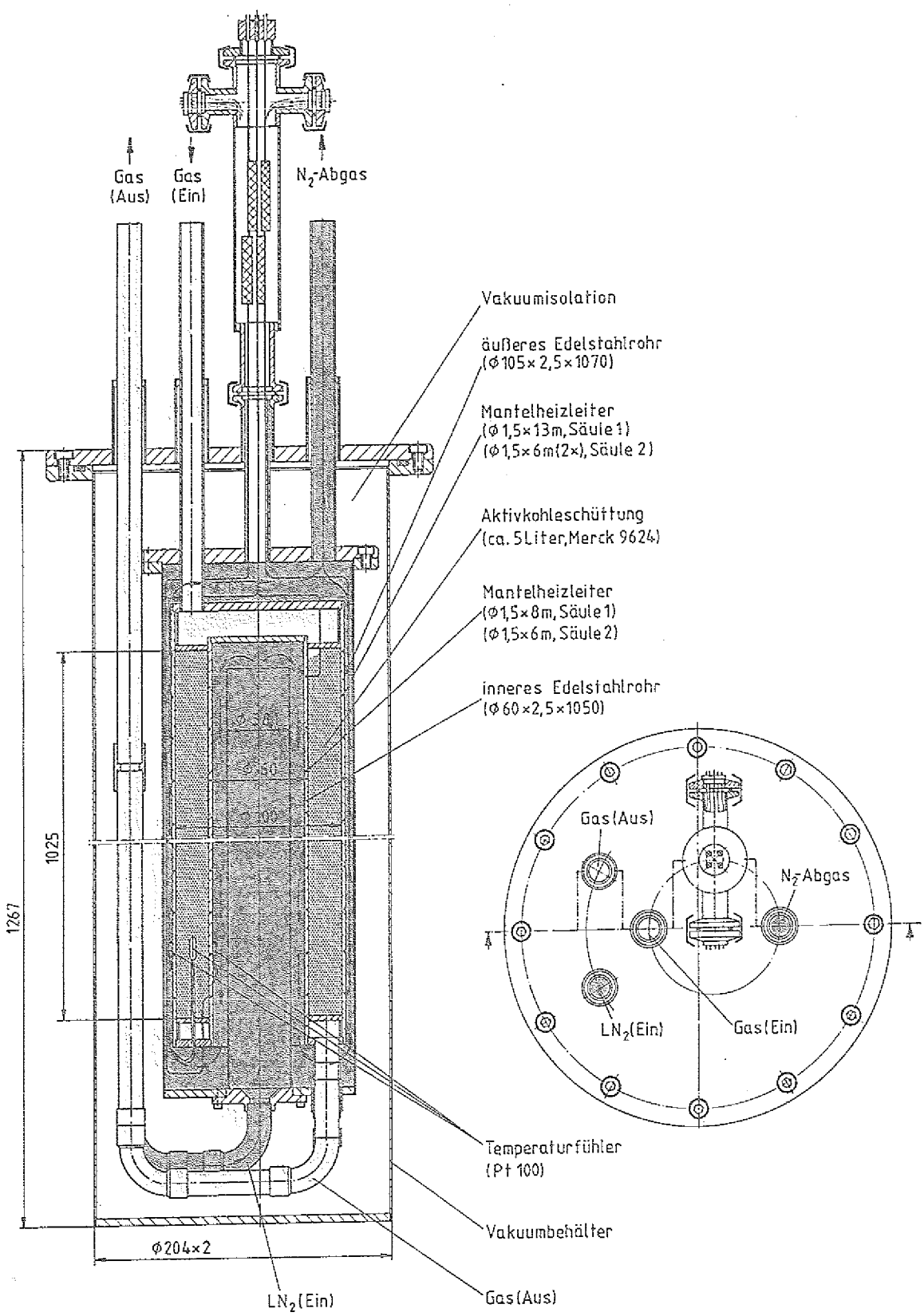


Abb. 4-3: Aufbau des Ringschalenadsorbers zur Kr-Abtrennung

4.1.2 Krypton-Auffangflasche

Die Auffangflasche dient zur Aufnahme des abgetrennten Kryptons. Sie besteht aus einem zylindrischen Grundkörper mit eingeschweißtem Boden- und Deckelteil. Der Flaschenwerkstoff ist Edelstahl 1.4541. Der Gaseinlaß und der Gasauslaß erfolgt über zwei Edelstahlröhrchen Ø 8 x 1, die im Deckel der Auffangflasche eingeschweißt sind. In der Deckelmitte ist zusätzlich noch eine Öffnung zur Befüllung mit Aktivkohle vorgesehen. Die Öffnung dient auch zur Aufnahme einer Verschraubung für die Pt-100 Durchführung. Der Aufbau dieser Kr-Auffangflasche ist aus Abb. 4-4 ersichtlich.

Die beiden Rohrstutzen am Flaschendeckel sind mit Absperrarmaturen versehen. Zusätzlich ist am Gaseintrittsstutzen zwischen Deckel- und Absperrarmatur ein Manometer angeordnet.

Befüllt wird die Auffangflasche mit dem Absorbens Aktivkohle VRG 1-3 der Bergbau-Forschung, Essen. Die effektive AK-Füllhöhe beträgt ca. 320 mm, so daß ein AK-Füllvolumen von ungefähr 1 Liter resultiert.

4.1.3 Aktivkohle

Bei der Laboranlage kommen zwei verschiedene Aktivkohlen zum Einsatz. Die beiden Ringschalenadsorber werden mit der Merck-Aktivkohle 9426 betrieben, da sich diese Kohle vor allem bei der gaschromatograpischen Trennung bewährt hat. Die Aktivkohle ist hier in einem zylindrischen Ringspalt untergebracht. Die Kenngrößen dieser Aktivkohle und der Aktivkohleschüttung der Ringschalenadsorber können Tab. 4-1 entnommen werden.

Obwohl die Kr-Auffangflasche auch mit dieser Merck-Aktivkohle betrieben werden könnte, wird zur Steigerung der Kr-Aufnahmekapazität die Aktivkohle VRG 1-3 der Bergbau-Forschung, Essen, eingesetzt. Die Kenngrößen dieser Aktivkohle und der Aktivkohleschüttung der Kr-Auffangflasche sind in Tab. 4-2 zusammengestellt.

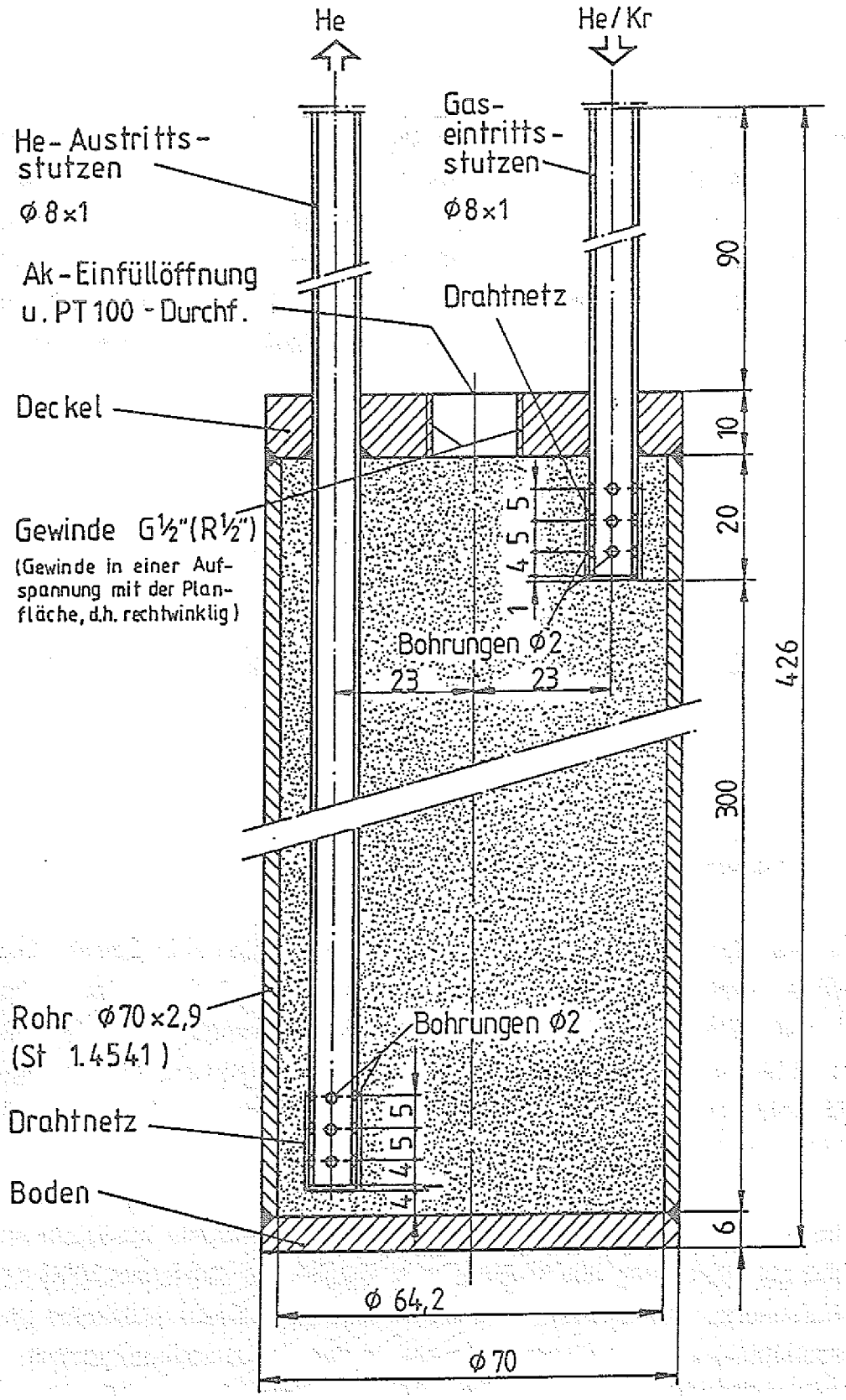


Abb. 4-4: Krypton-Auffangflasche mit 1 Liter Aktivkohle

Bezeichnung	Einheit	Aktivkohleschüttung Ringschalenadsorber
Aktivkohle		
* Typ	-	Merck 9426
* Hersteller	-	Merck AG, Darmstadt
* Form	-	Bruchkorn
* Körnung	mm	0,5 - 0,85
* He-Dichte	g/l	2100
* Hg-Dichte	g/l	740
* Rütteldichte	g/l	410
* BET-Oberfläche	m^2/g	900
Ak-Schüttung		
* Innen-Ø	cm	6
* Außen-Ø	cm	10
* Höhe	cm	100
* Querschnitt	cm^2	50,3
* Volumen	l	5

Tab. 4-1: Kenngrößen der verwendeten Merck-Aktivkohle 9426 der Ringschalenadsorber /1-5/, /7-1/

Bezeichnung	Einheit	Aktivkohleschüttung Kr-Auffangflasche
Aktivkohle		
* Typ	-	VRG 1-3
* Hersteller	-	Bergbau-Forschung GmbH
* Form	-	Bruchkorn
* Körnung	mm	1 - 3
* Schüttelgewicht	g/l	530 ± 30
* BET-Oberfläche	m^2/g	665 ± 55
Ak-Schüttung		
* Durchmesser	mm	64,2
* Höhe	mm	320
* Querschnitt	cm^2	32,4
* Volumen	l	1

Tab. 4-2: Kenngrößen der verwendeten Aktivkohle VRG 1-3 der Kr-Auffangflasche /1-2/, /1-5/

4.2 Krypton-Abtrennversuche

Die Versuche mit der Laboranlage lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Dabei handelt es sich einerseits um Kr-Abtrennversuche aus einem Auflöserabgassimulat und andererseits um die Kr-Abtrennung aus einem bei der Hochdrucklampenfertigung anfallenden Kr-85-haltigen Leckgases.

4.2.1 Auflöserabgassimulat

4.2.1.1 Zusammensetzung des Abgassimulats

Das bei Wiederaufarbeitungsanlagen anfallende, vorgereinigte Auflöserabgas setzt sich aus den Hauptluftbestandteilen N_2, O_2 und Ar sowie verschiedenen Spurenelementen zusammen. Eine typische Abgaszusammensetzung ist nachfolgend zusammengestellt:

Stickstoff (N_2)	ca.	78 Vol.%
Sauerstoff (O_2)	ca.	21 Vol. %
Argon (Ar)	ca.	1 Vol. %
Xenon (Xe)	ca.	1000 vpm
Kohlendioxid (CO_2)	ca.	300 vpm
Distickstoffmonoxid (N_2O)	ca.	200 vpm
Krypton (Kr)	ca.	100 vpm
Methan (CH_4)	ca.	2 vpm

Zur Begrenzung des Aufwandes, insbesondere des analytischen Aufwandes, wird ein Abgassimulat, bestehend aus dem Trägergas Stickstoff und entsprechenden Beimischungen, Krypton (100 vpm) und Xenon (1000 vpm), verwendet.

Diese Vereinfachung ersetzt natürlich Versuche mit dem gesamten Spurenelementspektrum nicht. Sie sind aber dennoch in gewissen Grenzen repräsentativ, da Sauerstoff und Argon ein ähnliches Adsorptions-/Desorp-tionsverhalten aufweisen wie Stickstoff; Kohlendioxid und Distickstoffmonoxid in erster Näherung durch Xenon abgedeckt werden und schließlich Methan ein nahezu identisches Adsorptions-/Desorptionsverhalten zeigt wie Krypton.

4.2.1.2 Beladung

Die Beladung der beiden Säulen erfolgt bei diesem Standardversuch mit dem Trägergas Stickstoff. Der Durchfluß beträgt ca. 6,7 Nm^3 (N_2)/h, wobei die Xe/Kr-Beimischung bei ca. 0,1/0,01 Vol.% liegt. Die Beladezeit t_B beträgt ca. 3 Stunden. Die verschiedenen Kenndaten der Beladephase sind in Tab. 4-3 zusammengestellt.

4.2.1.3 Regeneration

Die Regeneration erfolgt bei diesem Versuch mit einem He-Spülstrom von V_{He} = 6 Nl/min, die Haltetemperatur 1 der 1./2. Kolonne beträgt -30/-60°C. Die verschiedenen Kenndaten und Ergebnisse der Regenerationsphase sind ebenfalls in Tab. 4-3 zusammengestellt. Zusätzlich ist in Abb. 4-5 das Betriebsdiagramm des Versuchs dargestellt.

Das Betriebsdiagramm zeigt, daß die Kr-Desorption nach einer Regenerationsdauer von t_R = 110 min beginnt. Die Stickstoffkonzentration im He-Spülgas beträgt zu diesem Zeitpunkt ca. 400 vpm. Zu Beginn der Heizphase 2 (t_R = 115 min) beträgt die mittlere Aktivkohletemperatur der ersten bzw. zweiten Säule ca. -30°C bzw. -56°C (Isolationsverluste und Erwärmungen infolge Spülgas).

Durch den erneuten Heizvorgang steigen die Krypton- und Stickstoffkonzentrationen im Effluent stark an und erreichen mit ca. 3,8 Vol.% (Kr) bzw. 2400 vpm (N_2) nach t_R = 140 min Maxima. Nach einer Regenerationszeit von ca. 160 min endet die Kr-Desorption und gleichzeitig beginnt die Xe-Desorptionsphase, die nach einer Regenerationszeit von 150 bis 160 min ein langestrecktes Maximum erreicht und nach t_R = 220 min endet.

Am Ende des Versuchs (t_R = 245 min) wird im He-Spülgas noch ein Reststickstoffgehalt von ca. 40 vpm gemessen.

Bezeichnung	Einheit	Wert	Bemerkung
Aktivkohleschüttung			
- Innen-Ø D_i	cm	6,0	
- Außen-Ø D_a	cm	10,0	
- Höhe H	cm	100,0	je Kolonne
- Querschnitt A_{Ak}	cm²	50,3	Ak-Ringfläche
- Volumen V_{Ak}	l	5,0	je Kolonne
Beladestrom $\dot{V}_B$	Nm³/h	6,7	Stickstoff als Trägergas
Kr-Konzentration	Vol.%	-	
Xe-Konzentration	Vol.%	-	
Gasverbrauch			
- Stickstoff	Nm³	20,7	während t_B
- Krypton	Nl	2,1	
- Xenon	Nl	21,0	
Abkühlzeit t_1	min	90	von RT auf -130/-160°C
Beladezeit t_B	min	185	
Beladetemperatur	°C	-130/-160	Abweichung: -5°C
Leerrohrgeschwindig-	cm/s	37,0	Basis: Normzustand
keit	cm/s	13,9	Basis: 1,25 bar/-145°C
Systemdruck			
- vor Vorkühler	bar	1,15	
- hinter Kolonne 2	bar	1	
- Druckverlust Δp	bar	0,15	über Vorkühler, Zwischenkühler und beide Kolonnen

Tab. 4-3: Wesentliche Kenndaten und Ergebnisse des Adsorptionsversuchs 11/87/RP (18) mit einem Auflöserabgassimulat (Blatt 1 von 2)

Bezeichnung	Einheit	Wert	Bemerkung
He-Spülstrom $\dot{V}_{He}$	Nl/h	360	= 6 Nl (He)/min
He-Verbrauch V_{He}	Nl	1470	
Regenerationszeit t_R	min	225	
	min	245	bis Ende Xe-Desorption inklusive Nachspülphase
Heizdauer 1	min	35	von - 130/-160°C auf -32/-62°C
Haltezeit 1	min	80	
Heizdauer 2	min	80	von -30/-56°C auf +150°C
Haltezeit 2	min	45	
Heizrate 1	grd/min	2,9	
Heizrate 2	grd/min	2,5	
Haltetemperatur 1	°C	-32/-62	Erwärmung der Adsorber während der Haltezeit 1 auf -30°C/-56°C (Mittelwerte)
Haltetemperatur 2	°C	+150	Abweichung: + 6/-15°C

Besonderheiten:
- Trägergas: Stickstoff (N_2)
- N_2-Beladestrom $\dot{V}_B$ = 6,7 Nm³/h
- Xe-/Kr-Beimischung 0,1/0,01 Vol.%
- He-Spülfluß $\dot{V}_{He}$ = 6 Nl/min (360 Nl/h)
- Haltetemperatur 1 bei -30/-60°C
- N_2-Grundlevel von < 50 vpm nach t_R = 200 min
- Kr-Reinheit in der Lagerflasche ca. 85 Vol.%, Rest N_2

Tab. 4-3: Wesentliche Kenndaten und Ergebnisse des Adsorptionsversuchs 11/87/RP (18) mit einem Auflöserabgassimulator (Blatt 2 von 2)

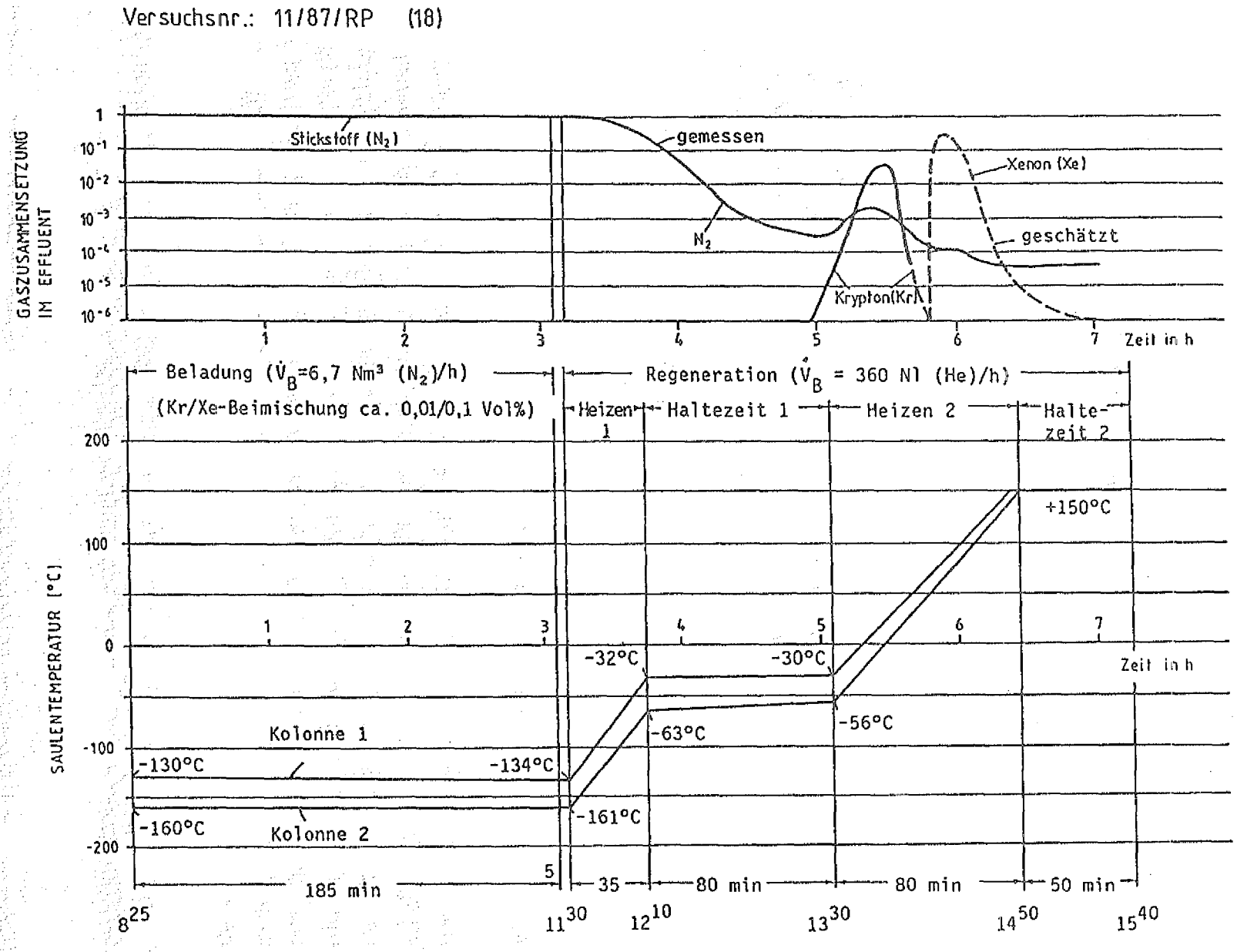


Abb. 4-5: Betriebsdiagramm des Kr-Abtrennversuchs 11/87/RP (18) mit einem Auflöserabgassimulator

4.2.1.4 Krypton-Produktreinheit

Die Kryptonreinheit in der Lagerflasche wird durch den während der Kr-Desorptionsphase gleichzeitg freigesetzten Stickstoff bestimmt. Wird das Krypton bei Konzentrationen $C_{Kr} \geq$ zur Lagerflasche geleitet, so ergibt sich eine Kr-Reinheit in der Flasche von ca. 85 Vol.%, die restlichen 15 Vol.% sind Stickstoff.

4.2.1.5 Bewertung

Der Versuch hat gezeigt, daß bei der gewählten Fahrweise der Laboranlage die Krypton-Abtrennung funktioniert und mit ca. 85 Vol.% eine ausreichende Kr-Produktreinheit erreicht wird. Nachteilig wirkt sich jedoch das rasche Aufeinandertreffen von Kr-Desorptionsende und Xe-Desorptionsbeginn aus, da dadurch die Verschleppung von Xenon ins Kryptonprodukt nur bei optimaler Wahl des Umschaltzeitpunktes vermieden werden kann. Durch Verlängerung der Adsorber könnte dieser Einfluß verringert und die Abtrennung noch weiter verbessert werden.

4.2.2 Hochdrucklampen-Leckgas

Bei der OSRAM-Hochdrucklampenfertigung wird als Vorionisator ein Kr-85-haltiges Füllgas verwendet. Fertigungsbedingt fällt dabei jedoch ein Kr-85-kontaminiertes Leckgas an, das zur Zeit in Druckgasflaschen zwischengelagert wird. Zur Verringerung des "Abfallvolumens" ist die Abtrennung des Krypton-85 aus dem Leckgas wünschenswert. Im Gegensatz zum Auflöserabgas mit ca. 100 vpm Krypton ist die Kr-Konzentration im Leckgas mit ca. 0,3 vpm jedoch um ca. 2 Größenordnungen geringer.

Es soll nun gezeigt werden, daß selbst bei solch geringen Kr-Konzentrationen die Kr-Abtrennung auf adsorptivem Wege mit der Laboranlage funktioniert.

4.2.2.1 Leckgas-Zusammensetzung

Während der Beladephase wird erstmals ein Kr-85-haltiges Prozeßgas eingesetzt. Dieses Prozeßgas fällt bei der OSRAM-Hochdrucklampenfertigung als Leckgas an.

Die Zusammensetzung dieses Leckgases kann Tab. 4-4 entnommen werden /4-2/. Danach beträgt die Kr-Konzentration etwa 0,28 vpm, wobei der Kr-85-Anteil jedoch nur bei ca. 5 % liegt.

Element	Einheit	Zusammen-setzung	Schwankungs-breite
Argon (Ar)	Vol.%	80	± 10
Stickstoff (N_2)	Vol.%	16	± 8
Sauerstoff (O_2)	Vol.%	4	± 2
Kohlendioxid (CO_2)	vpm	300	±100
Wasserstoff (H_2)	vpm	40	-
Krypton	vpm	0,28	-

Tab. 4-4: Mittlere Zusammensetzung des Leckgases aus der OSRAM-Hochdrucklampenfertigung /4-2/

4.2.2.2 Beladung

Zur Beladung der Ringschalenadsorber stehen ca. 4,4 Nm^3 Leckgas zur Verfügung. Die spezifische Kr-85-Radioaktivität liegt im Mittel bei

ca. 20 μCi/l (spez. Radioaktivität)

bzw. 7,4-7,8·10^5 Bq/l, so daß eine Krypton-85-Gesamtradioaktivität von

ca. 92 mCi (Gesamtradioaktivität)

bzw. ungefähr 3,4·10^9 Bq resultiert. Bei Beladetemperaturen von ca. -130°C (Adsorber 1) bzw. ca. -160°C (Adsorber 2) wird ein Prozeßgasdruchsatz von im Mittel $\dot{V}_B$ = 4,1 Nm^3/h gewählt, so daß die Beladephase nach t_B = 65 Minuten endet. Die verschiedenen Kenndaten des Versuchs sind in Tab. 4-5 zusammengestellt.

Im Gegensatz zu den Beladephasen der Kr-Abtrennversuche mit inaktivem Gas wird bei diesem Versuch das gereinigte, kryptonfreie Prozeßgas (Ar, N_2, O_2) nach Verlassen des zweiten Adsorbers zu einem Methandurchflußzähler geleitet und dort ausgemessen. Während der gesamten Beladephase ist jedoch kein Anstieg der Zählrate bzw. kein Kr-Durchbruch zu beobachten.

Nach Ende der Beladephase werden die Aktivkohlesäulen mit einem Kontaminationsmeßgerät ausgemessen. Danach befindet sich das Krypton in den oberen 2/3 von Adsorber 1 bzw. ist dort adsorbiert.

4.2.2.3 Regeneration

Ausgehend von den Temperaturen am Ende der Beladephase, ca. -127°C Adsorber 1 bzw. ca. -167°C Adsorber 2, wird die Regenerationsphase eingeleitet. Dazu werden die Adsorber in zwei Heizstufen auf etwa +145°C erwärmt. Der He-Spülgasstrom beträgt im Mittel $\dot{V}_{He}$ = 6 Nl/min . Die Kenndaten und Ergebnisse sind in Tab. 4-5 zusammengestellt. Das Betriebsdiagramm ist in Abb. 4-6 dargestellt.

Während der beiden Heizphasen kommt es bei der Heizung von Adsorber 2 zwar zu einer Funktionsstörung, die eine ungleichmäßige Erwärmung der Aktivkohleschüttung zur Folge hat. Eine merkliche Beeinträchtigung des Desorptionsprozesses ist jedoch nicht festzustellen.

Im Verlauf von Heizphase 1 und anschließender Haltephase 1 desorbieren erwartungsgemäß ausschließlich die Hauptluftbestandteile Stickstoff, Sauerstoff und Argon. Zur Detektion des Kr-Durchbruchs wird das Spülgas nach Verlassen von Adsorber 2 mit einem Methandurchflußzähler ausgemessen. Nach einer Regenerationsdauer t_R = 182 min wird hier der doppelte Nulleffekt gemessen, d. h. die Kr-85-Radioaktivität beträgt etwa 1 Bq/l.

Daraufhin wird dieser Kr-85-haltige Spülgasstrom zur Auffangflasche umgeleitet und gleichzeitig mittels Szintillationszähler überwacht. Zur Beschleunigung der Desorption wird dann die zweite Heizphase gestartet (t_R = 195 min). Die Luftkonzentration beträgt zu diesem Zeitpunkt ca. 150 vpm, die Kr-85-Radioaktivität ist auf ca. $5{,}5 \cdot 10^5$ Bq/l (= 0,2 vpm Kr) angestiegen.

Bezeichnung	Einheit	Wert	Bemerkung
Aktivkohleschüttung			
- Innen-Ø D_i	cm	6,0	
- Außen-Ø D_a	cm	10,0	
- Höhe H	cm	100,0	je Kolonne
- Querschnitt A_{Ak}	cm^2	50,3	Ak-Ringfläche
- Volumen V_{Ak}	l	5,0	je Kolonne
Beladestrom $\dot{V}_B$	Nm^3/h	6,7	OSRAM-Lampfenfüllgas
Kr-Konzentration	vpm	0,28	mit 5 % Krypton-85
CO_2-Konzentration	vpm	300	
Gasverbrauch			
- Stickstoff	Nm^3	10,6	Abkühlphase
- Prozeßgas	Nm^3	4,4	Beladephase
* Krypton	Ncm^3	1,2	= 0,28 vpm
* CO_2	Ncm^3	1350	= 300 vpm
Kr-85-Radioaktivität im Prozeßgas			
- spezifisch	Bq/l	$7{,}6 \cdot 10^5$	= 21 µCi/l
- gesamt	Bq	$3{,}4 \cdot 10^9$	= 92 mCi
Abkühlzeit t_1	min	110	von RT auf -130/-160°C
Beladezeit t_B	min	65	
Beladetemperatur	°C	-130/-160	Abweichung: +5°C
Leerrohrgeschwindig-	cm/s	22,4	Basis: Normzustand
keit	cm/s	8,9	Basis: 1,1 bar/-145°C
Systemdruck			
- vor Vorkühler	bar	1,15	Beladephase
- hinter Kolonne 2	bar	1	Beladephase
- Druckverlust Δp	bar	0,15	über Vorkühler, Zwischenkühler und beide Kolonnen

Tab. 4-5: Wesentliche Kenndaten und Ergebnisse des Adsorptionsversuchs 06/90/RS mit einem Kr-85-haltigen Prozeßgas (Blatt 1 von 2)

Bezeichnung	Einheit	Wert	Bemerkung
He-Spülstrom $\dot{V}_{He}$	Nl/h	360	= 6 Nl (He)/min
He-Verbrauch V_{He}	Nl	1890	inklusive Vorspülphase
Regenerationszeit t_R	min	305	ohne Vorspülphase
Heizdauer 1	min	35	Adsorber 1
	min	25-60	Adsorber 2
Haltezeit 1	min	160	Adsorber 1
	min	135-170	Adsorber 2, Temperaturen lange Zeit zu hoch
Heizdauer 2	min	80	von -17/-32°C auf +145°C
Haltezeit 2	min	50	
Heizrate 1	°C/min	≤ 4,0	
Heizrate 2	°C/min	≤ 2,2	Erwärmung der Adsorber
Haltetemperatur 1	°C	-33/-70	während der Haltezeit 1 auf -17°C/-32°C (Mittelwerte)
Haltetemperatur 2	°C	+145	Abweichung: + 20/-30°C

Besonderheiten:
- Kontaktgas Abkühlung: Stickstoff (N_2)
- Trägergas Beladung: Lampfenfüllgas (80 Vol.% Ar)
- Beladestrom $\dot{V}_B$ = 4,1 Nm³/h, t_B = 65 Minuten
- CO_2/Kr-Konzentration 300/0,28 vpm
- He-Spülfluß $\dot{V}_{He}$ = 6 Nl/min (360 Nl/h)
- Haltetemperatur 1: bei -30 ± 3°C/-55°C (± 25°C)
- rechnerische Kr-Reinheit ca. 1 Vol.% , d.h. Aufkonzentrierung um etwa Faktor 30.000, Rest ist Luft, d.h. Stickstoff, Sauerstoff und Argon

Tab. 4-5: Wesentliche Kenndaten und Ergebnisse des Adsorptionsversuchs 06/90/RS mit einem Kr-85-haltigen Prozeßgas (Blatt 2 von 2)

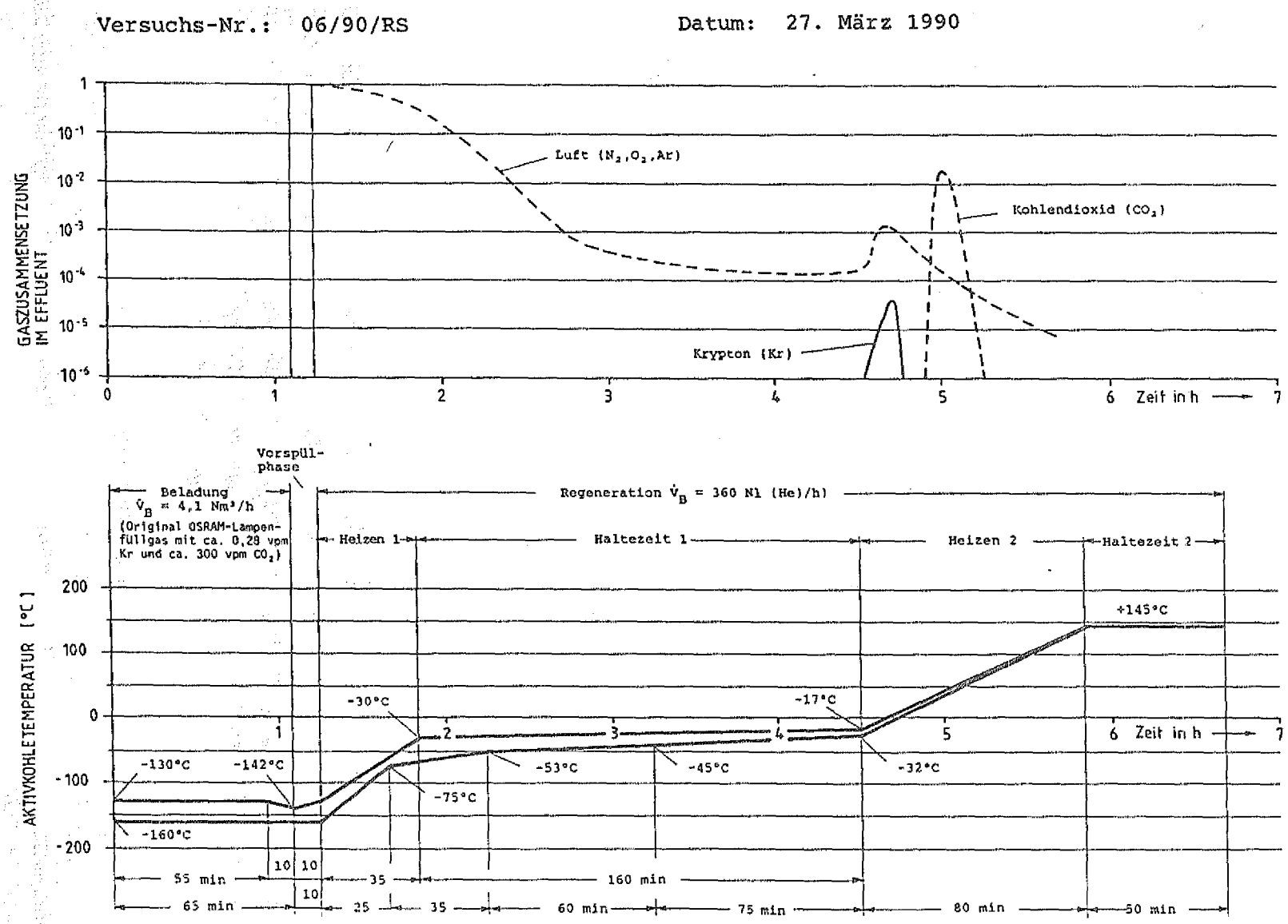


Abb. 4-6: Betriebsdiagramm des ACHAT-Demonstrationsversuchs mit Kr-85-haltigem Hochdrucklampengas

Durch den erneuten Heizvorgang (Heizphase 2) steigen die Luft- und Kr-Konzentrationen im abströmenden He-Spülgas stark an, so daß nach t_R = 204 min das Luftmaximum und etwa 5 Minuten später, d.h. t_R = 209 min, das Kr-Maximum auftritt. Die maximale Kr-85-Radioaktivität beträgt

ca. $1{,}14 \cdot 10^8$ Bq/l (Kr-Maximum),

die daraus resultierende Konzentration im Helium betrug ungefähr 41 vpm Krypton (gesamt). In der Folgezeit nimmt die Luftkonzentration und vor allem die Kr-Konzentration rasch ab. Nach einer Regenerationsdauer von ca. 217 Minuten ist die Zählrate des Szintillationszählers nur noch 20 % höher als der Nulleffekt von ca. 800 Imp/min, so daß der He-Spülstrom nach Verlassen von Adsorber 2 wieder direkt zum Methandurchflußzähler geleitet wird und nicht mehr zur Kr-Auffangflasche. Daraus ergibt sich eine Kr-Desorptionsdauer von insgesamt ca. 35 Minuten.

Wenige Minuten nach dem Kr-Desorptionsende erfolgt der CO_2-Durchbruch (t_R = 220 min). Das CO_2-Maximum wird nach ca. 226 min detektiert und das Ende der CO_2-Desorptionsphase nach ca. 241 Minuten, so daß die gesamte CO_2-Desorptionsphase nach ca. 21 Minuten endet.

4.2.2.4 Krypton-Produktreinheit

Da während der Kr-Desorptionsphase die Luftkonzentration im abströmenden He-Spülgas nicht analysiert werden kann, läßt sich die Kr-Produktreinheit nur schätzen. In Anlehnung an die bei Vorversuchen (Kr-Abtrennung aus Preßluft /4-2/) ermittelten Luftkonzentrationen (Luft-Maximum ca. 1400 vpm) errechnet sich im vorliegenden Fall eine Kr-Produktreinheit in der Auffangflasche von

ca. 1 Vol.% (Kr-Produktreinheit).

Dies entspricht einer Aufkonzentrierung des Kryptons in der Auffangflasche um etwa Faktor 30.000.

4.3 Bewertung

Der Demonstrationsversuch zur Kr-Abtrennung aus dem original OSRAM-Lampengas zeigt, daß auch bei der sehr geringen Kr-Eingangskonzentration von nur ca. 0,28 vpm, das Verfahren der Adsorptiven Chromatographischen Kr-Abtrennung bei Tieftemperatur (ACHAT) funktioniert und eine zufriedenstellende Reinigung des OSRAM-Gases mit der Laboranlage möglich ist. Die Kr-Produktreinheit liegt bei ca. 1 Vol.%.

Will man die Kr-Fraktion weiter aufkonzentrieren, so ist der ACHAT-Prozeß mit diesem Gas zu wiederholen. In diesem Fall wird eine Kr-Produktreinheit von mehr als 90 Vol.% erwartet.

5 Pilotanlage

5.1 Aufbau

Die Pilotanlage zur adsorptiven Kr-Abtrennung besteht aus zwei Röhrenkolonnen, einem Vor- und einem Zwischenkühler, der Prozeßsteuerung und der Medienversorgung. Abb. 5-1 zeigt die Anlage mit den verschiedenen Komponenten.

5.1.1 Röhrenkolonnen

Die beiden Aktivkohlekolonnen bzw. Röhrenkolonnen stellen das eigentliche Herzstück der gesamten Anlage dar. Jede Kolonne besteht aus einem vertikal angeordneten Adsorberrohrbündel, das partiell mit Aktivkohle gefüllt ist. Neben dem Adsorberbündel sind ein He-LN_2-Wärmetauscher, eine elektrische Heizeinheit und eine He-Umwälzeinrichtung integriert. Der prinzipielle Aufbau ist aus Abb. 5-2 und 5-3 ersichtlich /3-1, /5-1/.

Rohrbündel

Das Rohrbündel besteht aus insgesamt 23 Rohren, von denen jedoch nur 13 mit Aktivkohle (Merck 9426) gefüllt sind. Die restlichen 10 leeren Rohre sind dicht verschweißt und im Randbereich des Bündels angeordnet; hierdurch soll der strömungstechnische Randeinfluß auf die Wärmeübertragung vermindert werden. In Anlehnung an die im Labor getesteten Säulen wird ein Rohrinnendurchmesser von ca. 35 mm gewählt. Die Rohr- bzw. Säulenlänge von ca. 1600 mm resultiert aus der Detailplanung durch die Siemens AG, wobei eine maximale Beladedauer von ca. 6 Stunden berücksichtigt ist. Tab. 5-1 enthält die wesentlichen Kenndaten des Adsorberrohrbündels /3-1/.

Die Anordnung der Rohre ist in Abb. 5-2 und 5-3 gut erkennbar. Abb. 5-4 zeigt zusätzlich Montagebilder mit der Vorderansicht des Rohrbündels (He-Eintrittsseite) und der Rückansicht der Heiz-/ Kühlelemente (He-Austrittsseite), die hinter dem Bündel angeordnet sind.

Heiz- und Kühleinrichtung

Die Röhrenkolonne wird mit 5 Elektroheizelementen beheizt, die vertikal stehend

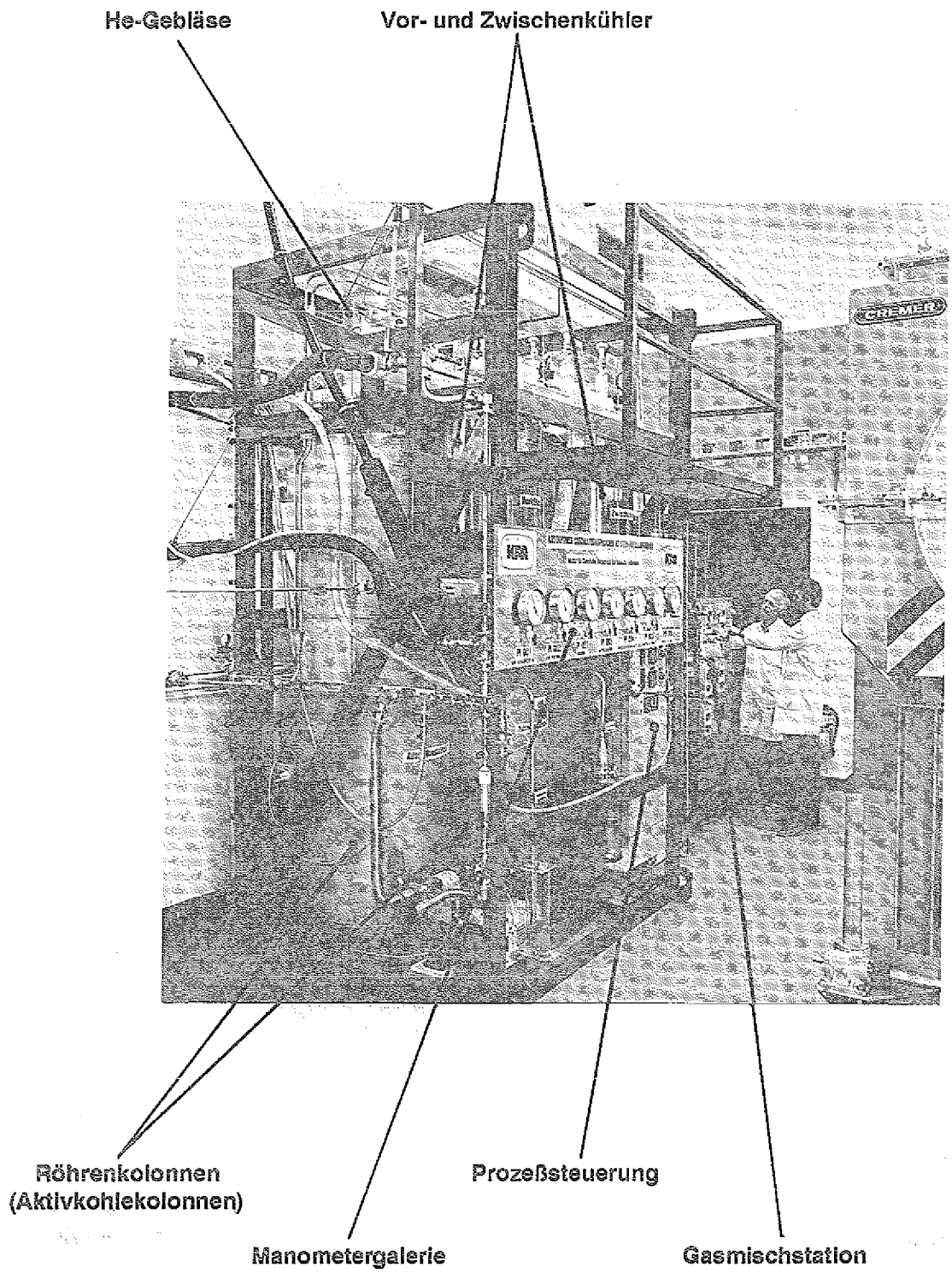


Abb. 5-1: Bild der Pilotanlage zur adsorptiven Kr-Abtrennung

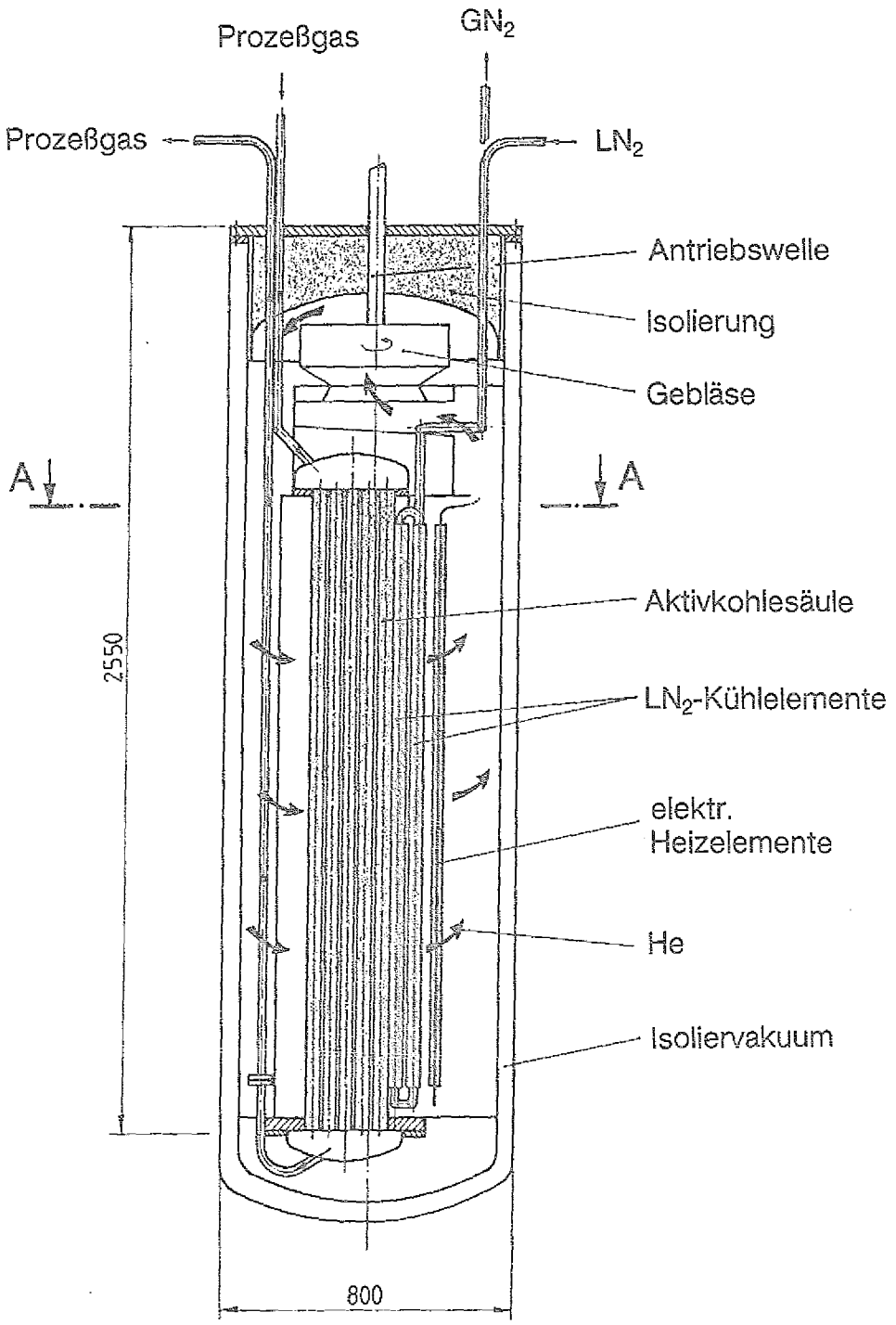


Abb. 5-2: Prinzipieller Aufbau der Röhrenkolonne zur adsorptiven Kr-Abtrennung /5-1/

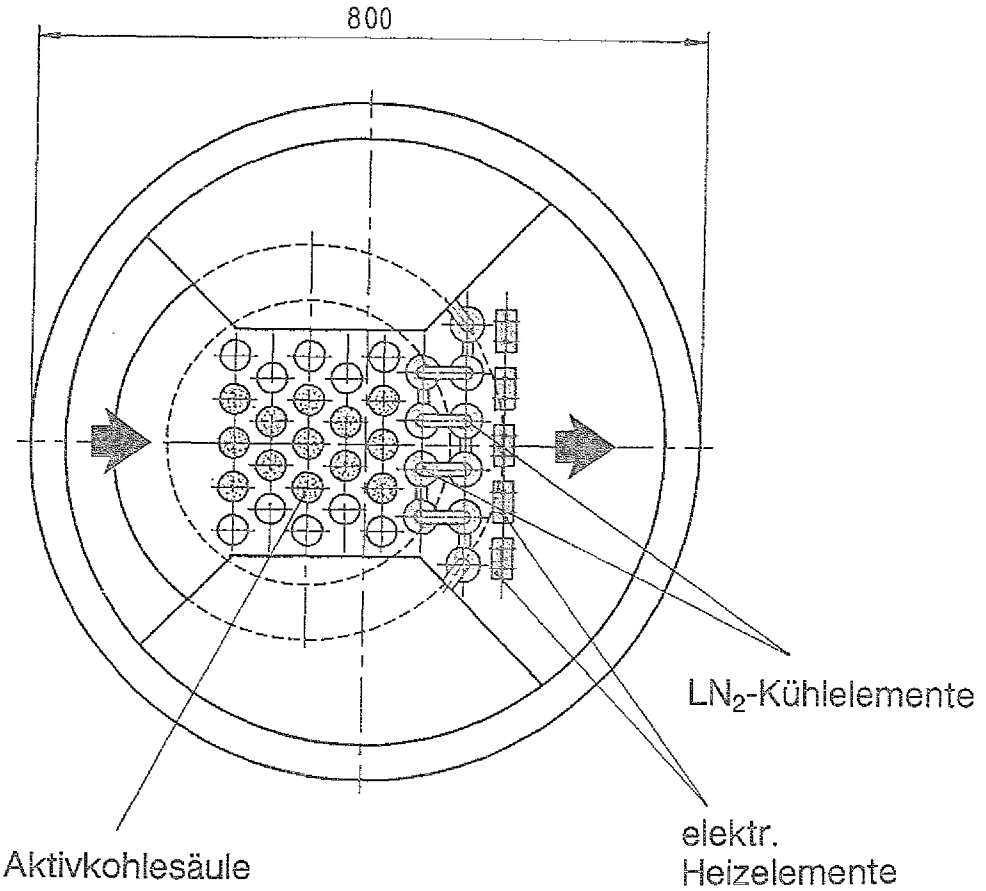


Abb. 5-3: Schnitt A-A der Röhrenkolonne zur adsorptiven Kr-Abtrennung

Bezeichnung	Einheit	Wert	Bemerkung
Anzahl Säulen	-	23	je Kolonne
Anzahl Ak-Säulen	-	13	mit Aktivkohle
Rohrleitung	mm	50	Dreiecksteilung
Säulen - Ø D_i - Ø D_a	mm mm	35 36,8	
Säulenhöhe H	cm	160	mittlere Ak-Füllhöhe ca. 156 cm
Querschnitt A_{Ak}	cm^2 cm^2	9,6 125	je Säule je Kolonne
Volumen V_{Ak}	l l	1,5 19,5	je Säule je Kolonne
Aktivkohlesorte	-	9624	Merck AG
Schüttdichte Ak	kg/m^3	410	
Rohrwerkstoff	-	1.4311	CrNi-Stahl
Leerrohrgeschwindigkeit	cm/s	≤ 30	Normzustand
Prozeßgasdurchsatz	Nm^3/h	≤ 1 $\leq 13,4$	je Säule je Kolonne

Tab. 5-1: Wesentliche Kenndaten des Adsorberrohrbündels der Röhrenkolonnen

hinter dem Rohrbündel angeordnet sind. Die Heizleistung beträgt ca. 2 kW pro Heizelement bzw. insgesamt cas 10 kW pro Kolonne. Die Anordnung der Heizelemente ist aus Abb. 5-2 und 5-3 ersichtlich.

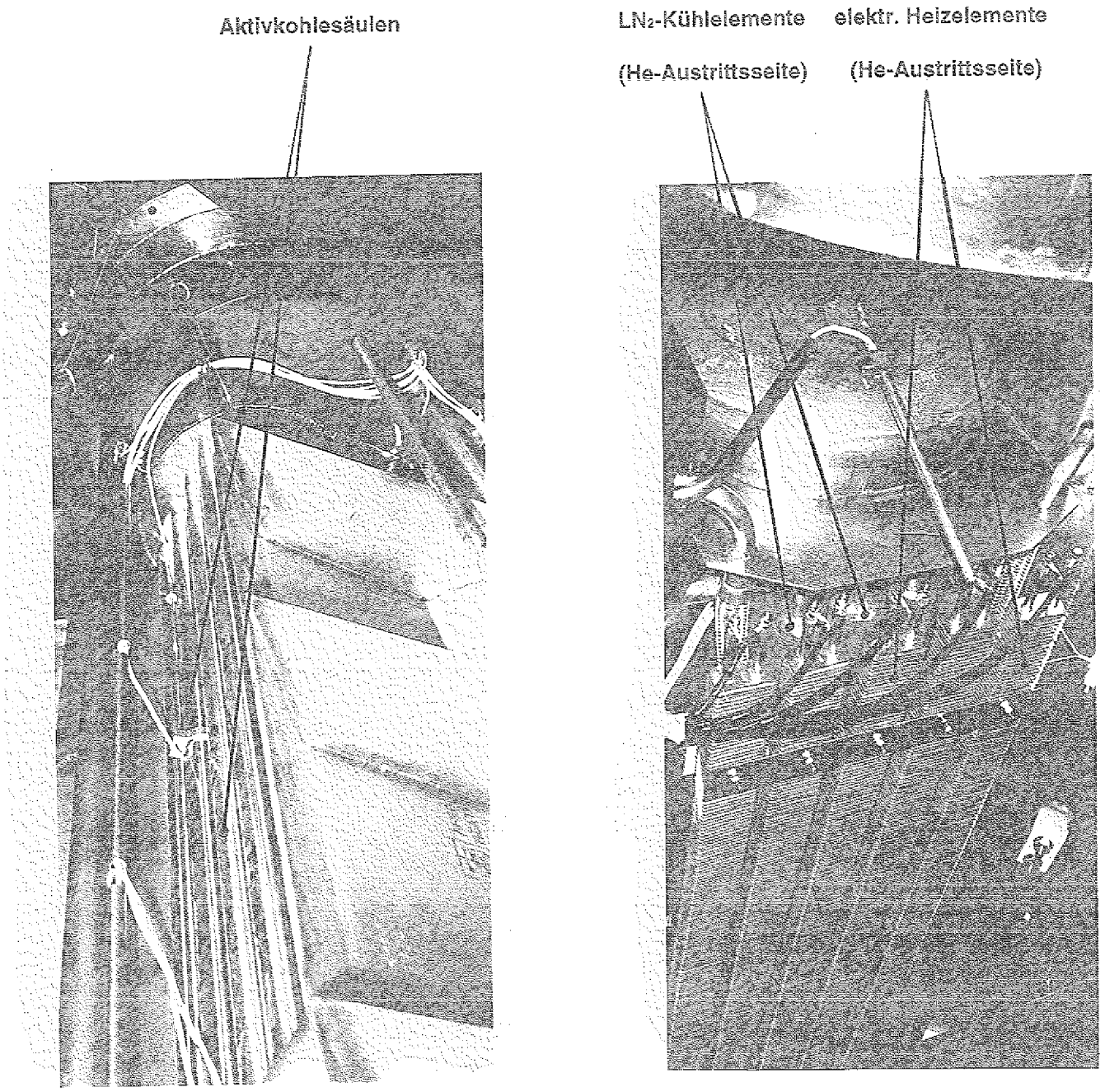
Zur Kühlung der Röhrenkolonne bzw. der Aktivkohlesäulen ist ein Flüssigstickstoff-Helium-Wärmetauscher vorgesehen. Dieser besteht aus insgesamt 10 Rippenrohrkühlelementen, die in zwei Reihen stehend hinter dem Rohrbündel angeordnet sind. Die Wärmetauscherfläche beträgt ca. 0,75 m² pro Kühlelement bzw. insgesamt ca. 7,5 m² pro Kolonne /1-12/.

He-Umwälzung

Zur Übertragung der Wärme beim Heizen und Kühlen wird als Wärmeträgermedium Helium verwendet. Der Wärmetransport wird durch Umwälzung des Heliums mittels Gebläse sichergestellt. Abb. 5-2 zeigt den Weg des Heliums während der Umwälzung. Demnach wird das Helium zuerst vom Gebläse zum Rohrbündel geleitet, umströmt die Rohre bzw. Säulen, dann die LN_2-Kühlelemente und zuletzt die Heizelemente und gelangt wieder zum He-Gebläse. Durch Anordnung der Heiz- und Kühlelemente hinter dem Rohrbündel wird erreicht, daß selbst bei ungleichmäßiger Erwärmung/Abkühlung des Wärmeträgermediums auf dem Weg zum Rohrbündel eine Vermischung des Heliums zustande kommt d.h. die He-Temperaturen vergleichsmäßigt werden.

Zur Minimierung radialer und axialer Temperaturen ist eine hohe He-Umwälzrate sinnvoll. Daher wird bei den Versuchen eine mittlere He-Umwälzrate von 4400 1/h gewählt. Bei einem freien Gasvolumen der Kolonne von ca. 800 l entspricht dies einer umgewälzten He-Menge von ca. 3500 m^3/h. In diesem Fall resultiert eine Anströmgeschwindigkeit des Rohrbündels von ca. 2,4 m/s und eine Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des Bündels von sogar ca. 9,2 m/s.

Der Betriebsdruck auf der He-Umwälzseite ist während der verschiedenen Betriebsphasen (Heizen, Kühlen) konstant und beträgt etwa 1 bar. Dies wird durch ein spezielles Gasometer erreicht, das die He-Expansionsgasmenge aus den beiden Kolonnen aufnimmt (Heizen) bzw. die He-Kontraktionsgasmenge abgibt (Kühlen). Das Gasometer hat ein Volumen von etwa 7,5 m^3.



Rohrbündel Vorderansicht
(He-Eintirttsseite)

Rohrbündel Rückansicht
(He-Austrittsseite)

Abb. 5-4: Montagebilder des Rohrbündels und der Heiz- und Kühlelemente

5.1.2 Vor- und Zwischenkühler

Zur Abkühlung des Prozeßgases auf die Betriebstemperatur der ersten Kolonne von -130 °C und zur Abkühlung des Prozeßgases von -130°C auf die Betriebstemperatur der zweiten Kolonne von -160°C sind ein Vor- und Zwischenkühler vorgesehen. Die beiden Wärmetauscher sind baugleich ausgeführt, als Kühlmedium wird Flüssigstickstoff (LN_2) verwendet. Der prinzipielle Aufbau der Kühler ist in Abb. 5-5 dargestellt /5-2/.

Die beiden Kühler enthalten je zwei Spiralrohrwendel für Prozeßgas (primärseitig) und für Flüssigstickstoff (sekundärseitig), die in einem Aluminiumblock eingegossen sind. Dieser Alublock hat einen Durchmesser von 250 mm und eine Höhe von ebenfalls 250 mm. Die Isolierung des Wärmetauschers erfolgt mit Polyurethan.

Die Kühlleistung des Wärmetauschers ist abhängig vom jeweiligen Betriebszustand (Abkühlen, Beladen). Während der Beladephase ergibt sich bei maximalem Gasdurchsatz eine mittlere Kühlleistung von

ca. 740 W	(Vorkühler,	$\Delta\vartheta$ = 150°C) bzw.
ca. 170 W	(Zwischenkühler,	$\Delta\vartheta$ = 30°C),

die durch eine adäquate LN_2-Zufuhr gewährleistet wird. Die Regelung der Kühlleistung erfolgt automatisch über PID-Regler.

5.1.3 Prozeßsteuerung

Die Prozeßsteuerung umfaßt die PID-Regler für Vor- und Zwischenkühler, die PID-Regler der beiden Röhrenkolonnen, die Drehzahlregler der beiden He-Gebläse und die Meßwertaufarbeitung für die Temperaturgeber (Pt 100).

Bei den Reglern für Vor- und Zwischenkühler handelt es sich um jeweils zwei Digitalregler vom Typ MINICOR mit PID-N-Verhalten der CORECI GmbH. Die Regelung erfolgt in Abhängigkeit von der Alublock-Temperatur und der Prozeßgastemperatur hinter den jeweiligen Kühler.

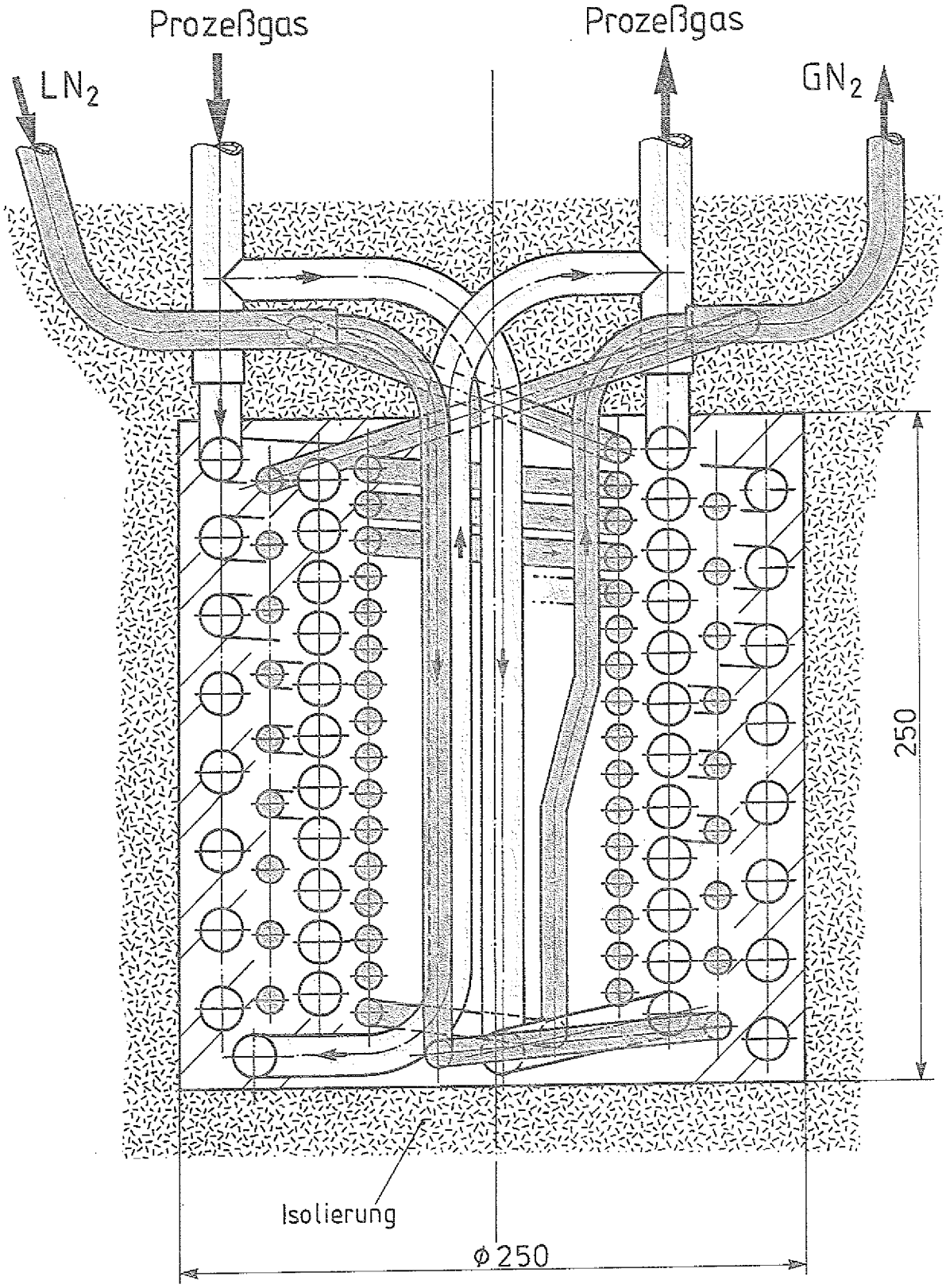


Abb. 5-5: Prinzipieller Aufbau von Vor- und Zwischenkühler /5-2/

Die Regelung der beiden Röhrenkolonnen erfolgt mit je einem Digitalregler vom Typ MICORCOR II MCI mit PID-N-Verhalten, die ebenfalls von der CORECI GmbH stammen.

Zur Regelung der Gebläsedrehzahl wird je Kolonne ein Frequenzumrichter bzw. Frequenzumwandler vom Typ SAMI miniStar eingesetzt. Dieser Frequenzumwandler ist zur stufenlosen Drehzahlregelung geeignet.

5.2 Kr-Abtrennung aus einem Auflöserabgassimulat

5.2.1 Versuchsbetrieb

Der Versuchsbetrieb der Pilotanlage zur Adsorptiven Chromatographischen Kr-Abtrennung bei Tieftemperatur (ACHAT) kann in die Betriebsphasen Abkühlung, Beladung und Regeneration gegliedert werden. Die Versuchsdurchführung stimmt mit nur wenigen Unterschieden bei quasi allen Versuchen überein. Daher sind die Ausführungen zu den nachfolgend beschriebenen Betriebsphasen im Prinzip allgemeingültig.

5.2.1.1 Abkühlung

Zur Einstellung der Betriebstemperaturen der Beladephase muß die Anlage abgekühlt werden, d.h. Vorkühler und Röhrenkolonne 1 auf ca. -130°C sowie Zwischenkühler und Kolonne 2 auf ca. -160°C. Nach Programmierung der relevanten Abkühlparameter, z.B. Abkühldauer, Temperatur etc., wird der Abkühlvorgang automatisch gesteuert bzw. geregelt. Als Kühlmedium wird dabei Flüssigstickstoff (LN_2) eingesetzt, dessen Temperatur etwa -196°C beträgt. Die zur Wärmeübertragung in den Kolonnen vorgesehene He-Umwälzung erfolgt bei einer Gebläsedrehzahl von ca. 1200 1/min bzw. einem He-Umwälzvolumen von ca. 3500 m^3/h.

Während des Abkühlvorganges wird Stickstoffgas durch die Aktivkohlesäulen geleitet. Dadurch soll einerseits der Einfluß des später durch die Säulen strömenden Prozeßgases simuliert werden und andererseits die Luft- bzw. N_2-Adsorption bereits

während der Abkühlphase bis zum Sättigungszustand erfolgen. Die Adsorptionswärme der Luftmoleküle wird auf diesem Wege schon beim Abkühlvorgang mitabgeführt, fällt also während der Beladephase nicht mehr an.

In Anlehnung an den maximalen Prozeßgasdurchsatz von ca. 13,4 Nm^3/h wird der N_2-Durchsatz während der Abkühlung ebenfalls auf $\dot{V}$ = 13,4 Nm^3/h festgelegt. Bei ausreichender LN_2-Versorgung ergeben sich unter Berücksichtigung der in /3-1/ aufgeführten Einstellwerte Abkühlzeiten von etwa 110 Minuten. Daraus errechnet sich eine mittlere Abkühlrate von ca. 1,7°C/min.

5.2.1.2 Beladung

Nach Erreichen der Zieltemperaturen aller Prozeßkomponenten, d.h. Vorkühler und Kolonne 1 etwa -130°C, Zwischenkühler und Kolonne 2 etwa -160°C, wird die Beladephase eingeleitet. Dazu werden einem Trägergas, d.h. Stickstoff (N_2) oder synthetische Luft (21 Vol.% O_2 + 79 Vol.% N_2), die relevanten Spurenverunreinigungen beigemischt.

Die ersten Versuche werden mit Stickstoff als Trägergas und den beiden wichtigsten Spurenverunreinigungen, den Edelgasen Krypton und Xenon, durchgeführt. Der Trägergasdurchfluß beträgt maximal 13,4 Nm^3/h, die Beladedauer ist $\leq$ 6 Stunden. Gemäß den zu erwartenden mittleren Edelgaskonzentrationen im Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage wird die Kr-Beimischung auf 100 vpm und die Xe-Beimischung auf 1000 vpm festgelegt.

Weitere Versuche dienen zur Untersuchung des Verhaltens von zusätzlichen Spurenverunreinigungen, die im vorgereinigten Auflöserabgas von Wiederaufarbeitungsanlagen erwartet werden. Neben den beiden Edelgasen Krypton und Xenon handelt es sich dabei um Argon (Ar), Kohlendioxid (CO_2) und Distickstoffmonoxid (N_2O). In Anlehnung an die bekannten Konzentrationen dieser Spurenverunreinigungen im Auflöserabgas werden dem Trägergas die Spurenelemente wie folgt beigemischt:

- 1 Vol.% Argon (Ar)
- 1000 vpm Xenon (Xe)
- 300 vpm Kohlendioxid (CO_2)
- 200 vpm Distickstoffmonoxid (N_2O)
- 100 vpm Krypton (Kr)

Als Trägergas wird in diesem Fall synthetische Luft eingesetzt. Von den Spurenverunreinigungen des Realgases einer Wiederaufarbeitungsanlage fehlt somit nur noch Methan (CH_4), das an der Merck-Aktivkohle ein nahezu identisches Adsorptions-/Desorptionsverhalten wie Krypton aufweist und daher ohnehin im Kr-Produkt verbleiben wird. Hinzu kommt, daß die CH_4-Konzentration im Abgas mit nur ca. 2 vpm sehr gering ist.

5.2.1.3 Regeneration

Nach Ende der Beladephase werden die beiden Röhrenkolonnen regeneriert. Zur Regenerierung und analog zur gaschromatographischen Trennung werden die Aktivkohlesäulen nach einem bestimmten Temperaturprogramm erwärmt und gleichzeitig mit einem Inertgas (Helium) gespült.

In einem ersten Schritt wird die Aktivkohletemperatur von Kolonne 1 von -130°C auf -30°C und die von Kolonne 2 von -160 auf -60 °C erhöht. Die Heizdauer beträgt bei allen Versuchen etwa 75 min bzw. 80 min. (Rohroberfläche bzw. Aktivkohle), so daß eine mittlere Heizrate von ca. 1,3 bzw ca. 1,2°C/min resultiert. Während dieser Heizphase (Heizen 1) und der anschließenden Haltephase 1 bei -30 bzw. -60°C desorbieren zuerst die Hauptluftbestandteile Argon, Sauerstoff und Stickstoff. Die Ar-Konzentration im abströmenden He-Spülgas von Kolonne 2 nimmt dabei am schnellsten ab und erreicht noch während der Heizphase Werte kleiner 100 vpm.

Die O_2-Moleküle desorbieren schneller als die N_2-Moleküle. Daher ist das N_2/O_2-Verhältnis zu Beginn der Regeneration, d.h. hauptsächlich während der Heizphase 1, immer kleiner als 4 (= natürliches N_2/O_2-Verhältnis in Luft) und anschließend, vor allem während der Haltephase 1, immer größer vier, zeitweise ist das N_2/ O_2-Verhältnis sogar größer 10.

In einem zweiten Schritt werden die Aktivkohlesäulen von Kolonne 1 und Kolonne 2 auf +120°C erwärmt. Diese sog. Heizphase 2 wird in der Regel eingeleitet, wenn das Edelgas Krypton bereits im He-Spülgas nachweisbar ist. Durch den erneuten Heizvorgang wird die Desorption der noch vorhandenen Gaskomponenten beschleunigt. Während dieser Phase verlassen die verschiedenen Gase die Anlage mit dem He-Spülgas in der Reihelnfolge Kr, CO_2, N_2O und Xe. Neben diesen Gaskomponenten desorbiert vor allem zu Beginn der Heizphase 2 auch noch eine kleinere Menge Luft. Diese Luftmenge gelangt ins Kr-Produkt und beeinflußt die Kr-Produktreinheit. Während der Kr-Desorptionsphase wird im Falle einer zusätzlichen Kr-Nachreinigung das abströmende He-Spülgas von Kolonne 2 zur Säule 1 der sog. Nachreinigungseinheit geleitet.

5.2.2 Versuchsergebnisse

Die wesentlichen Randbedingungen und Versuchskenngrößen der Belade- und Regenerationsphasen sowie die Daten der chromatographischen Gastrennung sind für die verschiedenen Versuche in Tab. 5-2 bis 5-5 zusammengestellt /3-1/. Die Ergebnisse sind aufgegliedert nach Versuchen mit ausschließlich Kr/Xe-Beimischungen (Tab. 5-2 und 5-3) und Versuche mit Beimischungen der Edelgase und Spurenelemente (Tab. 5-4 und 5-5). Die Versuchsergebnisse, die z. T. auch in /3-1/, /5-3/ und /5-4/ zusammengestellt sind, lassen sich im einzelnen wie folgt darstellen.

5.2.2.1 Spülgasdurchfluß

Während der Regenerationsphase wird das Spülgas Helium durch die aktivkohlegefüllten Säulen geleitet. Zur Ermittlung des optimalen Spülgasdurchflusses wird der Durchfluß im Bereich von 800 Nl/h bis 1500 Nl/h variiert (Versuche RK1, RK2 und RK3; Tab. 5-2 bzw. 5-3).

Vergleicht man die Ergebnisse, so fällt grundsätzlich auf, daß die Kr- und Xe-Desorptionsphasen mit zunehmendem He-Spülgasdurchfluß früher beginnen.

Lfd.-Nr. Versuchskennung		RK1 01/88/RK1	RK2 03/88/RK2	RK3 04/88/RK3	RK4 08/88/RK4	RK5 09/88/RK5
Kenngröße	Einheit	Betriebsgrößen ACHAT-Versuche				
Beladephase:						
Beladetemperaturen	°C	-130/-160*)	-130/-160	-130/-160	-130/-160	-130/-160
Beladedauer t_B	h	6	6	6	5	6
Gasdurchsatz $\dot{V}_B$	Nm^3/h	13,4	13,4	13,4	13,4	6,7 - 13,4
Gaszusammensetzung						
- Krypton	vpm	100	100	100	100	50 - 200
- Xenon	vpm	1000	1000	1000	1000	500 - 2000
- Rest Trägergas	-	N_2	N_2	N_2	synth. Luft	synth. Luft
Regenerationsphase:						
Spülgasdurchsatz $\dot{V}_R$	Nl/h	800 (He)	1200 (He)	1500 (He)	1200 (He)	1200 (He)
Haltetemperatur 1	°C	-30/-60*)	-30/-60	-30/-60	-30/-60	-30/-60
Haltetemperatur 2	°C	+120	+120	+140	+120	+120
Heizdauer 1	min	85	85	85	85	85
Haltezeit 1	min	190	150	125	145	142
Heizdauer 2	min	75	80/90*)	85/95	75/90	80/93
Haltezeit 2	min	55	40/30*)	35/25	55/40	57/44
Spüldauer t_R	min	420	355	330	360	360

*) Aktivkohle Kolonne 1/Kolonne 2

Tab. 5-2: Kenngrößen und Betriebsparameter der ACHAT-Versuche mit ausschließlich Kr/Xe-Beimischung

Lfd.-Nr. Versuchskennung	RK1 01/88/RK1	RK2 03/88/RK2	RK3 04/88/RK3	RK4 08/88/RK4	RK5 09/88/RK5*)
	Regenerationszeit t_R [min]				
Beginn Heizphase 2	300	235	210	230	227
Krypton-Desortion:					
Kr-Durchbruch	260	210	190	240	215
Kr-Maximum	325	265	240	265	260
Kr-Desorptionsende	340	290	263	290	290
Xenon-Desorption:					
Xe-Durchbruch	340	285	259	285	285
Xe-Maximum	355	295	268	295	295
Xe-Desorptionsende	415	360	310	355	365
	Desorptionsmaximum im He-Spülgas [Vol.%]				
Krypton (Kr)	5,0	3,5 - 4	2,3	2,8	4
Xenon (Xe)	35 - 40	25	20	18 - 20	20 - 25
Kr-Produktreinheit [%]	83	86	76	81	85
Bemerkungen	Spülgas-durchsatz nur ca. 800 Nl/h	Spülgas-durchsatz ca. 1200 Nl/h (Referenzfall)	erhöhter Spül-gasdurchsatz von ca. 1500 Nl/h	Beladedauer nur 5 h	Variation von Trägergasdurch-fluß und Kr/Xe-Beimischungen

*) Infolge Störung kam es zeitweise zu einem He-Druckstau in der Anlage

Tab. 5-3: Wesentliche Ergebnisse der gaschromatographischen Kr-Abtrennung bei den ACHAT-Versuchen mit ausschließlich Kr/Xe-Beimischung

Lfd.-Nr. Versuchskennung		RK6 10/88/RK6	RK7 11/88/RK7	RK8 12/88/RK8	RK9 01/89/RK9
Kenngröße	Einheit	Betriebsdaten			
Beladephase:					
Beladetemperaturen	°C	-130/-160*)	-130/-160	-130/-160	-130/-160
Beladedauer t_B	h	360	180	360	360
Gasdurchsatz $\dot{V}_B$	Nm^3/h	13,55	13,55	13,55	13,55
Gaszusammensetzung					
- Argon (Ar)	Vol.%	1	1	1	1
- Kohlendioxid (CO_2)	vpm	300	300	300	300
- Lachgas (N_2O)	vpm	200	200	200	200
- Krypton (Kr)	vpm	100	100	100	100
- Xenon (Xe)	vpm	1000	1000	1000	1000
- Rest Trägergas	-	synth. Luft	synth. Luft	synth. Luft	synth. Luft
Regenerationsphase:					
Spülgasdurchsatz $\dot{V}_R$	Nl/h	1200 (He)	1200 (He)	1200 (He)	1200 (He)
Haltetemperatur 1	°C	-30/-60*)	-30/-60	-30/-60	-30/-60
Haltetemperatur 2	°C	+120	+120	+120	+120
Heizdauer 1	min	85	85	85	85
Haltezeit 1	min	105	210	105	100
Heizdauer 2	min	70/80*)	70/80	70/85	155/185
Haltezeit 2	min	55/40	55/45	50/35	50/20
Spüldauer t_R	min	315	420	310	390

*) Aktivkohle Kolonne 1/Kolonne 2

Tab. 5-4: Kenngrößen und Betriebsparameter der ACHAT-Versuche mit Beimischung der Edelgase und Spurenelemente

Lfd.-Nr. Versuchskennung	RK6 10/88/RK6	RK7 11/88/RK7	RK8 12/88/RK8	RK9 01/89/RK9
	Regenerationszeit t_R [min]			
Beginn Heizphase 2	190	295	190	185
Krypton-Desorption:				
- Durchbruch	145	287	180	175
- Maximum	226	324	228	248
- Ende	250	342	245	290
Kohlendioxid-Desorption:				
- Durchbruch	235	340	235	273
- Maximum	240	345	241	283
- Ende	≥ 310	> 420	> 310	390
Distickstoffmonoxid-Desorption (Lachgas):				
- Durchbruch	240	347	243	290
- Maximum	245	352	247	295
- Ende	285	385	275	350
Xenon-Desorption:				
- Durchbruch	245	350	247	300
- Maximum	250	358	253	310
- Ende	≥ 310	> 420	> 310	390
	Desorptionsmaximum im He-Spülgas [Vol.%]			
Krypton (Kr)	3	2,2	3	1,7
Kohlendioxid (CO_2)	16	10	16	8,2
Lachgas (N_2O)	13	> 6*)	13,5	6,1
Xenon (Xe)	20	16	20	11
Kr-Produktreinheit [%]	20	80	45	84
Bemerkungen	Neben Luft auch CO_2, N_2O und Xe im Kr-Produkt		Neben Luft auch CO_2 im Kr-Produkt	Heizrate 2 von 2,2 auf ca. 1°C/min reduziert

*) geschätzt

Tab. 5-5: Wesentliche Ergebnisse der gaschromatographischen Kr-Abtrennung der ACHAT-Versuche mit Beimischung der Edelgase und der Spurenelemente

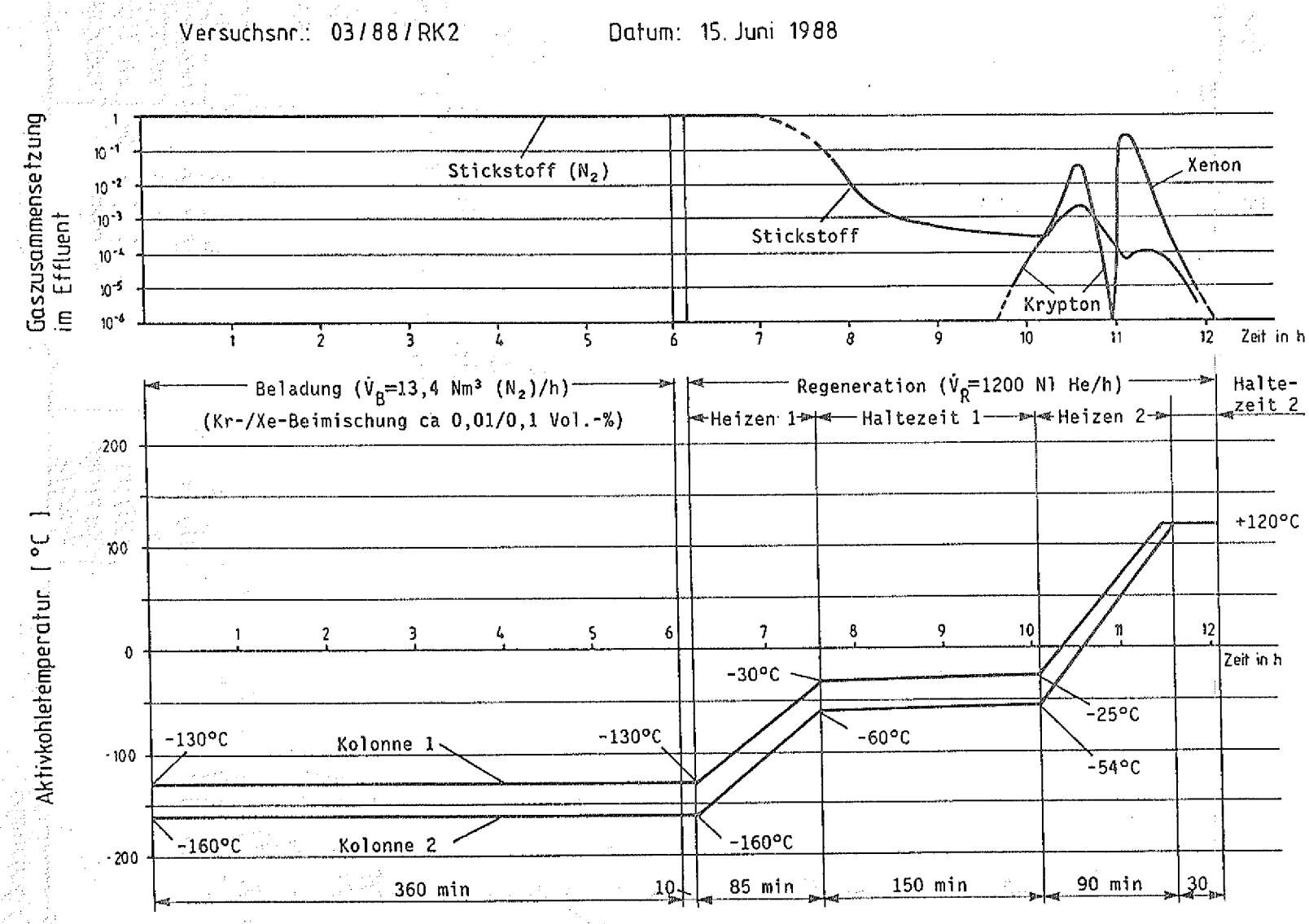


Abb. 5-6: Betriebsdiagramm des ACHAT-Versuchs 03/88/RK2 mit ausschließlich Kr/Xe-Beimischung und Stickstoff als Trägergas

Versuchskennung	He-Spülgas-durchfluß $\dot{V}_R$ Nl/h	Regenerationsdauer t_R Durchbruch Krypton min	Xenon min	Gesamt min
RK1 01/88/RK1	800	260	340	420
RK2 03/88/RK2	1200	210	285	360
RK3 04/88/RK3	1500	190	259	330

Hinzu kommt, daß die zur Regeneration der Säulen erforderliche Zeit ebenfalls mit zunehmendem He-Spülgasdurchsatz von anfänglich 420 min ($\dot{V}_R$ = 800 Nl/h) auf ca. 330 min ($\dot{V}_R$ = 1500 Nl/h) verkürzt wird.

Die gaschromatographische Trennung von Krypton und Xenon ist in allen drei Fällen relativ gut. Die besten Ergebnisse liefert jedoch der Versuch mit dem geringsten Spülgasdurchfluß (Versuch RK1), da hier die Xe-Desorption erst beginnt, nachdem die Kr-Desorption beendet ist. In den beiden anderen Fällen beginnt die Xe-Desorption etwa fünf Minuten vor Ende der Kr-Desorptionsphase, so daß eine kleine Xe-Menge ins Kr-Produkt wandert.

Abb. 5-6 zeigt beispielhaft das Betriebsdiagramm des ACHAT-Versuches 03/88/RK2 (RK2). Danach verläßt neben Krypton auch noch eine geringe Menge Stickstoff während der Kr-Desorptionsphase mit dem He-Spülgas die zweite Röhrenkolonne. Dieses Kr/N_2/He-Gemisch würde im Realfall zu einer tiefgekühlten und mit Aktivkohle gefüllten Kr-Lagerflasche geleitet, so daß beim Durchströmen der Lagerflasche Krypton ebenso wie Stickstoff erneut an Aktivkohle adsorptiv zurückgehalten würden. Die dabei abgeschiedene N_2-Menge beeinflußt jedoch die Kr-Produktreinheit, die u.a. auch vom He-Spülgasdurchsatz abhängig ist. Im einzelnen lassen sich folgende Kr-Produktreinheiten ermitteln:

RK1 01/88/RK1	ca. 83 Vol.%
RK2 03/88/RK2	ca. 86 Vol.%
RK3 04/88/RK3	ca. 76 Vol.%.

Die Kr-Produktreinheiten der Versuche RK1 und RK2 liegen im Bereich der bisherigen Erfahrungen von ca. 80 - 90 %. Nur beim Versuch RK3 wird mit nur 76 Vol.% ein niedrigerer Wert erreicht.

Obwohl beim Versuch RK1 ($\dot{V}_R$ = 800 Nl/h) die sauberste Kr-Xe-Trennung erzielt wird, dauert die gesamte Regenerationsphase mit t_R = 7 Stunden verhältnismäßig lange. Der wesentlich höhere He-Spülfluß beim Versuch RK3 ($\dot{V}_R$ = 1500 Nl/h) bewirkt zwar eine erhebliche Verkürzung der Regenerationsdauer um ca. 1,5 Stunden, jedoch auch eine merkliche Verschlechterung der Kr-Produktreinheit. Hinzu kommt, daß es hierbei zu einer geringfügigen Überschneidung der Kr- und Xe-Desorptionsfronten kommt, die Kr/Xe-Trennung also nicht ganz so gut ist wie beim Versuch RK1.

Diese geringfügige Überlappung der Kr- und Xe-Desorptionsfronten tritt zwar auch bei Versuch RK2 ($\dot{V}_R$ = 1200 Nl/h) auf. Da jedoch die Kr-Produktreinheit bei diesem Versuch am höchsten ist und zusätzlich die notwendige Regenerationsdauer nicht größer als die Beladedauer ist, wird für die weiteren ACHAT Versuche ein Referenz-Spülgasdurchsatz von

$$\dot{V}_R = 1200 \text{ Nl(he)/h}$$

festgelegt.

5.2.2.2 Konzentrations- und Durchsatzschwankungen

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher bzw. schwankender Prozeßgasdurchsätze und Gaskonzentrationen erfolgt beim Versuch RK5 die Beladephase gemäß Kenndaten in Tab. 5-6.

Danach variiert der Prozeßgasdurchsatz im Bereich von 6,7 - 13,4 Nm³/h, die Kr-Beimischung schwankt zwischen 50 und 200 vpm und die Xe-Beimischung im Bereich von 500 bis 2000 vpm. Die Beladedauer ist bei den insgesamt sechs Beladephasen gleich und beträgt t_B = 6 Stunden.

Um die Ergebnisse der gaschromatographischen Trennung mit denen des Referenz-Versuches 03/88/RK2 (RK2) vergleichen zu können, werden die Edelgaskonzentrationen während der Beladephase so variiert, daß am Ende der Beladung etwa die gleiche Kr- und Xe-Menge an Aktivkohle adsorbiert ist wie beim Versuch RK2. Beide Beladephasen unterscheiden sich jedoch in der behandelten Prozeßgasmenge von ca. 81 Nm^3 (RK2) gegenüber nur ca. 67 Nm^3 (RK5).

Vergleicht man die Ergebnisse der gaschromatographischen Edelgastrennung beider Versuche in Tab. 5-3, so stellt man fest, daß der Kr-Durchbruch etwa gleichzeitig erfolgt, d.h. beim Versuch RK2 nach einer Regenerationszeit t_R = 210 min und beim Versuch RK5 nach t_R = 215 min.

Im einzelnen sind folgende Regenerations- und Retentionszeiten für beide Versuche relevant:

	Regenerationszeit t_R [min]	
	RK2	RK5
Beginn Heizphase 2	235	227
Kr-Desorption:		
- Durchbruch	210	215
- Maximum	265	260
- Ende	290	290
Xe-Desorption:		
- Durchbruch	285	285
- Maximum	295	295
- Ende	360	365

Eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse herrscht demnach auch beim Vergleich der Xe-Retentionszeiten. Der Xe-Durchbruch ebenso wie das Xe-Maximum treten bei beiden Versuchen gleichzeitig auf, das Xe-Desorptionsende wird beim Versuch RK5 nur wenige Minuten später erreicht als beim Versuch RK2. Auffallend ist auch, daß die Überschneidung der Kr- und Xe-Desorptionsfronten über einen Zeitraum von ca. 5 Minuten in beiden Fällen ebenfalls übereinstimmt, die Trennqualität also quasi identisch ist.

Beladephase		Trägergas (synth. Luft)	Xenon		Krypton		Druckverluste [mbar]				
Nr.	Dauer [min]	[Nm³/h]	Nl/h	Vol.%	Nl/h	Vol.%	PI001 vor Vor-kühler	PI002 vor Vor-kühler	PI003 hinter Kolonne 1	PI004 hinter Zwischen-kühler	PI005 hinter Kolonne 2
1	60	13,4	13,4	0,1	1,34	0,01	260	210	135	105	30
2	60	6,7	13,4	0,2	1,34	0,02	115	85	50	42	10
3	60	6,7	6,7	0,1	0,67	0,01	115	85	50	42	10
4	60	13,4	6,7	0,05	0,67	0,005	260	210	135	105	30
5	60	13,4	26,8	0,2	2,68	0,02	260	210	135	105	30
6	60	13,4	13,4	0,1	1,34	0,01	260	210	135	105	30
1-6	360	67,0	80,4	0,12	8,04	0,012	-	-	-	-	-

Tab. 5-6: Wesentliche Kenndaten während der Beladephase beim Krypton-Abtrennversuch mittels Röhrenkolonnen 09/88/RK5 vom 06. Oktober 1988

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch Änderungen des Trägergasdurchflusses einerseits und der Edelgaskonzentrationen im Trägergas andererseits die Qualität der gaschromatographischen Kr/Xe-Trennung quasi nicht beeinträchtigt wird. Die Xenon- und Krypton-Rententionszeiten stimmen weitgehend überein. Daher kann die aus Versuchen mit Laboranlagen bekannte Unempfindlichkeit gegenüber Durchsatz- und Konzentrationsschwankungen bestätigt werden bzw. wird auch bei Versuchen mit der Pilot-Anlage beobachtet.

5.2.2.3 Trägergas

Zur besseren Interpretation der Gasanalysenwerte wird bei den ersten Versuchen als Trägergas Stickstoff (N_2) eingesetzt (Versuche RK1 - RK3). Für alle anderen Versuche wird als Trägergas synthetische Luft mit 21 Vol.% Sauerstoff und 79 Vol.% Stickstoff verwendet.

Wird nur Stickstoff als Trägergas verwendet, so desorbieren bzw. verlassen während der Heizphase 1 und auch während der Haltephase 1, d.h. Kolonnentemperaturen -30 bzw. -60°C, nahezu ausschließlich N_2-Moleküle mit dem He-Spülgas die Anlage. Bei Verwendung von synthetischer Luft als Trägergas verläßt neben dem Stickstoff auch Sauerstoff während der beiden o.g. Regenerationsphasen die Anlage. Die O_2-Moleküle desorbieren jedoch etwas schneller als die N_2-Moleküle, so daß das normale N_2/O_2-Verhältnis in Luft von ca. 4 während der Heizphase 1 unterschritten ($4 \geq N_2/O_2 \geq 2$) und vor allem während der Haltephase 1 z.T. deutlich überschritten wird. Das N_2/O_2-Maximalverhältnis ist bei allen Versuchen durchweg > 20.

Gegen Ende der Haltephase 1 bzw. beim Kr-Durchbruch liegt die N_2- bzw. Luftkonzentration im He-Spülgas im Bereich einiger 100 vpm, der Mittelwert schwankt je nach Spüldauer im Bereich 500 $\pm$ 200 vpm, d.h. zwischen 300 und 700 vpm Luft. Durch die anschließende Heizphase 2 wird die Desorption der verschiedenen Gaskomponenten verstärkt, so daß neben der Kr-Konzentration die N_2- bzw. Luftkonzentration im He-Spülgas ansteigt und Maximalwerte erreicht werden. Der Luft-Maximalwert schwankt dabei in Abhängigkeit von der vorangegangenen Spüldauer im Bereich von ca. 2500 bis 3000 vpm. Der Hauptanteil ist Stickstoff, weniger als 1/10 dieser Menge ist Sauerstoff. Die Konzentrationen gelten für einen He-Spülgasdurchfluß von $\dot{V}_R$ = 1200 Nl/h.

Im Hinblick auf die gaschromatographische Trennung der Edelgase sind keine erkennbaren Unterschiede bei Verwendung von synthetischer Luft gegenüber Stickstoff als Trägergas festzustellen.

5.2.2.4 Luft-Untergrund

Die Versuche mit Stickstoff als Trägergas zeigen, daß bei den Gasproben ein O_2-Untergrund von $\leq$ 20 vpm existiert, der O_2-Mittelwert beträgt etwa 10 vpm. Da kein Sauerstoff bei diesen Versuchen eingesetzt wurde, läßt sich eine Luft-Kontamination bzw. ein Luftuntergrund von $\leq$ 100 vpm ableiten, der Untergrund-Mittelwert der Luft liegt bei ca. 50 vpm.

In Anlehnung an die jeweils gemessenen O_2-Werte werden bei Verwendung von Stickstoff als Trägergas die N_2-Werte korrigiert. Bedingt durch die Schwankungsbreite des Luftuntergrundes (10 - 100 vpm) werden jedoch die gemessenen Luft-Werte bei Verwendung von synthetischer Luft als Trägergas konservativ nicht korrigiert.

5.2.2.5 Verhalten der Edelgase und Spurenelemente

- Argon

Das Edelgas Argon wird während der Beladephase mit ca. 1 Vol.% dem Trägergas beigemischt. Bedingt durch die schwache Adsorptionsneigung und das hohe Ar-Angebot kommt es während der Beladephase sehr schnell zu einer Ar-Gleichgewichtsbeladung auf der Aktivkohle. Der Ar-Durchbruch im gereinigten Prozeßgas hinter Kolonne 2 erfolgt wenige Minuten vor dem O_2-Durchbruch, d.h. nach einer Beladedauer von ca. 15 Minuten. In der Folgezeit stellt sich dann die Ar-Gleichgewichtskonzentration von ca. 1 Vol.% im abströmenden (gereinigten) Prozeßgas von Kolonne 2 ein.

Die Adsorptionsneigung der Hauptluftbestandteile nimmt in der Reihenfolge Stickstoff/Sauerstoff/Argon ab. In Abhängigkeit von dieser Adsorptionsneigung verlassen die Gase die Anlage während der Regenerationsphase mit dem He-Spül-

gas. Die Ar-Konzentration im abströmenden He-Spülgas von Kolonne 2 nimmt dabei am schnellsten ab und unterschreitet noch während der Heizphase 1, d.h. Erwärmung der Säulen von - 130/-160°C auf -30/-60°C, die 100 vpm-Marke. Im Verlauf der anschließenden Haltephase 1 (-30/-60°C) kann sogar die Ar-Nachweisgrenze des MS unterschritten werden.

Eine genauere Aufschlüsselung der Ar-Werte erfolgt nicht, da die Gaskomponenten Argon und Sauerstoff bei der Gaschromatographie zur Begrenzung des technischen und zeitlichen Aufwandes nur zusammen erfaßt und ausgewertet werden, d.h. Summe aus Argon und Sauerstoff.

- <u>Krypton</u>

Die Adsorptionsneigung des Edelgases Krypton an Aktivkohle (Ak) ist größer als die der Hauptluftbestandteile. Daher verläßt Krypton die Anlage mit dem He-Spülgas erst, nachdem der überwiegende Teil der Hauptluftbestandteile (Ar, O_2, N_2) bereits desorbiert ist. Um eine möglichst große Menge der Hauptluftbestandteile vor dem Kr-Durchbruch aus den Kolonnen herauszuspülen, werden die Aktivkohlesäulen normalerweise solange bei -30/-60°C gespült, bis es zum Kr-Durchbruch kommt. Erst danach wird die Heizphase 2 zur Beschleunigung der Desorption eingeleitet.

Die erforderliche Spüldauer bis zum Kr-Durchbruch ist u.a. abhängig vom He-Durchfluß und von den Edelgas- und Spurenelementbelademengen. Bei einer 6-stündigen Beladedauer, einem He-Spülstrom von ca. 1200 Nl/h und ausschließlich Edelgasbeimischung (Kr, Xe) beträgt die He-Spüldauer bis zum Kr-Durchbruch etwa 3,5 Stunden. Werden jedoch auch die relevanten Spurenelemente in adäquater Menge dem Trägergas bei der Beladung beigemischt, so tritt der Kr-Durchbruch bereits nach einer He-Spüldauer von

$$t_R = 3 \text{ Stunden (Kr-Durchbruch)}$$

auf, d.h. erfolgt etwa 1/2 Stunde früher als im Fall mit ausschließlich Edelgasbeimischung.

Der schnellere Kr-Durchbruch ist darauf zurückzuführen, daß die zusätzlichen Spurenverunreinigungen auf der Aktivkohle Plätze besetzen, die im Fall ohne zu-

sätzliche Spurenelementbeimischungen für Krypton und Xenon zur Verfügung stehen. Die Kr-Adsorptionsfront wandert deshalb während der Beladung weiter durch die Aktivkohleschüttung, so daß am Ende der Beladung die noch unbelegte bzw. Kr-freie Aktivkohlestrecke kleiner ist. Daher verläßt das Krypton die Anlage bei der anschließenden Regeneration früher als im Fall ohne zusätzliche Spurenelementbeimischungen.

Nach Einsetzen der Heizphase 2, d.h. Erwärmung von ca. -30/-60°C auf ca. +120°C, steigen neben der Kr-Konzentration auch die Luftkonzentration im He-Spülgas hinter Kolonne 2 an und erreichen nach einer bestimmten Heizdauer Maximalwerte. Wählt man den Referenz-Spülgasdurchsatz von ca. 1200 Nl/h und die Ak-Standard-Heizrate für die zweite Heizphase von ca. 2,2°C/min, so tritt das Kr-Maximum je nach Beladedauer bzw. Belademenge nach einer Heizdauer 2 von

ca.	35 - 40 min	(6-stündige Beladung)
ca.	30 min	(3-Stündige Beladung)

auf (s. Tab. 5-4, RK6-RK8). Die maximale Kr-Konzentration im He-Spülgas beträgt in diesen Fällen

ca.	3 Vol.%	(6-stündige Beladung) bzw.
ca.	2,2 Vol.%	(3-Stündige Beladung).

Nach Erreichen des Maximums nimmt die Kr-Konzentration im He-Spülgas relativ rasch ab, so daß die Kr-Desorption nach einer Heizdauer 2 von ca. 50 - 60 Minuten beendet ist.

Im Fall der 6-stündigen Beladung (RK8) kommt es vor Ende der Kr-Desorption nicht nur zum CO_2-Durchbruch, sondern es wird sogar das CO_2-Maximum erreicht. Dadurch wird die Kr-Produktreinheit erheblich verschlechtert. In Abb. 5-7 ist beispielhaft das Betriebsdiagramm des ACHAT-Versuches RK8 für diesen Fall dargestellt.

Wählt man jedoch eine geringere Heizrate 2 von nur ca. 1°C/min, so tritt das Kr-Maximum bei 6-stündiger Beladung (100 % Beladung) nach einer Heizdauer 2 von

ca. 60 - 65 min (Heizrate 2 ca. 1°C/min)

auf (s. Tab. 5-5 (RK9) bzw. Abb. 5-8). Der Kr-Maximalwert beträgt bei dem gewählten He-Spülstrom von etwa 1200 Nl/h nur

ca. 1,7 Vol% (Heizrate 2 ca. 1°C/min).

Auch dauert die Kr-Desorptionsphase mit ca. 115 min mehr als doppelt so lange wie im Fall mit der Standard-Heizrate (ca. 2,2 °C/min) und endet nach einer Heizdauer 2 von ca. 105 Minuten. Durch Verringerung der Heizrate 2 wird eine Überschneidung der Kr- und CO_2-Desorptionsfronten zwar nicht verhindert; infolge der geringeren Kr-Konzentration im He-Spülgas zum Zeitpunkt des CO_2-Durchbruches, kann aber auf eine Abtrennung der Kr-Spuren nach dem CO_2-Durchbruch verzichtet werden. Dadurch kann eine ausreichend hohe Kr-Produktreinheit erreicht werden, ohne daß sich der Kr-Dekontfaktor merklich verschlechtert.

- **Kohlendioxid**

Kohlendioxid (CO_2) ist mit ca. 300 vpm Bestandteil der normalen Atmosphärenluft und kommt auch im Auflöserabgas als Spurengas vor. Daher werden auch ACHAT-Versuche unter Berücksichtigung von Kohlendioxid bzw. mit CO_2-Beimischung durchgeführt. Die wesentlichen Kenndaten dieser Versuche sind in Tab. 5-4, die wesentlichen Ergebnisse der chromatographischen Trennung in Tab. 5-5 zusammengestellt.

Die Adsorptionsneigung von Kohlendioxid ist an Aktivkohle höher als die von Krypton und natürlich erst recht höher als die der Hauptluftbestandteile. Deshalb erfolgt der CO_2-Durchbruch erst bei höheren Temperaturen während der Heizphase 2, d.h. während der Erwärmung der beiden Kolonnen von ca. -30/-60°C auf etwa +120°C. Im Standardfall ($\mathring{V}_B$ = 13,5 Nm3/h, t_B = 6 h, $\mathring{V}_R$ = 1200 Nl/h, Ak-Heizrate 2 ca. 2,2 °C/min) kommt es nach einer Heizdauer 2 von ca. 45 Minuten zum CO_2-Durchbruch und etwa 5 Minuten später zum CO_2-Maximum. Der CO_2-Maximalwert im abströmenden He-Spülgas von Kolonne 2 beträgt in diesem Fall

ca. 16 Vol.% (CO_2-Maximum).

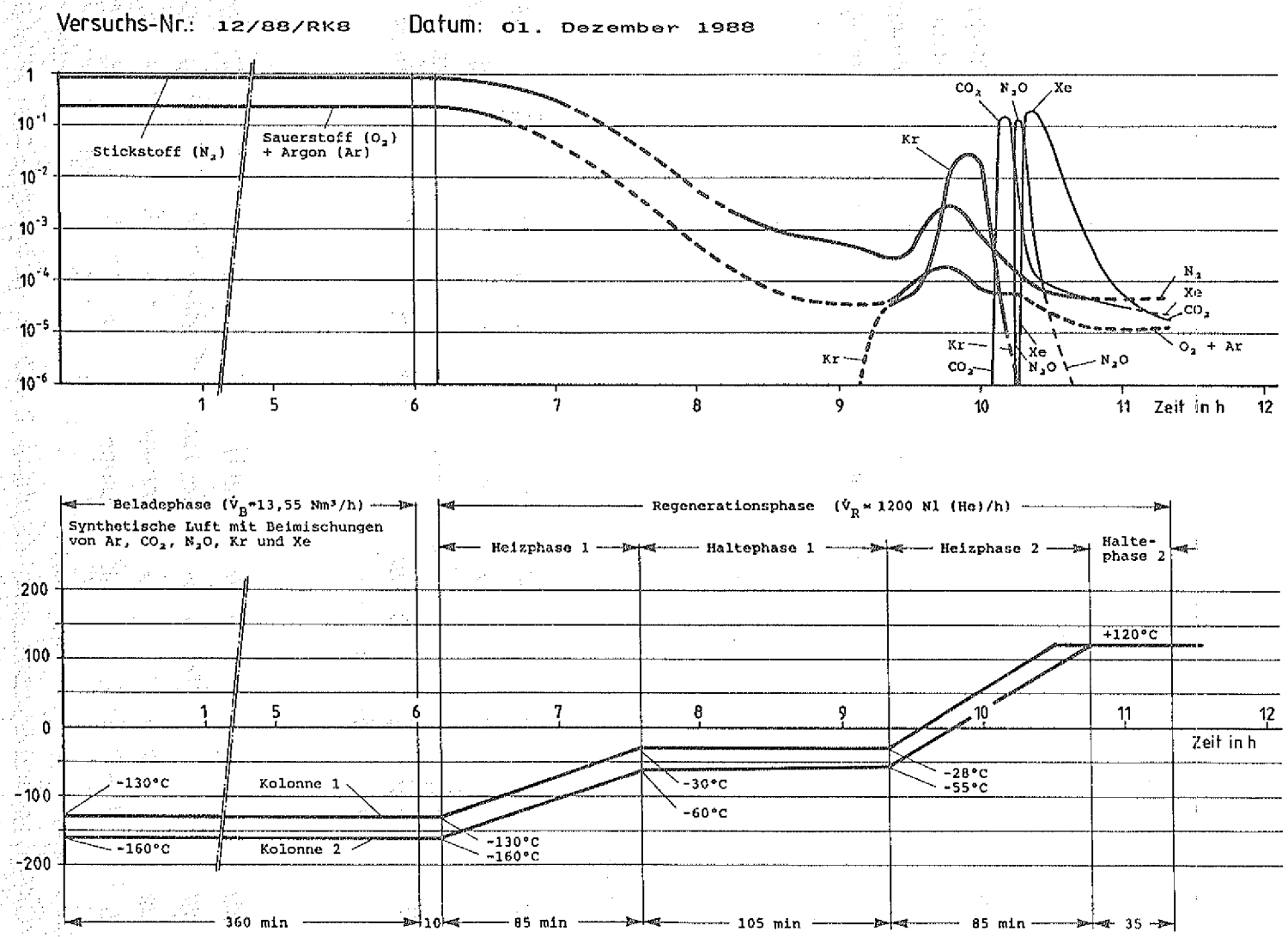


Abb. 5-7: Betriebsdiagramm des ACHAT-Versuchs 12/88/RK8 mit Edelgas- und Spurenelementbeimischung (Heizrate 2: ca. 2,2°C/min)

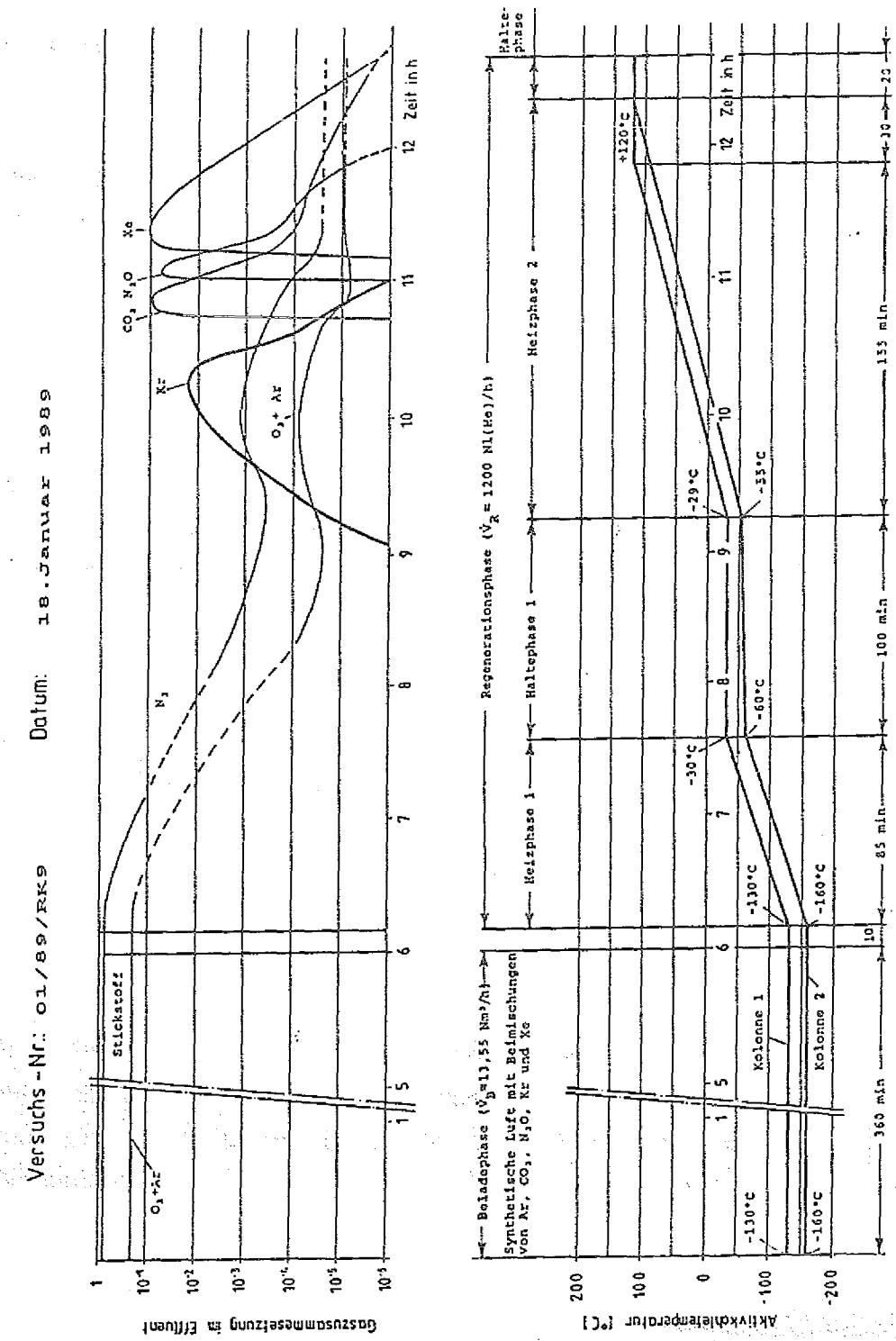


Abb. 5-8: Betriebsdiagramm des ACHAT-Versuchs 01/89/RK9 mit Edelgas- und Spurenelementbeimischung (Heizrate 2: ca. 1°C/min)

Bei der halben Beladedauer bzw. nur 50 % Belademenge ergibt sich ein Maximalwert von ca. 10 Vol.%.

Nachteilig wirkt sich jedoch die etwa 10 minütige Überschneidung der auslaufenden Kr-Desorptionsfront mit der beginnenden CO_2-Desorptionsfront aus, da neben geringen Mengen Luft auch eine große Menge CO_2 während der Kr-Desorptionsphase die Anlage mit dem He-Spülgas verläßt und die Trennqualität bzw. die Kr-Produktreinheit nachhaltig verschlechtert.

Nach Erreichen des Maximums nimmt die CO_2-Konzentration sukzessive ab und erreicht relativ schnell die 100 vpm-Marke, nimmt jedoch danach, d.h. bis zum CO_2-Desorptionsende, wesentlich langsamer ab. Die CO_2-Desorptionsphase dauert je nach Versuch ca. 80 bis 90 Minuten. Sie endet etwa gleichzeitig mit der Xe-Desorptionsfront. Abb. 5-7 zeigt beispielhaft das Betriebsdiagramm eines entsprechenden Versuches.

Wählt man jedoch eine geringere Heizrate 2, d.h. Verringerung von ca. 2,2°C/min auf ca. 1°C/min, so erfolgt der CO_2-Durchbruch erst nach ca. 90 bis 95 min und das CO_2-Maximum wird erst nach einer Heizdauer 2 von etwa 100 Minuten erreicht. Der CO_2-Maximalwert beträgt bei dieser Heizrate 2 nur noch

ca. 8 Vol.% (Heizrate 2 ca. 1°C/min).

Auch dauert damit die CO_2-Desorptionsphase mit ca. 2 Stunden etwa 40 Minuten länger als im Fall mit der Standardheizrate von ca. 2,2°C/min. Entscheidend ist jedoch im Fall der verringerten Heizrate 2 die wesentlich verbesserte Kr-Abtrennmöglichkeit. Abb. 5-8 zeigt das Betriebsdiagramm des Versuches RK9 mit der verringerten zweiten Heizrate.

- <u>Distickstoffmonoxid</u>

Distickstoffmonoxid bzw. Lachgas (N_2O) fällt als Zersetzungsprodukt der Salpetersäure im Auflöserabgas an. Das Lachgas wird deshalb ebenfalls dem Trägergas bei einigen Versuchen beigemischt. Die N_2O-Beimischung beträgt etwa 200 vpm. Die wesentlichen Kenndaten dieser Versuche können Tab. 5-4, die wesentlichen Ergebnisse der chromatographischen Trennung Tab. 5-5 entnommen werden.

Die Adsorptionsneigung von Distickstoffmonoxid ist noch etwas höher als die von Kohlendioxid, jedoch wesentlich höher als die von Krypton und erst recht als die der Hauptluftbestandteile. Der N_2O-Durchbruch erfolgt daher ähnlich wie beim CO_2 erst während der Heizphase 2 bei höheren Temperaturen. Im Standardfall (Ak-Heizrate 2 ca. 2,2°C/min) etwa 5 bis 10 Minuten nach dem CO_2-Durchbruch bzw. fast gleichzeitig mit dem CO_2-Maximum. Der N_2O-Maximalwert tritt etwa 5 Minuten nach dem N_2O-Durchbruch auf und beträgt im Standardfall

ca. 13 - 14 Vol.% (N_2O-Maximum).

Bei nur halber Beladedauer bzw. Belademenge ergibt sich ein Maximalwert von 6 - 8 Vol.%.

Im Anschluß an das N_2O-Maximum verringert sich die Lachgaskonzentration im He-Spülgas sukzessive, so daß die N_2O-Desorptionsphase i.d.R. etwa 1/2 Stunde nach dem Maximum endet.

Obwohl die N_2O-Desorption später als die CO_2-Desorption einsetzt, endet sie doch wesentlich früher und ist auch merklich kürzer als die CO_2-Desoptionsphase. In Abb. 5-7 ist ein entsprechendes Betriebsdiagramm dargestellt.

Im Fall RK9 mit verringerter Heizrate 2 von ca. 1°C/min tritt das N_2O-Maximum erst nach einer Heizdauer 2 von ca. 105 min auf, der N_2O-Maximalwert liegt bei

ca. 6 Vol.% (Heizrate 2: ca. 1°C/min).

Durch die Verringerung der Heizrate 2 verlängert sich die N_2O-Desorptionsphase um ein Drittel auf etwa 1 Stunde. Abb. 5-8 zeigt das Betriebsdiagramm des Versuches RK9 mit der reduzierten zweiten Heizrate.

- <u>Xenon</u>

Das Edelgas Xenon fällt ebenso wie Krypton als Spaltprodukt im Auflöserabgas an. Die mittlere Xe-Konzentration liegt bei ca. 1000 vpm und wird auch bei den ACHAT-Versuchen in gleicher Höhe dem Trägergas beigemischt. Die wesentlichen Kenndaten der Versuche sind in Tab. 5-2 und Tab. 5-3, die wesentlichen Ergebnisse der chromatographischen Trennung in Tab. 5-4 und Tab. 5-5 zusammengestellt.

Von allen eingesetzten Gaskomponenten hat Xenon die höchste Adsorptionsneigung an Aktivkohle, so daß es die Anlage bei der Regeneration zuletzt mit dem He-Spülgas verläßt.

Im Fall mit ausschließlich Kr/Xe-Beimischung erfolgt der Xe-Durchbruch während der Heizphase 2 ca. 5 Minuten vor Ende der Kr-Desorption. Dadurch wird die wird Kr-Produktreinheit beeinträchtigt. Etwa 10 Minuten später kommt es zum Xe-Maximum von ca. 25 Vol.% ($\dot{V}_B$ = 13,4 Nm³/h, t_B = 6 h, $\dot{V}_R$ = 1200 Nl/h, Ak-Heizrate 2 ca. 2,2°C/min). Die gesamte Xe-Desorptionsphase dauert in diesem Fall etwa 80 Minuten.

Im Standardfall mit allen Edelgas- und Spurenelementbeimischungen erfolgt der Xe-Durchbruch etwa zum Zeitpunkt des N_2O-Maximums. Das Xe-Maximum tritt ca. 5 Minuten später auf und beträgt

ca. 20 Vol.% (Xe-Maximum).

Werden Beladedauer und analog die Belademengen halbiert, so resultiert ein Xe-Maximalwert von ca. 16 Vol.%. Anschließend nimmt die Xe-Konzentration im abströmenden He-Spülgas von Kolonne 2 stetig ab. Die Xe-Desorptionsphase dauert je nach Versuch etwa 60 bis 70 Minuten und endet etwa gleichzeitig mit der CO_2-Desorptionsphase.

Wählt man für die zweite Heizphase eine geringere Heizrate 2 von ca. 1°C/min anstelle von ca. 2,2°C/min, so beginnt die Xe-Desorption erst nach einer Heizdauer 2 von ca. 115 min, d.h. fast eine Stunde später als beim Versuch mit der höheren Heizrate (s. Tab. 5-5 (RK9) und Abb. 5-8). Das Xe-Maximum tritt nach einer Heizdauer 2 von ca. 310 min auf, d.h. 10 Minuten nach dem Durchbruch, und beträgt

ca. 11 Vol.% (Heizrate 2 ca. 1°C/min).

Die Xe-Desorptionsphase dauert mit ca. 1,5 Stunden etwa 30 Minuten länger als im Fall mit der höheren Heizrate 2.

5.2.2.6 Krypton-Produktreinheit

Zur gezielten Separierung des Kryptons wird der Kr-haltige He-Spülstrom normalerweise nach Verlassen der Röhrenkolonne 2 zu einer Kr-Lagerflasche geleitet. Diese Lagerflasche ist mit Aktivkohle gefüllt und wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, so daß sich das Krypton in der Lagerflasche abscheidet.

Während der Kr-Desorptionsphase verläßt neben Krypton auch eine geringe Menge Luft die zweite Kolonne mit dem He-Spülgas und wird ebenfalls in der Kr-Lagerflasche adsorptiv abgetrennt. Dadurch wird die Kr-Produktreinheit beeinträchtigt. Leitet man das He-Spülgas ab einer Kr-Konzentrationen von C_{Kr} > 1 - 10 vpm zur Lagerflasche, so werden in den Fällen mit ausschließlich Edelgasbeimischung (Kr, Xe) ohne Nachreinigung Kr-Produktreinheiten von etwa

80 - 90 Vol.%

erreicht, der Rest von 10 bis 20 Vol.% ist Luft. Wird ein zu hoher He-Spülstrom gewählt, so wird zwar die Regeneration der Kolonnen beschleunigt, jedoch auch die Produktreinheit auf Werte < 80 Vol.% verschlechtert (RK3). Dies ist bei der Wahl des He-Spülflusses zu berücksichtigen. Die relevanten Ergebnisse sind in Tab. 5-3 aufgeführt.

Werden alle wesentlichen Edelgase und Spurenelemente dem Trägergas während der Beladung beigemischt, so kommt es im Standardfall, d.h. $\dot{V}_B$ = 13,4 Nm³/h, t_B = 6 h, $\dot{V}_R$ = 1200 Nl/h, Ak-Heizrate 2 ca. 2,2°C/min, zur Überschneidung der Kr-Desorptionsfront mit den Desorptionsfronten anderer vorher adsorbierter Gaskomponenten, insbesondere Kohlendioxid. Bedingt durch den o.g. Lufteintrag und vor allem durch einen relativ hohen CO_2-Eintrag ins Kr-Produkt liegt die Kr-Produkt unterhalb 50 Vol.%.

Höhere Kr-Produktreinheiten werden durch Verringerung der Beladedauer bzw. der Belademengen, aber auch durch Reduzierung der Heizrate der zweiten Heizphase erreicht. Die Ergebnisse in Tab. 5-5 zeigen, daß bei Halbierung der Beladedauer eine Kr-Produktreinheit von ca. 80 Vol.% erreicht wird. Durch Verringerung der Heizrate von ca. 2,2°C/min auf etwa 1°C/min während der zweiten Heizphase (d.h. Erwärmung von ca. -30/-60°C auf ca. +120°C) wird die Desorption aller Gaskom-

ponenten verlangsamt. Dies führt dazu, daß in diesem Fall die Kr-Konzentration im He-Spülgas bereits auf Werte < 50 vpm abgesunken ist, bevor es zum CO_2-Durchbruch kommt. Nach dem CO_2-Durchbruch dauert es noch ca. 15 Minuten bis zum Kr-Desorptionsende (< 1 vpm). Verzichtet man auf die Abtrennung dieser Kr-Spuren, so ergibt sich eine Kr-Produktreinheit in der Lagerflasche von

ca. 84 Vol.%.

Der Kr-Dekontaminationsfaktor wird dadurch nur gering beeinträchtigt; er ist in jedem Fall DF > 1000.

Die Verringerung der Heizrate 2 von 2,2 auf ca. 1 °C/min bewirkt eine Verlängerung der Gesamtregenerationsdauer um etwa 1 1/2 Stunden. Um sich jedoch einen Zeitpuffer bei der Regeneration zu erhalten und zusätzlich die Kr- und CO_2-Desorptionsfronten weiter auseinanderzurücken sind die Ak-Säulen bei zukünftigen Anlagen zu verlängern.

Die genannten Kr-Produktreinheiten gelten unter Berücksichtigung der bei den Versuchen verwendeten Gasgemische. Von den verschiedenen Gaskomponenten eines Real- bzw. Auflöserabgases fehlt jedoch noch Methan (CH_4), das aufgrund der geringen Menge und des mit Krypton nahezu identischen Adsorptions-/Desorptionsverhaltens bei den Versuchen unberücksichtigt bleibt. Diese CH_4-Spuren wirken sich in begrenztem Umfang auf die Kr-Produktreinheit in der Lagerflasche aus. Die akkumulierbare CH_4-Menge in einer zu befüllenden Kr-Lagerflasche schwankt dabei im Bereich von 0,56 bis 1,7 Vol.% der abgetrennten Kr-Menge. Entsprechend wird die Kr-Produktreinheit verringert, im Mittel etwa um ca. 1 Vol.%.

5.2.2.7 Krypton-Dekontaminationsfaktor

Der Dekontaminationsfaktor wird im Prinzip durch die Kr-Emissionen mit dem He-Spülgas in der Zeit

- nach dem Kr-Durchbruch bis zum Beginn der Kr-Abtrennung durch Umleiten des Kr-haltigen He-Spülstromes (Kr-Spuren) zur Kr-Lagerflasche und

- nach Zurückschalten des Kr-haltigen He-Spülstromes (Kr-Spuren) von der Lagerflasche und anschließendem Ableiten in die Umgebung bis zum Ende der Kr-Desorption

beeinflußt. In der Regel vergehen zwischen dem Kr-Durchbruch und dem Umleiten des Kr-haltigen He-Spülstromes zur Kr-Lagerflasche nur wenige Minuten (< 5 min). Zum Zeitpunkt der Umschaltung beträgt die Kr-Konzentration < 20 vpm.

Die Zeitspanne zwischen dem Zurückschalten des, u.U. Kr-haltigen Spülstromes von der Lagerflasche in die Umgebung ist letztlich frei wählbar. Je früher der He-Spülstrom zurückgeschaltet, desto höher ist die Kr-Produktreinheit in der Lagerflasche und um so niedriger der Kr-Dekontaminationsfaktor. Der jeweilige Umschaltzeitpunkt ist daher als Kompromiß zwischen einer entsprechend hohen Kr-Produktreinheit und einem adäquaten Kr-Dekontaminationsfaktor anzusehen. In der Regel wird der He-Spülstrom erst dann von der Lagerflasche zurückgeschaltet, wenn die Kr-Konzentration auf Werte < 20 vpm abgesunken ist. Die Zeitspanne zwischen dem Zurückschalten und dem Kr-Desorptionsende ist im Standardfall < 5 Minuten.

Aus den o.g. Werten ergibt sich in diesem Fall, d.h. $\dot{V}_B$ = 13,4 Nm³/h, t_B = 6 h, $\dot{V}_R$ = 1200 Nl/h, Aktivkohle-Heizrate 2 ca. 2,2°C/min, ein Kr-Dekontaminationsfaktor von

$$\geq 4000 \quad \text{(Krypton-DF)}$$

bzw. ein Kr-Freisetzungsbruchteil von FB < 2,5 . 10^{-4}.

Obwohl im Standardfall mit allen Spurenelementen (s. Versuch RK8) bei den gewählten Versuchsparametern, insbesondere der Ak-Heizrate 2 von ca. 2,2°C/min, die Kr-Produktreinheit mit < 50 % sehr unbefriedigend ist, führt ein früheres Zurückschalten des He-Spülstromes von der Nachreinigungssäule auf die Normalstrecke zwar zu einer entsprechenden Erhöhung der Produktreinheit, andererseits jedoch auch zu einer erheblichen Verschlechterung des Kr-Dekofaktors auf Werte kleiner 200.

Durch Verringerung der Ak-Heizrate 2 von ca. 2,2°C/min auf ca. 1°C/min wird die gesamte Desorption in dieser Phase verlangsamt (s. Versuch RK 9, Tab. 5-5). Zwar

kommt es auch in diesem Fall noch während der ausklingenden Kr-Desorptionsphase, d.h. ca. 15 min vor dem Kr-Desorptionsende, zum CO_2-Durchbruch; die Kr-Konzentration ist jedoch zu diesem Zeitpunkt bereits auf ca. 40 vpm abgesunken. Verzichtet man auf die Abtrennung der Kr-Spuren im Zeitraum vom CO_2-Durchbruch bis zum Kr-Desorptionsende und legt als obere Grenze für das Zurückschalten von der Lagerflasche auf die Normalstrecke einen Wert von $C_{Kr} < 50$ vpm fest, so resultiert eine Kr-Freisetzungsmenge von < 5,5 Ncm³ (ca. 1 Ncm³ vor der Umschaltung und ca. 4,5 Ncm³ nach dem Zurückschalten von der Lagerflasche auf die Normalstrecke) bzw. ein Kr-Dekontaminationsfaktor (Kr-Belademenge ca. 8 Nl, Heizrate 2 ca. 1°C/min) von etwa

$$\geq 1450 \quad \text{(Krypton - DF)},$$

der Kr-Freisetzungsbruchteil ist $<7 \cdot 10^{-4}$. Neben einem hohen Krypton-DF wird so auch eine relativ hohe Kr-Produktreinheit von ca. 84 Vol.% erreicht.

5.2.3 Bewertung

Aus den Ergebnissen der chromatographischen Gastrennung mit der Pilotanlage kann abgeleitet werden, daß die Qualität der Trennung entscheidend von der Fahrweise der Anlage abhängt. In diesem Zusammenhang sind vor allem Einflußgrößen wie Beladedauer bzw. Belademenge, He-Spülgasfluß und Heizraten zu nennen.

Bei maximaler Beladung, d.h. 6-stündige Beladedauer, werden die besten Ergebnisse mit einem He-Spülfluß von ca. 1200 Nl/h, einer Heizrate 1 von ca. 1,2°C/min und einer Heizrate 2 von ca. 1°C/min erzielt. In allen Fällen mit Edelgas- und Spurenelementbeimischungen kommt es jedoch zu einer Überschneidung der Kr- und CO_2-Desorptionsfronten, so daß bei vollständiger Kr-Abtrennung die Kr-Produktreinheit durch den CO_2-Eintrag nachhaltig beeinflußt wird.

Verzichtet man jedoch auf die Abtrennung der Kr-Menge, die noch nach dem CO_2-Durchbruch desorbiert, so wird nur bei Wahl einer relativ geringen Heizrate 2 (z.B. 1°C/min) ein ausreichend hoher Kr-Dekontfaktor von

$$DF \geq 1000$$

bei gleichzeitig hoher Kr-Produktreinheit von

80 - 90 Vol.% (Kr-Reinheit)

erreicht. Ähnlich gute Ergebnisse werden mit der Standardheizrate 2 von ca. 2,2°C/min nur bei Verringerung der Belademengen bzw. der Beladedauer erzielt, z.B. anstelle der 6-stündigen nur noch eine 3-stündige Beladedauer.

Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß ein Scale-Up auf Anlagengrößen für die Auflöserabgasdurchsätze einer WA, durch Erhöhung der Adsorberrohranzahl unter gleichzeitiger Beibehaltung aller wesentlichen Anlagenmerkmale möglich ist. Um jedoch die Kr- und CO_2-Desorptionsfronten zeitlich weiter auseinanderzurücken, sind die Aktivkohlesäulen zu verlängern.

5.3 Krypton-Abtrennung aus Preßluft

5.3.1 Preßluft

Zur Demonstration der Kr-Rückhaltung und Abtrennung bei niedrigen Kr-Eingangskonzentrationen wird versucht, das Krypton aus der normalen Atmosphärenluft (ca. 1 vpm Kr) mit der Pilot-Anlage abzutrennen und quantitativ nachzuweisen.

Als Prozeßgas wird während der Beladung Preßluft eingesetzt, die nach DIN 3188 folgende Konzentrationen nicht überschreiten soll:

- Kohlenmonoxid (CO) $\leq$ 30 vpm
- Kohlendioxid (CO_2) $\leq$ 800 vpm
- Restfeuchte (H_2O) $\leq$ 50 vpm.

Die DIN 3188 legt für die o.g. Luftkomponenten nur Obergrenzen fest. Dabei handelt es sich quasi um trockene Luft, die sich nach FASTOVSKII /5-5/ wie folgt zusammensetzt:

- Stickstoff (N_2)	78,084	Vol.%
- Sauerstoff (O_2)	20,946	Vol.%
- Argon (Ar)	0,934	Vol.%
- Kohlendioxid (CO_2)	330	vpm
- Neon (Ne)	18,18	vpm
- Helium (He)	5,239	vpm
- Krypton (Kr)	1,14	vpm
- Xenon (Xe)	0,086	vpm.

5.3.2 Beladung

Während der Beladephase wird ein Preßluftstrom von $\dot{V}_B$ = 14 Nm³/h durch die bei -130 bzw. -160°C gekühlte Anlage geleitet. Die Beladung erfolgt über einen Zeitraum von mehr als 5 Stunden. Die Restfeuchte der Preßluft von $\leq$ 50 vpm führt zu keiner meßbaren Beeinflussung der Druckverluste innerhalb der Anlage.

Am Ende der Beladung beträgt die durchgesetzte Preßluftmenge ca. 74 Nm³, so daß sich rechnerisch eine abtrennbare Kr-Menge von ca. 84 Ncm³ und eine abtrennbare CO_2-Menge von etwa 24 Nl ergibt.

5.3.3 Regeneration

Zur Separation und zum gezielten Nachweis des Kryptons aus der Preßluft erfolgt die Regeneration der beiden Ak-Kolonnen in der gleichen Weise wie bei allen anderen Kr-Abtrennversuchen. Dazu werden die Ak-Säulen zuerst auf -30/-60 °C erwärmt (Heizphase 1) und gleichzeitig von einem He-Spülstrom von $\dot{V}_{He}$ = 1000 Nl/h durchströmt. Nach der Haltephase 1 bei -30/-60°C erfolgt die Aufheizung der beiden Kolonnen auf +120°C (Heizphase 2). Anschließend erfolgt die Haltephase 2 bei +120°C. Das Betriebsdiagramm bzw. das Chromatogramm des Kr-Abtrennversuches ist in Abb. 5-9 dargestellt.

Während der Heizphase 1 und der nachfolgenden Haltephase 1 desorbieren erwartungsgemäß die Hauptluftbestandteile Argon, Sauerstoff und Stickstoff. Erste Kr-Spuren werden während der Haltephase 1 nach t_R = 300 min detektiert. Zu Beginn der zweiten Heizphase (t_R = 350 min) beträgt die Kr-Konzentration im He-Spülgas etwa 20 vpm.

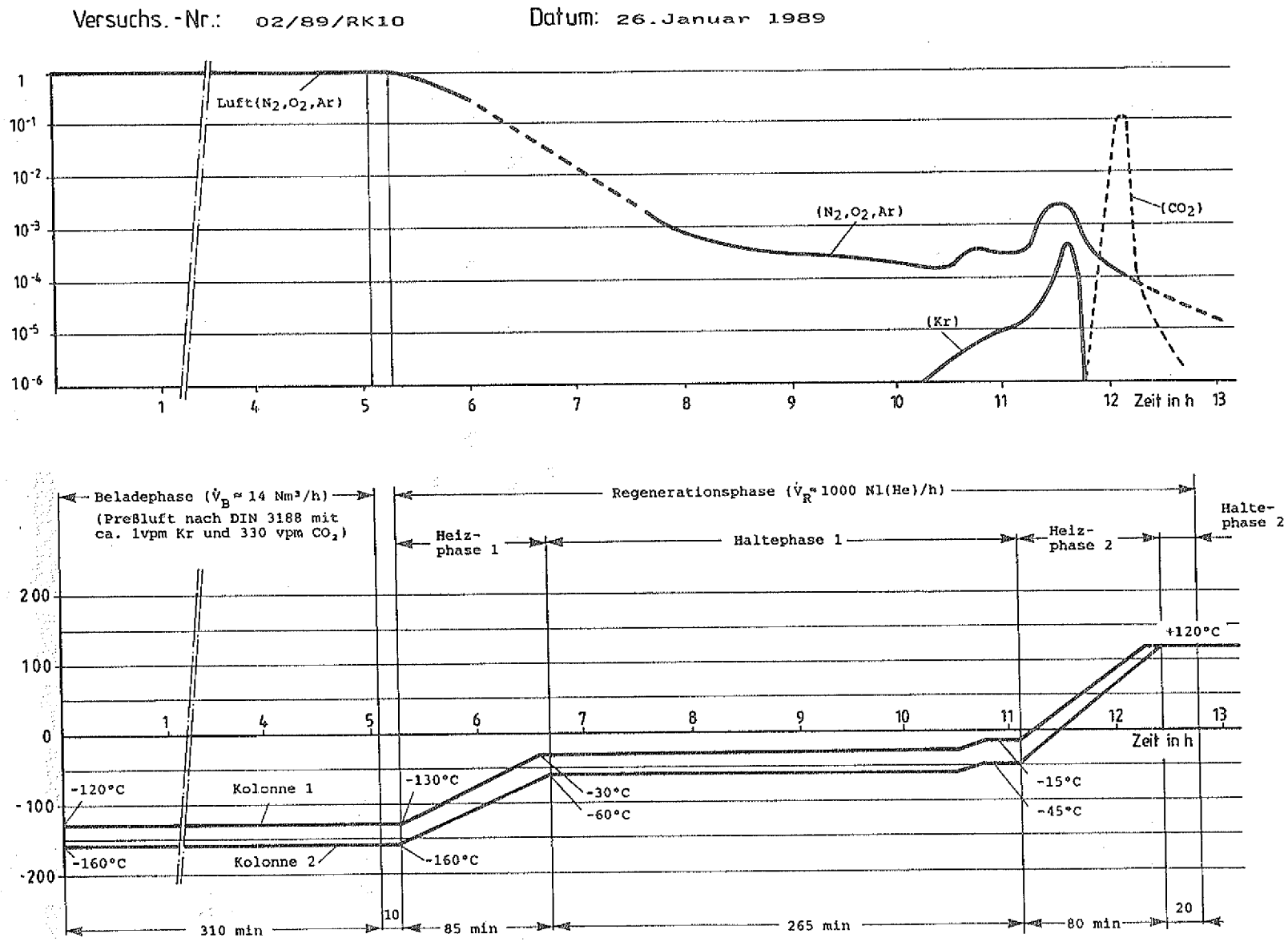


Abb. 5-9: Betriebsdiagramm des ACHAT-Versuchs 02/89/RK10 (Kr-Abtrennung aus Preßluft)

Während der zweiten Heizphase steigt die Kr-Konzentration stetig an und erreicht nach einer Heizdauer von ca. 32 min (t_R = 382 min) mit ca. 500 vpm das Maximum. Das Luft-Maximum tritt kurz zuvor auf und beträgt ca. 2700 vpm. Bereits fünf Minuten nach dem Kr-Maximum liegt der Kr-Wert bei etwa 100 vpm. Nach einer Heizdauer von ca. 45 Minuten bzw. t_R = 395 min ist die Kr-Desorption beendet.

Mit dem Ende der Kr-Desorption kommt es zum CO_2-Durchbruch. Das CO_2-Maximum tritt ca. fünf Minuten später auf (t_R = 400 min). In der Folgezeit verringert sich die CO_2-Konzentration rasch, so daß bereits zehn Minuten später die Prozentmarke, nach t_R = 413 min die 1000 vpm-Marke und nach ca. 420 min die 100 vpm-Marke erreicht wird. Die CO_2-Desorption endet etwa nach einer He-Spüldauer von t_R = 450 Minuten.

5.3.4 Krypton-Wiederfindungsrate

Durch Auswertung des Chromatogramms bzw. der MS-Ergebnisse für Krypton erhält man eine um ca. 20 % höhere Kryptonmenge von ca. 100 Ncm^3 gegenüber der rechnerisch maximal erwarteten Kryptonmenge von ca. 84 Ncm^3. Da dieser Unterschied jedoch im Bereich der Schwankungsbreite der MS-Analysen liegt - vor allem in dem hier aufgetretenen niedrigen Kr-Konzentrationsbereich - kann praktisch von einer Kr-Wiederfindungsrate von

ca. 100 % (Kr-Wiederfindungsrate)

ausgegangen werden, die in der Preßluft enthaltene Kr-Menge also quasi vollständig abgetrennt wird.

5.3.5 Krypton-Aufkonzentrierung

Während der Kr-Desoptionsphase verläßt neben Krypton auch Luft mit dem He-Spülgas die zweite Kolonne. In einer Lagerflasche würde diese Luft mit dem Krypton adsorptiv zurückgehalten, so daß dadurch die Kr-Produktreinheit bzw. die Kr-Aufkonzentrierung beeinflußt wird. Im konkreten Fall beträgt die abgetrennte

Kr-Menge ca. 84 Ncm³, die während der Kr-Desorption ebenfalls desorbierte Luftmenge etwa 1,35 Nl. Daraus ergibt sich eine Kr-Produktreinheit von

ca. 6 Vol.% (Kr-Produktreinheit),

der "Rest" von ca. 94 Vol.% ist Luft. Das Edelgas Krypton wird also von ca. 1,14 vpm auf ca. 6 Vol.% aufkonzentriert, d.h. Aufkonzentrierung um etwa Faktor 60.000.

5.3.6 Bewertung

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß das Verfahren zur adsorptiven chromatographischen Kr-Abtrennung bei Tieftemperatur (ACHAT) auch für sehr niedrige Kr-Eingangskonzentrationen geeignet ist. Eine Grenzkonzentration bei der Kr-Rückhaltung an Aktivkohle läßt sich zwar auch jetzt noch nicht eindeutig definieren, sie liegt jedoch in jedem Fall unter 0,1 vpm.

6 Nachreinigungseinheit

6.1 Aufbau

Zur Demonstration der Adsorptiven Krypton-Nachreinigung (AKN) (s. Kap. 2.2) werden zwei Säulen benötigt. Der Aufbau der Nachreinigungseinheit zur Anbindung an die Pilotanlage ist in Abb. 6-1 dargestellt.

Als Nachreinigungssäulen werden Kupferrohre eingesetzt, die mit Aktivkohle gefüllt sind. Säulendurchmesser und Wandstärke bestimmen in beiden Fällen überein und betragen

Ø 35 x 1,5 mm.

Die beiden Nachreinigungssäulen unterscheiden sich jedoch in der Rohrlänge von

l = 500 mm (Säule 1)
l = 2500 mm (Säule 2).

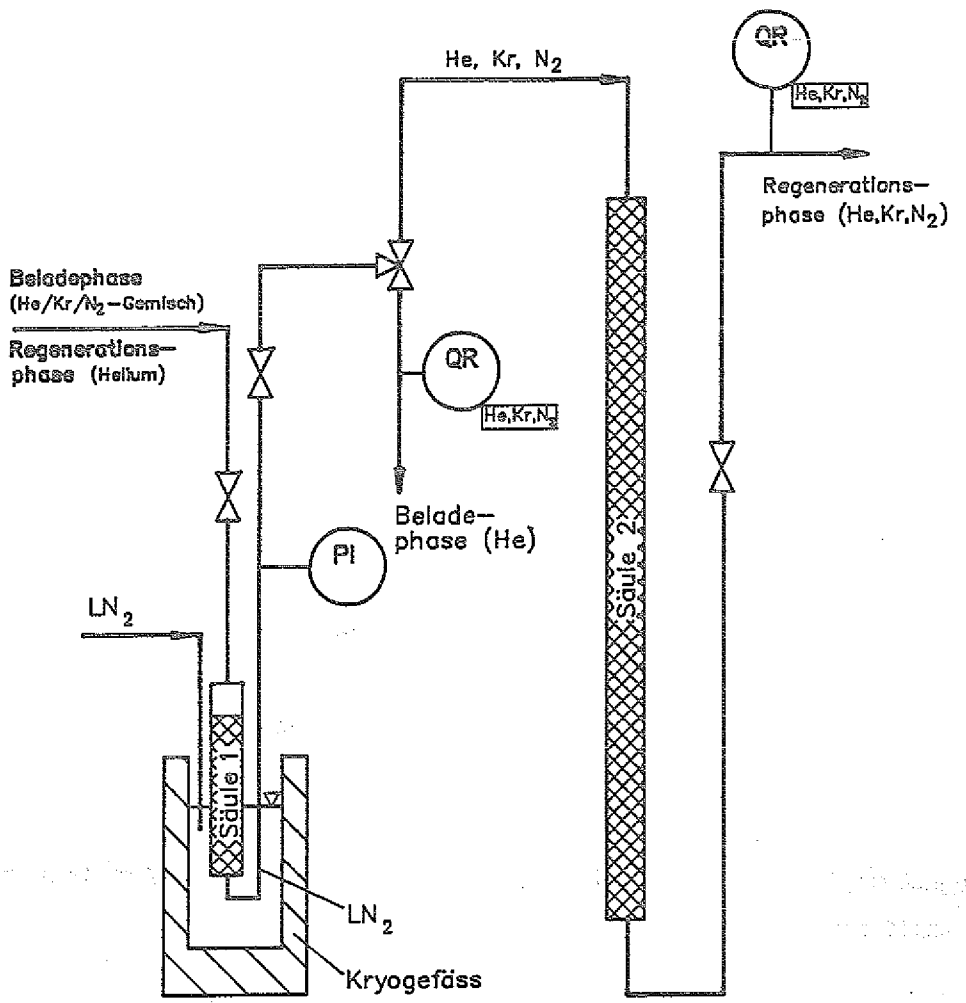
Daraus ergibt sich ein Nennvolumen für Säule 1 von ca. 420 ml bzw. für Säule 2 von ca. 2010 ml.

Die Säulen werden mit der gleichen Aktivkohle gefüllt wie die Säulen der Röhrenkolonnen, d.h. Merck-Aktivkohle 9624 mit einer Körnung von 0,5 - 0,85 mm (Mesh Range: 20 - 35 ASTM). Das Ak-Füllvolumen von Säule 1 beträgt etwa 360 ml (Füllhöhe ca. 450 mm), das von Säule 2 etwa 2 Liter (Ak-Füllhöhe ca. 2490 mm).

Während der Beladephase wird die Nachreinigungssäule 1 in ein Cryogefäß eingetaucht. Die Kühlung der Säule erfolgt mit flüssigem Stickstoff (LN_2).

6.2 Versuchsbetrieb

Der Versuchsbetrieb zur Adsorptiven Krypton-Nachreinigung (AKN) kann ebenfalls wie der Hauptprozeß in die Betriebsphasen Abkühlung, Beladung und Regeneration gegliedert werden.



Säule 1: **Cu-Rohr mit 35 Ø x 1,5 mm**

l = 500 mm (Füllhöhe Aktivkohle l_{AK} = 450 mm)

V = 400 ml

Säule 2: **Cu-Rohr mit 35 Ø x 1,5 mm**

l = 2500 mm (Füllhöhe Aktivkohle l_{AK} = 2490 mm)

V = 2000 ml

Abb. 6-1: Prinzipieller Aufbau der adsorptiven Krypton-Nachreinigungseinheit

6.2.1 Abkühlung

Vor der Beladung der Nachreinigungssäule 1 muß diese abgekühlt werden. Dazu wird diese Säule in ein mit Flüssigstickstoff gefülltes Cryogefäß partiell eingetaucht. Im unteren Bereich der Säule herrscht etwa LN_2-Temperatur (= -190°C), im oberen, nicht eingetauchten Teil der Säule, ist die Temperatur wesentlich höher (ca. -100°C (geschätzt)).

6.2.2 Beladung

Im Rahmen der ersten Versuchskampagne wird die Säule 1 der Nachreinigungsstrecke während der Beladung von einem adäquaten, synthetisch hergestellten He/Kr/Luft-Gemisch durchströmt. In Anlehnung an die ACHAT-Versuche mit der Pilot-Anlage wird die maximale Kr-Belademenge auf ca. 8 Nl festgelegt. Unterstellt man bei den ACHAT-Versuchen eine minimale Kr-Produktreinheit von $\geq$ 80 %, d.h. der Luftanteil im Kr-Produkt beträgt maximal ca. 20 %, so ist eine Luft- bzw. N_2-Menge von ca. 2 Nl bei der Beladung der Nachreinigungssäule 1 zu berücksichtigen.

In Anlehnung an die Kr-Desorptionsdauer beim Hauptprozeß mit der Pilotanlage von 60 bis 90 Minuten, wird beim Nachreinigungsprozeß eine Beladedauer von normalerweise ca. 80 Minuten gewählt. Die Festlegung des He-Spülgasdurchflusses von ca. 1200 Nl/h und der Kr- und N_2-Maximalkonzentrationen erfolgt ebenfalls in Anlehnung an die Regenerationsphase beim ACHAT-Haupttrennprozeß mit der Pilotanlage. Während der AKN-Beladephase wurden die Kr- und N_2-Beimischungen laufend variiert.

Im Rahmen der zweiten Versuchskampagne wird die Nachreinigungsstrecke in Verbindung mit der Pilotanlage betrieben und in den Gesamtprozeß voll integriert, so daß die synthetische Herstellung eines adäquaten Gasgemisches zur Beladung der Nachreinigungseinheit (Säule 1) entfällt. Dazu wird das Kr-haltige He-Spülgas - während der Regenerationsphase des Haupttrennprozesses der Pilotanlage - nach Verlassen der zweiten Röhrenkolonne "abgezweigt" und zur tiefgekühlten Nachreinigungssäule 1 geleitet. Beim Durchströmen der Säulenschüttung werden die Luft-

und Kryptonatome adsorptiv an der Aktivkohle zurückgehalten. Das Spülgas Helium verläßt gereinigt Säule 1 und wird anschließend in die Raumatmosphäre abgeleitet. Nach Ende der Kr-Desorptionsphase wird der He-Spülgasstrom zur Nachreinigungssäule unterbrochen und die Beladung der Säule beendet.

6.2.3 Regeneration

Nach Ende der Beladephase bleiben die adsorbierten Gasmoleküle bis zur Unterbrechung der LN_2-Kühlung vollständig an Aktivkohle adsorbiert. Die eigentliche Nachreinigung bzw. Trennung des Krypton/Luftgemisches erfolgt anschließend, indem Säule 1 und Säule 2 in Reihe geschaltet werden, die Kühlung von Säule 1 unterbrochen wird und während der langsamen Erwärmung durch die Umgebung Helium durch die Nachreinigungseinheit geleitet wird.

Durch diese passive Erwärmung von Säule 1 desorbieren die vorher adsorbierten Gasmoleküle und gelangen zu Säule 2 (l = 2500 mm, ca. 2 l Aktivkohle). Beim Durchströmen dieser Säule werden die verschiedenen Gaskomponenten unterschiedlich stark verzögert, so daß sie die Nachreinigungseinheit (Säule 2) zeitlich getrennt voneinander, aber vermischt mit dem He-Spülgas, verlassen. Infolge der geringeren Adsorptionsneigung der Luftmoleküle (N_2, O_2, Ar), verläßt der größte Teil die Nachreinigungseinheit bevor der Kr-Durchbruch am Ende von Säule 2 erfolgt. Dadurch wird eine Nachreinigung des Kryptons erzielt.

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Einfluß der LN_2-Eintauchtiefe

Zur Ermittlung der optimalen Eintauchtiefe von Säule 1 ins Flüssigstickstoffbad, werden folgende LN_2-Eintauchpositionen untersucht:

- gering eingetaucht (ca. 10 cm)
- halb eingetaucht (ca. 20 - 25 cm)
- voll eingetaucht (ca. 45 cm)

Während bei den Versuchen mit halb und voll eigetauchter Nachreinigungssäule 1 Krypton und Stickstoff aus dem Beladestrom vollständig abgetrennt werden, kommt es beim Versuch NR4(2) mit nur gering ins LN_2-Bad eingetauchter Säule 1 bereits während der Beladephase zum Stickstoff- und sogar zum Kr-Durchbruch (s. Tab. 6-1). Die Adsorptionskapazität bzw. das Rückhaltevermögen der Aktivkohle reicht also in diesem Fall nicht aus.

In den beiden Fällen mit halb und voll eingetauchter Säule ist die Adsorptionskapazität der Aktivkohle ausreichend hoch, um bis zum Ende der Beladephase die Kr-Rückhaltung zu gewährleisten. Weiterhin ist festzustellen, daß der Druckverlust der Anlage während der gesamten Beladephase konstant bleibt, es also offensichtlich auch bei voll eingetauchter Säule nicht zu nennenswerten Ausfrierungen kommt.

6.3.2 Regenerationsverlauf

Die verschiedenen Versuche unterscheiden sich im wesentlichen durch unterschiedliche LN_2-Eintauchtiefen von Säule 1 (Beladephase) und unterschiedlichen He-Spülgasdurchflüsse (Regenerationsphase).

Bei den beiden Versuchen der ersten Versuchskampagne (06/88/NR3) erfolgt der Luft- bzw. N_2-Durchbruch nach einer Spüldauer von ca. 4 Minuten. Auch das N_2-Maximum tritt fast gleichzeitig auf (4,5 bzw. 5 Minuten). In der Folgezeit wirkt sich beim Versuch NR3(1) jedoch die geringere Belademenge und der höhere He-Spülgasdurchfluß immer stärker aus. Die wesentlich kürzere N_2-Desorptionsphase und die kürzeren Kr-Retentionszeiten belegen dies (s. Tab. 6-1).

Trotz der unterschiedlichen Belademengen und unterschiedlich gewählter He-Spülgasdurchsätze wird in beiden Fällen eine gute N_2/Kr-Trennung erzielt. Durch die höhere Belademenge und den geringeren He-Spülfluß dauert jedoch die N_2- und auch die Kr-Desorptionsphase beim Versuch NR3(2) mehr als doppelt so lange wie beim Versuch NR3(1).

Kenngröße	Einheit	Nachreinigungsversuche				
		06/88/NR3		07/88/NR4		
		NR3 (1)	NR3 (2)	NR4 (1)	NR4 (2)	NR4 (3)
Beladung:						
Beladestrom $\dot{V}_B$	Nl/h	1200 (He)	1200 (He)	1200 (He)	1200 (He)	1200 (He)
Beladedauer t_B	min	30	80	80	80	80
Belademengen						
- Krypton	Nl	4,1	8,7	8,2	8,5	8,3
- Stickstoff	Nl	1,0	2,1	2,0	2,1	2,0
LN_2-Eintauchtiefe von Säule 1	cm	20-25	20-25	= 45	= 10	= 45
Druckverlust						
- Säule 1 (Bel)	mbar	≤ 100	≤ 100	≤ 50	≤ 100	≤ 50
- " 1+2 (Reg. kalt)	mbar	-	-	400	-	200
- " 1+2 (Reg. RT)	mbar	-	-	450	-	-

Tab. 6-1: Kenngrößen und Versuchsergebnisse zur adsorptiven Krypton-Nachreinigung (Blatt 1 von 2)

Kenngröße	Einheit	Nachreinigungsversuche				
		06/88/NR3		07/88/NR4		
		NR3 (1)	NR3 (2)	NR4 (1)	NR4 (2)	NR4 (3)
Regeneration:					*)	
- Spülstrom $\dot{V}_R$	Nl/h	450 (He)	280 (He)	850 (He)	-	420 (He)
- Spülstrom t_R	min	45	80	90	-	100
- N_2-Konzentration						
* Durchbruch	min	4	4	2	t_B = 45	7
* Maximum	min	4,5	5	5	-	8,5
* < 1 Vol. %	min	6	7,5	7,5	-	10
* < 1000 vpm	min	6,5	8,5	-	-	-
* < 100 vpm	min	12	24	11	-	18
* Ende	min	16	35	20	-	32
- Kr-Konzentration						
* Durchbruch	min	8	11	9,5	t_B = 70	12
* Maximum	min	8,5	14	13	-	18
* < 1 Vol. %	min	14,5	26	18	-	26
* < 100 vpm	min	22	56	22	-	34
* Ende	min	40	75**)	> 90	-	> 100
Kr-Reinheit	%	99,5	99,5	99,7	-	99,5

*) Stickstoff- und Kryptondurchbruch bereits während der Beladephase, deshalb wurde auf die gaschromatographische Abtrennung verzichtet

**) Erwärmung der beiden Säulen mittels Heißluftfön zur Beschleunigung der Regeneration

Tab. 6-1: Kenngrößen und Versuchsergebnisse zur adsorptiven Krypton-Nachreinigung (Blatt 2 von 2)

Abb. 6-2: Chromatogramm der Krypton-Nachreinigung beim Versuch 06/88/NR3 (2) (50 % Eintauchung; $\dot{V}_R$ = 280 Nl/h)

LN_2-Eintauchtiefe Säule 1: 20-25 cm (≙ 50% bzw. halb)			
He-Beladestrom	$\dot{V}_B \approx$ 1200 Nl/h	Kr-Belademenge	$V_{Kr} \approx$ 8,7 Nl
Beladedauer	$t_B \approx$ 80 min	N_2-Belademenge	$V_{N_2} \approx$ 2,1 Nl
He-Spülstrom	$\dot{V}_R \approx$ 280 Nl/h		
Kr-Produktreinheit: ca. 99,5 %			

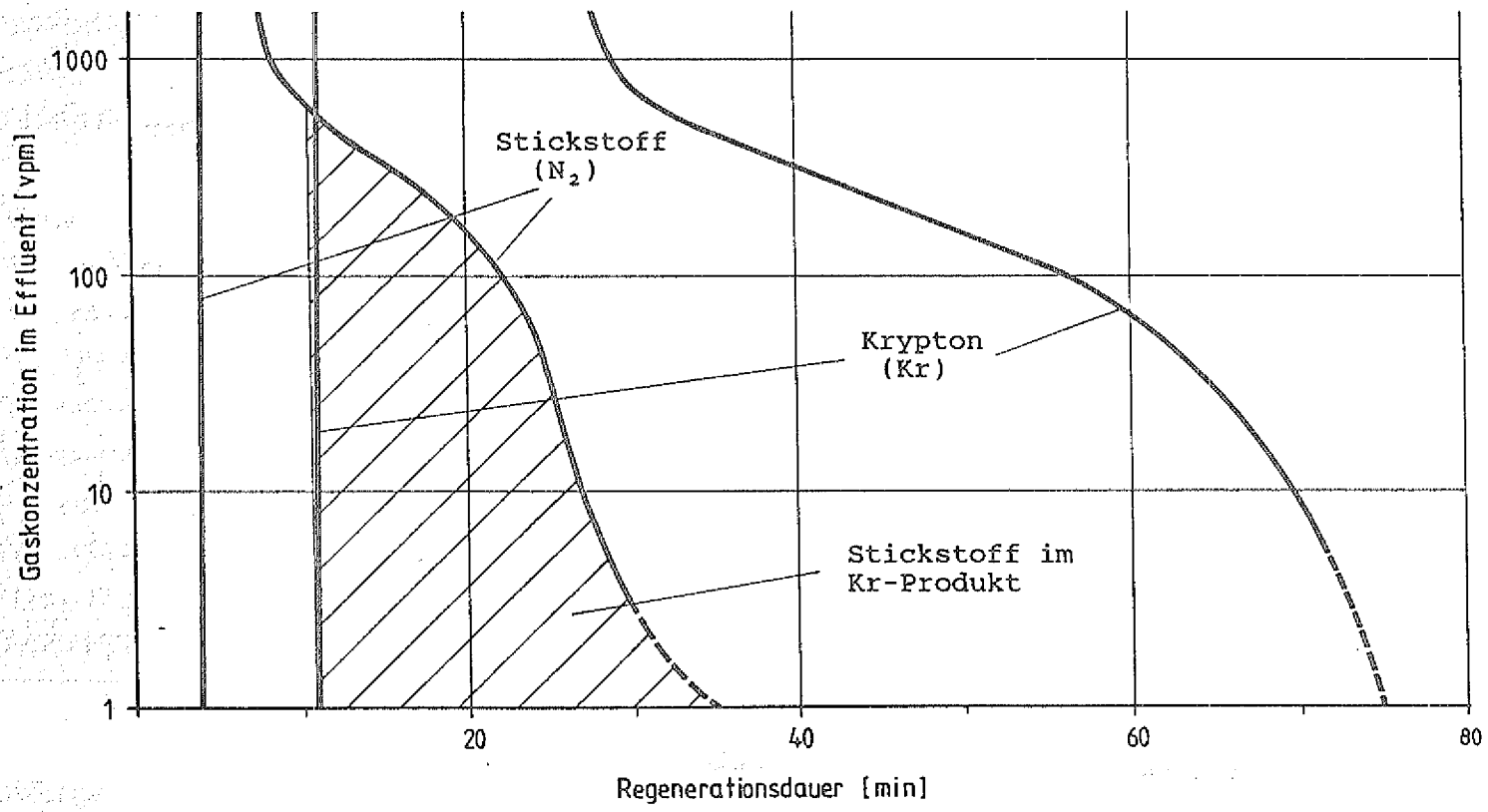
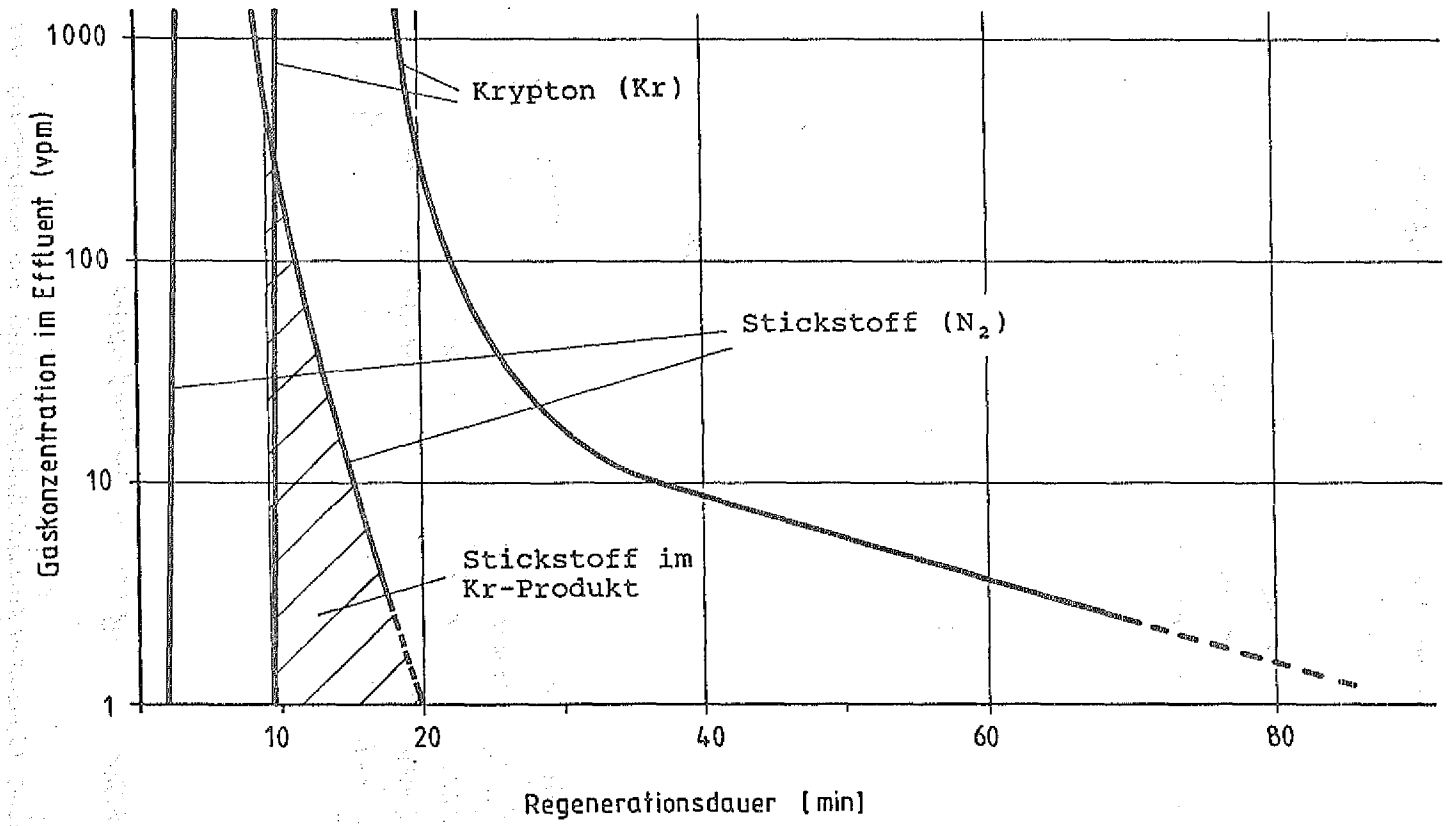


Abb. 6-3: Chromatogramm der Krypton-Nachreinigung beim Versuch 06/88/NR3 (2) (100 % Eintauchung; $\dot{V}_R$ = 850 Nl/h)

LN_2-Eintauchtiefe Säule 1: 45 cm (≙ voll)			
He-Beladestrom	$\dot{V}_B \approx$ 1200 Nl/h	Kr-Belademenge	$V_{Kr} \approx$ 8,2 Nl
Beladedauer	$t_B \approx$ 80 min	N_2-Belademenge	$V_{N_2} \approx$ 2,0 Nl
He-Spülstrom	$\dot{V}_R \approx$ 850 Nl/h		
Kr-Produktreinheit: ca. 99,7 %			



In der zweiten Versuchskampagne (07/88/NR4) wird Säule 1 während der Beladephase, mit Ausnahme von Versuch NR4(2), voll ins LN_2-Bad eingetaucht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 6-1 zusammengestellt. Bei den Versuchen mit voll eingetauchter Säule (ca. 100 % Eintauchung) ist die mittlere Temperatur der Aktivkohle während der Beladephase und natürlich auch zu Beginn der Regeneration niedriger als im Fall mit nur halb eingetauchter Säule (50 % Eintauchung). Bei tieferer Temperatur ist die Adsorptionskapazität bzw. die Rückhaltefähigkeit an der Aktivkohle höher, so daß der Desorptionsprozeß im Fall mit vorher voll eingetauchter Säule langsamer abläuft.

Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Ergebnisse von Versuch NR3(2) und NR4(3) in Tab. 6-2 . Danach tritt der N_2-Durchbruch etwa 3 min später auf als im Fall mit vorher halb eingetauchter Säule. Auch das N_2-Maximum und der Kr-Durchbruch werden im Fall mit 100 % Eintauchung später erreicht als im Fall mit nur 50 % Eintauchung. Erst gegen Ende der N_2-Desorptionsphase wird dieser Einfluß durch den höheren Spülgasfluß von ca. 420 Nl/h beim Versuch 02/88/NR4(3) gegenüber nur ca. 280 Nl/h beim Versuch 06/88/NR3(2) kompensiert.

Obwohl im Fall mit 100 % Eintauchung (Beladephase) eine Verdopplung des He-Spülstromes von ca. 420 Nl/h auf ca. 850 Nl/h (NR4(1)) die Regeneration beschleunigt, sind gegenüber dem Fall mit nur halb eingetauchter Säule keine wesentlichen Vorteile zu beobachten. Vielmehr sind bei 100 % Eintauchung Ausfrierungen nicht gänzlich auszuschließen. Es ist jedoch festzuhalten, daß unabhängig von der Eintauchtiefe (50 oder 100 %) in allen Fällen eine sehr gute Kr-Nachreinigung erreicht wird.

6.3.3 Krypton-Produktreinheit

Die Krypton-Produktreinheiten sind, mit Ausnahme des Fehlversuches NR4 (2), in allen Fällen sehr hoch. Es werden durchweg Werte

$$\geq 99{,}5 \text{ Vol.\%}$$

erreicht, die restlichen $\leq$ 0,5 Vol.% sind Luft bzw. Stickstoff /(s. Tab. 6-1).

6.3.4 Bewertung

Die Ergebnisse zeigen, daß mit dem Verfahren der Adsorptiven Krypton Nachreinigung (AKN) die Kr-Produktreinheit von ca. 80 % auf Werte ≥ 99,5 % erhöht wird. Es ist weiterhin festzuhalten, daß Säule 1 während der Beladephase etwa halb (= 50 % Eintauchung) ins LN_2-Bad eingetaucht werden sollte. Bei der anschließenden Regeneration ist ein He-Spülstrom von ca. 400 Nl/h ausreichend. Durch zusätzliche Erwärmung der Säulen - nach dem Kr-Durchbruch - läßt sich der gesamte Regenerationsprozeß wesentlich beschleunigen.

6.4 Verbundbetrieb

Zur Demonstration der Adsorptiven Krypton-Nachreinigung (AKN) eines Realgases wird der Nachreinigungsprozeß im Verbund mit dem Krypton-Haupttrennprozeß (ACHAT) betrieben.

Die Ergebnisse der Kr-Nachreinigung bei den Versuchen 11/88/RK7 und 01/89/RK9 sind in Tab. 6-2 zusammengestellt. Zusätzlich ist in Abb. 6-4 beispielhaft das Chromatogramm der Kr-Nachreinigung des Versuches 01/89/RK9 dargestellt.

6.4.1 Regenerationsverlauf

Die Ergebnisse zeigen, daß der Luftdurchbruch nach einer Regenerationsdauer von ca. 6 bzw. 6,5 Minuten erfolgt, der Kr-Durchbruch jedoch erst nach ca. 12 bzw. 12,5 min zu beobachten ist. Zum Zeitpunkt des Kr-Durchbruches ist die Luftkonzentration in beiden Fällen (RK7 und RK9) bereits auf Werte ≤ 1000 vpm abgesunken. Es fällt weiterhin auf, daß der Desorptionsprozeß beim Versuch RK7 etwas schneller abläuft und die Luft- ebenso wie die Kr-Desorptionsphase früher endet als beim Versuch RK9. Diese Unterschiede sind in erster Linie auf die etwa 50 % geringere Belademenge zurückzuführen. Nach dem Luft-Desorptionsende erfolgt die Erwärmung der Nachreinigungssäulen mittels Heißluftfön, so daß in beiden Fällen relativ kurze Regenerationszeiten von ca. 42 bzw. 45 Minuten erreicht werden.

In beiden Fällen gelangt während der Beladephase auch eine geringe Menge CO_2 zur Nachreinigungssäule 1 und wird dort ebenso wie Luft und Krypton adsorptiv an

Kenngröße	Einheit	Kr-Nachreinigung mit Variante 2	
		RK7 11/88/RK7	RK9 01/89/RK9
Abmessungen:			
AKN-Säule 1 (ØxH)	mm	35 x 500 (0,4 l Aktivkohle)	
AKN-Säule 2 (ØxH)	mm	35 x 2500 (2,0 l Aktivkohle)	
Beladung:			
Beladestrom $\dot{V}_B$	Nl/h	1200 (He)	1200 (He)
Beladedauer t_B	min	55	95
Belademenge			
- Krypton (Kr)	Nl	4,35	8,15
- Luft (N_2, O_2, Ar)	Nl	1,0	1,5
- Kohlendioxid (CO_2)	Nl	= 0,1	Spuren
LN_2-Eintauchtiefe von Säule 1	cm	25-30	25-30
Regeneration:			
- Spüldauer $\dot{V}_R$	Nl/h	400 (He)	400 (He)
- Spüldauer t_R	min	50	60
Luft-Desorption			
- Durchbruch	min	6	6,5
- Maximum	min	7	8
- < 1000 vpm	min	9	10
- < 100 vpm	min	10	13
- Ende (< 1 vpm)	min	22	25
Kr-Desorption			
- Durchbruch	min	12	12,5
- Maximum	min	13	14
- < 1000 vpm	min	22	25
- < 100 vpm	min	28	30
- Ende (< 1 vpm)	min	42	45
CO2-Desorption			
- Durchbruch	min	34	37
- Maximum	min	35,5	38
- Ende	min	42	45
Kr-Produktreinheit			
- ohne Nachreinigung	%	80	84
- mit Nachreinigung	%	97 (99)*	> 99,5

*) Klammerwert ohne Berücksichtigung des CO_2-Eintrags

Tab. 6-2: Kenngrößen und Ergebnisse der Kr-Nachreinigungsversuche im Verbundbetrieb mit dem ACHAT-Haupttrennprozeß

LN_2-Eintauchtiefe Säule 1: ca. 25 cm (≙ 50% bzw. halb)	
He-Belademenge $\dot{V}_B \approx 1200$ Nl/h	Kr-Belademenge $V_{Kr} \approx 8{,}15$ Nl
Beladedauer $t_B \approx 95$ min	Luft-Belademenge $V_{Luft} \approx 1{,}50$ Nl
He-Spülstrom $\dot{V}_R \approx 400$ Nl/h	
Kr-Produktreinheit: 99,5 %	

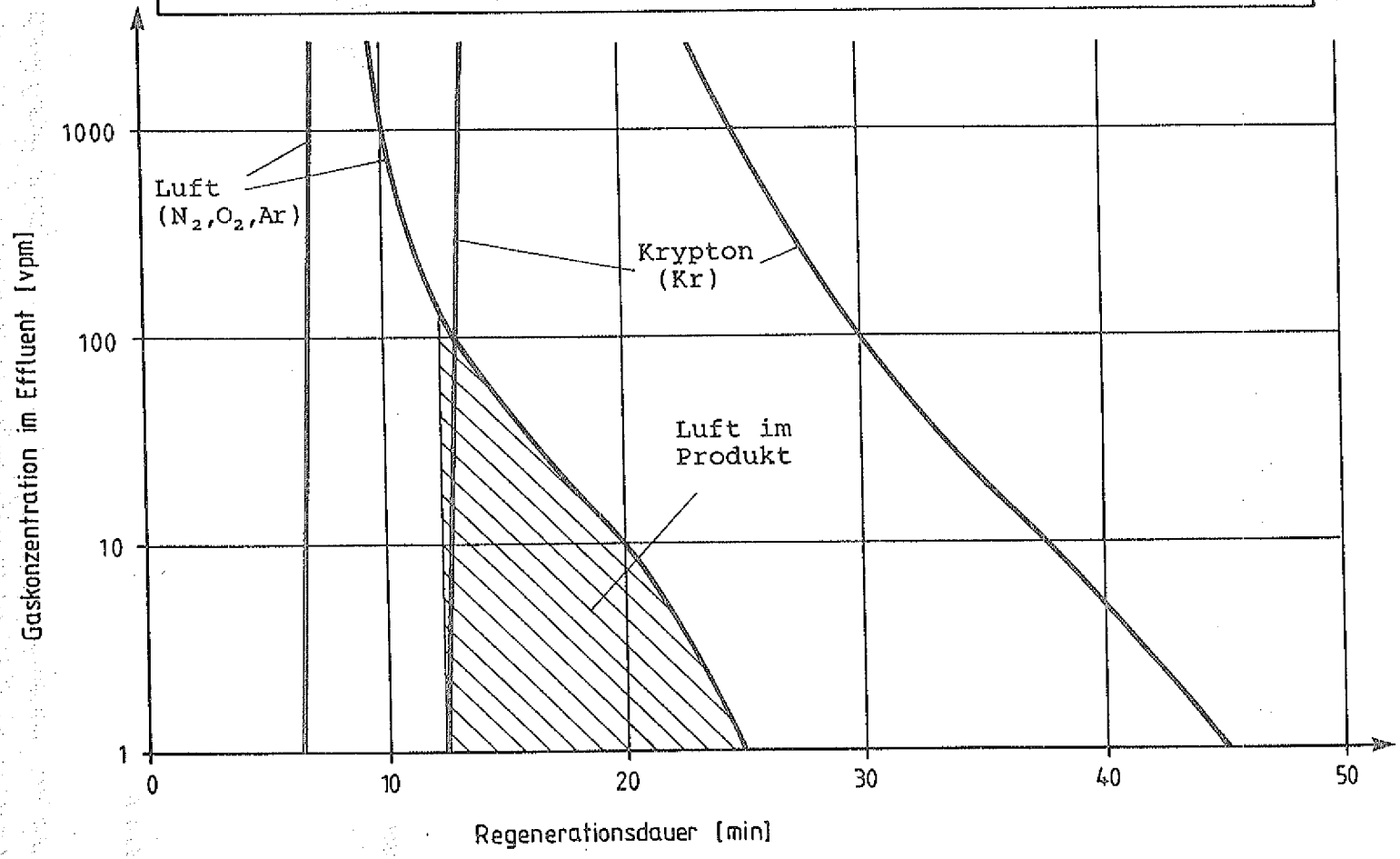


Abb. 6-4: Chromatogramm der Kr-Nachreinigung im Verbundbetrieb
(Versuch 01/89/RK9)

Aktivkohle zurückgehalten. Trotz der höheren Adsorptionsneigung von CO_2 an Aktivkohle, kommt es während der Regeneration der Nachreinigungssäulen - infolge Erwärmung der Säulen mittels Heißluftfön - zum CO_2-Durchbruch. Zum Zeitpunkt des CO_2-Durchbruches ist die Kr-Desorptionsphase jedoch noch nicht beendet, so daß diese CO_2-Mengen erneut ins Kr-Produkt wandern und die Kr-Produktreinheit beeinträchtigen.

Der CO_2-Eintrag ins Kr-Produkt ist bei vollständiger Kr-Abtrennung ($\leq$ 1 vpm) fast identisch mit der CO_2-Belademenge von Säule 1. Daher gelangen beim Versuch RK7 etwa 0,1 Nl CO_2 ins Kr-Produkt, beim Versuch RK9 sind es nur Spuren, die nicht quantifiziert werden.

6.4.2 Krypton-Produktreinheit

Die mittels Nachreinigung erzielten Kr-Produktreinheiten betragen

ca. 97 % (Versuch 11/88/RK7) bzw.
> 99,5 % (Versuch 01/89/RK9),

die Produktreinheit ist also beim Versuch RK7 infolge CO_2 niedriger als beim Versuch RK9. Würde jedoch im Fall RK7 zu Beginn des CO_2-Durchbruches die Kr-Abtrennung beendet, so würden Kr-Produktreinheiten von $\geq$ 99 % erreicht. Der Kr-Dekofaktor wäre bei dieser Vorgehensweise noch $\geq$ 1000.

6.4.3 Bewertung

Die Versuchsergebnisse belegen, daß die Kr-Nachreinigung auch im Verbundbetrieb funktioniert. Die erzielten Kr-Produktreinheiten sind ausreichend hoch. Durch geeignete konstruktive oder verfahrenstechnische Maßnahmen sollte jedoch eine CO_2-Verschleppung zur Nachreinigungseinheit verhindert werden. Konstruktiv ist dies durch längere Säulen der Röhrenkolonnen zu erreichen; verfahrenstechnisch kann dies beim ACHAT-Prozeß durch Verringerung von Heizrate 2 erreicht werden (s. Versuch RK9).

7 Temperaturwechselbeständigkeit der Aktivkohle

7.1 Hintergrund

Beim Verfahren der Adsorptiven Chromatographischen Kr-Abtrennung bei Tieftemperatur (ACHAT) werden die beiden Adsorber zuerst auf die Betriebstemperaturen der Beladephase abgekühlt, d.h. Kolonne 1 auf ca. -130°C und Kolonne 2 auf ca. -160°C. Während der Beladephase werden die Temperaturen konstant gehalten.

Die Regeneration der Adsorber erfolgt anschließend durch eine zweistufige Erwärmung bei gleichzeitiger He-Spülung. Im ersten Schritt (Heizphase 1) werden die Adsorbertemperaturen um jeweils ca. 100°C erhöht, d.h. Adsorber 1 von -130 auf -30°C und Adsorber 2 von -160 auf -60°C, und dann über einen längeren Zeitraum konstant gehalten. Im zweiten Schritt (Heizphase 2) erfolgt dann eine Erwärmung beider Adsorber auf ca. +120°C. Nach Ende der Regeneration werden beide Adsorber wieder auf die Betriebstemperatur der Beladephase abgekühlt und stehen dann für eine erneute Beladung zur Verfügung. Ein typisches Betriebszeitdiagramm der Pilotanlage zur adsorptiven chromatographischen Kr-Abtrennung ist in Abb. 7-1 dargestellt.

Bei einer Großanlage ist von einer Vielzahl solcher Betriebszyklen auszugehen, so daß sich die Frage nach den Auswirkungen dieser häufigen Temperaturwechsel im o.g. Temperaturbereich auf die Eigenschaften der Aktivkohle stellt. Der Einfluß dieser Temperaturwechsel wird daher nachfolgend untersucht. Eine ausführliche Beschreibung des Versuchsaufbaus, der Versuchsdurchführung und der Ergebnisse kann /7-1/ entnommen werden.

7.2 Experimentaufbau

Gemäß dem Blockschaltbild in Abb. 7-2 besteht die Anlage zur Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit von Aktivkohle im wesentlichen aus einem mit Aktivkohle gefüllten Rohr, einer Heiz- und Kühleinrichtung und einem Regler zur Steuerung der Heiz- und Kühlphasen. Abb. 7-3 zeigt ein Bild und Abb. 7-4 eine Zeichnung der Aktivkohlesäule mit Heizleiter- und Kühlrohrwicklungen.

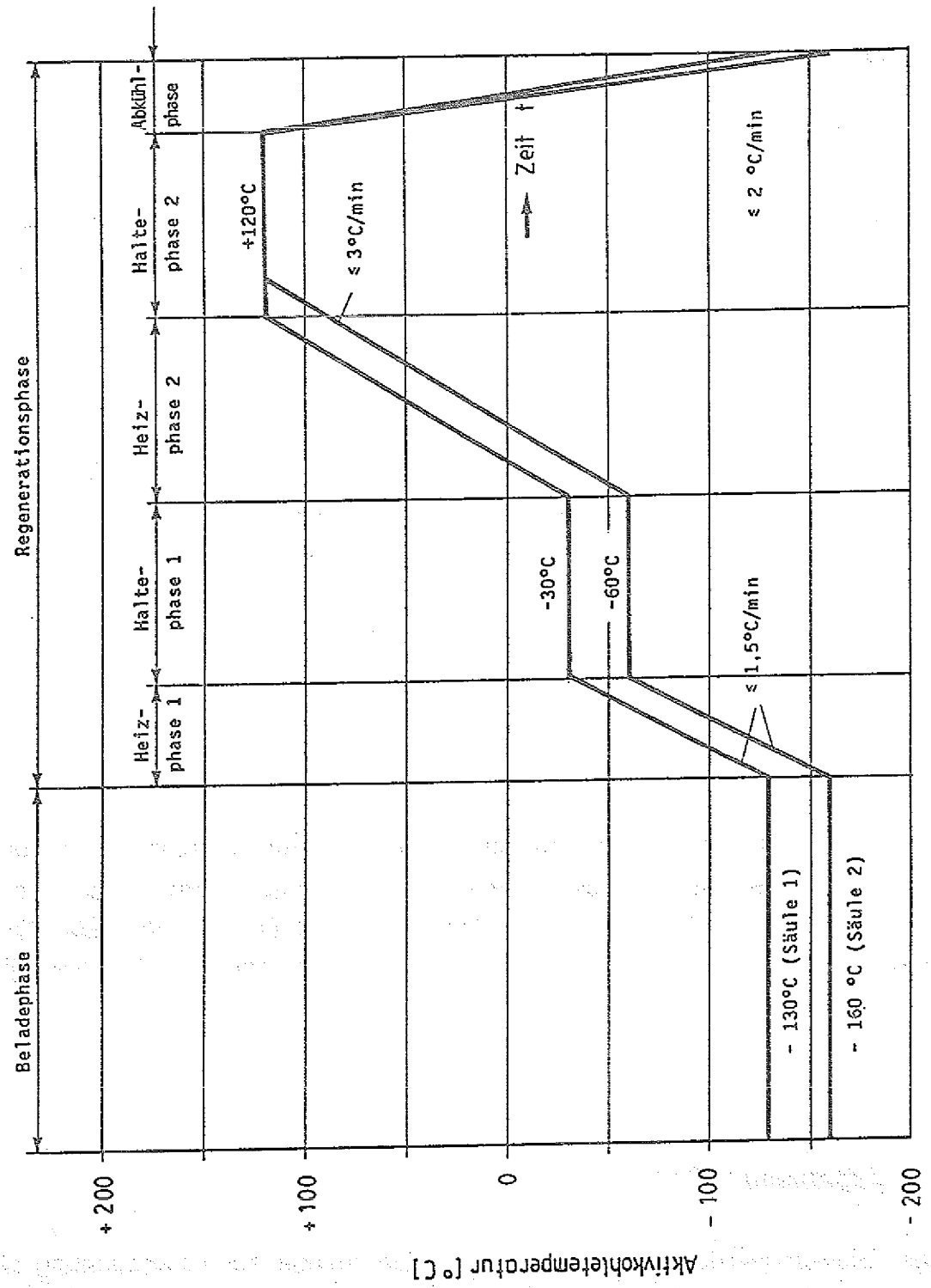


Abb. 7-1: Typisches Betriebsdiagramm der Pilotanlage zur adsorptiven chromatographischen Krypton-Abtrennung

Die Säule besteht aus einem Edelstahlrohr, Werkstoff St. 1.4311, mit einem Rohrdurchmesser von Ø 36,8 x 0,9 mm und einer Länge von ca. 1100 mm. Die Aktivkohle-Füllhöhe beträgt ca. 1000 mm, so daß ein Ak-Füllvolumen von etwa 1 Liter resultiert. Es wird die beim ACHAT-Prozeß bisher verwendete Merck-Aktivkohle, Art. 9624, eingesetzt.

Die Beheizung der Aktivikohlesäule erfolgt mit einem elektrischen Widerstandsheizleiter (R = 12,5 Ω), der um das Edelstahlrohr gewickelt wird. Zur Kühlung der Säule wird Flüssigstickstoff durch eine auf den Rohrmantel aufgelötete Kupferleitung (Ø 6 x 1) geleitet. In der Kühlstrecke ist ein Magnetventil vorgesehen, mit dem die LN_2-Zufuhr geregelt werden kann.

Zur Regelung der Umschaltung von Heizen auf Kühlen und umgekehrt wird ein elektronischer Zweipunktregler vom Typ QRBt-96 der Firma Steffen-Meßtechnik GmbH (SM) verwendet. Im unteren und oberen Bereich der Aktivkohlesäule wird die Temperatur auf der Rohroberfläche gemessen. Die obere Säulentemperatur dient auch als Regelgröße, da infolge der LN_2- Strömungsrichtung (von unten nach oben) die Zieltemperaturen im oberen Rohrbereich zuletzt erreicht werden.

7.3 Versuchsbetrieb

7.3.1 Durchführung

Die Minimal- und Maximaltemperatur der Langzeittestapparatur deckt den beim Prozeß der Adsorptiven Chromatographischen Kr-Abtrennung bei Tieftemperatur (ACHAT) relevanten Temperaturbereich von -160°C bis +120°C ab. Nach Erreichen der vorgegebenen Zieltemperaturen wird mittels Regler von Heizen auf Kühlen bzw. von Kühlen auf Heizen geschaltet; daher gibt es keine Haltephase bei konstanter Temperatur. Auf diese Weise kann das Aktivkohlerohr automatisch im Temperaturbereich der Adsorptionskolonnen geheizt und gekühlt werden; mehr als 1000 solcher Zyklen werden durchgeführt. Während der Heiz- und Kühlphasen strömt ein kleiner He-Strom durch die Aktivkohleschüttung.

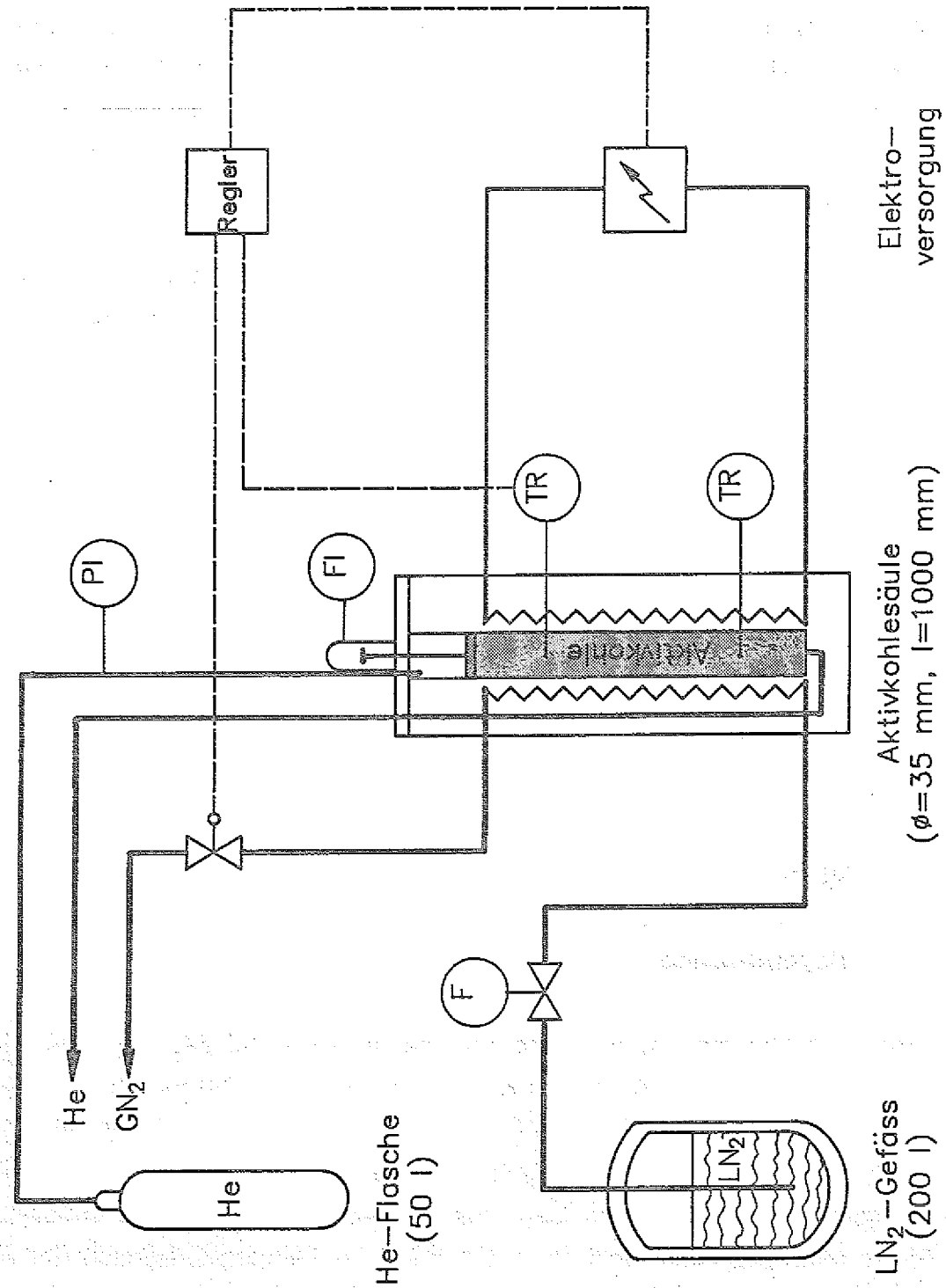


Abb. 7-2: Blockschaltbild der Anlage zur Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit der Aktivkohle

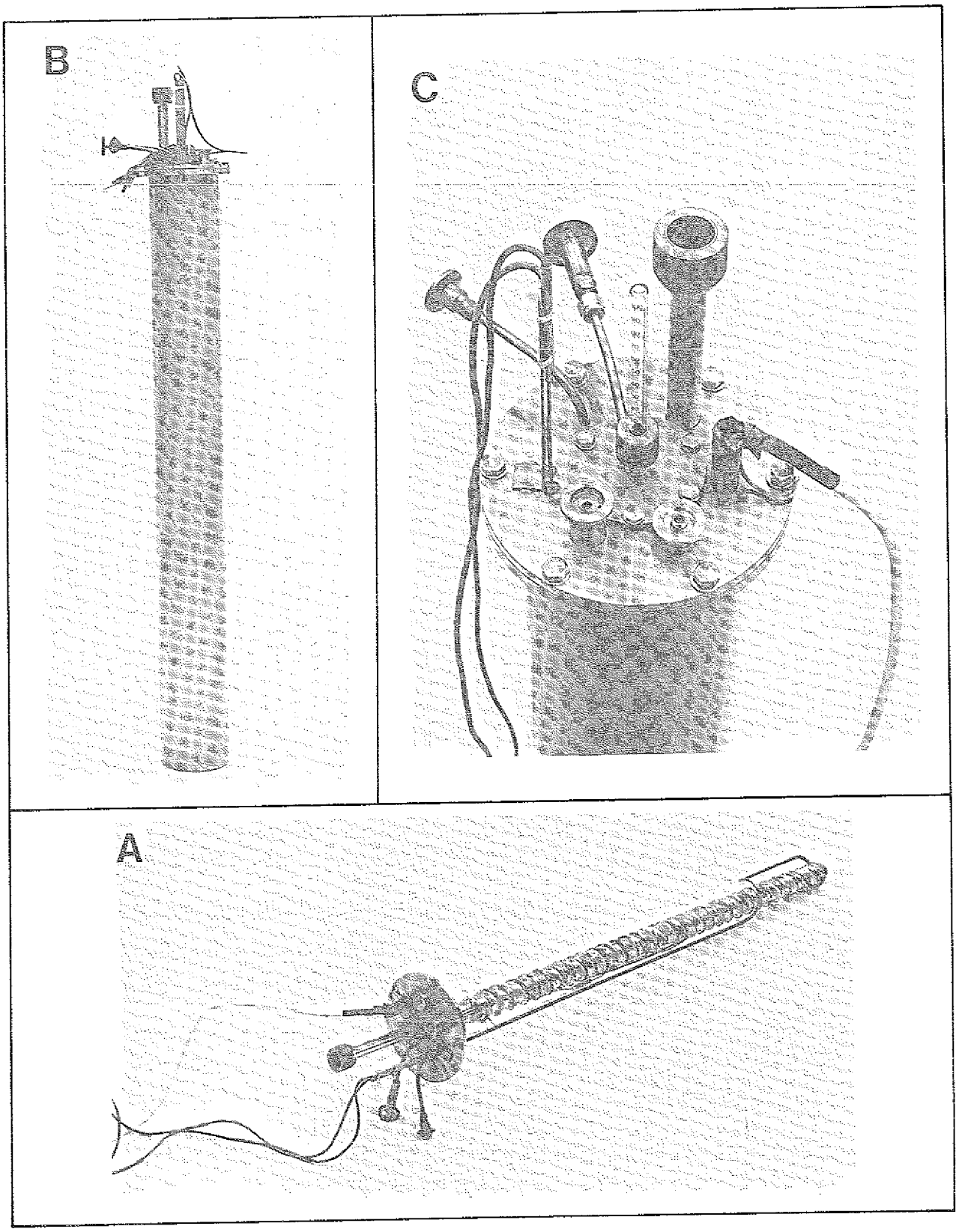


Abb. 7-3: Bilder des Kernstücks der verwendeten Versuchsapparatur (Aktivkohlerohr mit Heiz- und Kühlrohrwicklungen (A), Aktivkohlerohr mit Vakuummantel (B), Draufsicht auf den Deckelbereich mit den verschiedenen Anschlüssen (C))

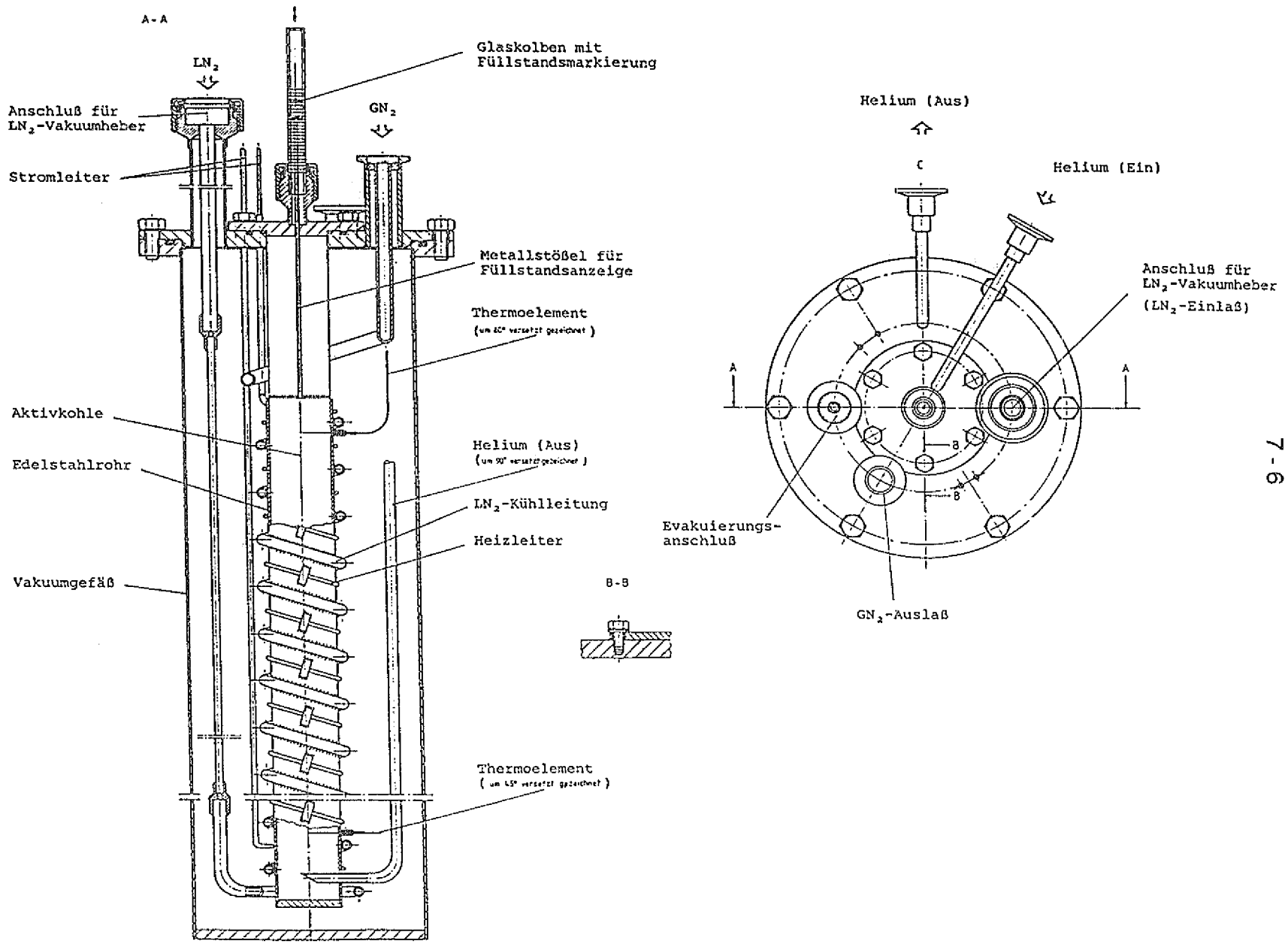


Abb. 7-4: Aufbau der Testapparatur zur Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit von Aktivkohle

7.3.2 Ergebnisse

Die Kenndaten und Versuchsergebnisse der Betriebszyklen sind in Tab. 7-1 zusammengestellt. Bei den gewählten Heizspannungen von 30 V bis 40 V (ca. 72-128 W) schwankt die Heizdauer im Bereich von 46 bis 85 Minuten, die Kühldauer jedoch nur im Bereich von 34 bis 38 Minuten.

Anzahl Zyklen	Heiz-spannung [V]	Heiz-leistung [W]	Heiz-dauer [min]	Kühl-dauer [min]	Grenztemperatur [°C]			
					ϑ 1 (oben) *)		ϑ 2 (unten)	
					Kühlen	Heizen	Kühlen	Heizen
75	40	128	46	34	-133	+131	-181	+ 74
75	35	98	58	34	-133	+131	-181	+ 84
460	32	82	72	38	-133	+131	-182	+ 94
460	30	72	85	35	-133	+131	-182	+100
1030	32+)	82+)	74+)	36+)	-133+)	+131+)	-182+)	+94+)

*) ist auch Temperaturmeßstelle zur Umschaltung von Heizen auf Kühlen und umgekehrt

+) mit der Zykluszahl gemittelter Wert

Tab. 7-1: Wesentliche Kenndaten des Langzeitversuchs zur Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit von Aktivkohle

Die Umschaltung erfolgt über die am oberen Ende des Aktivkohlerohres gemessene Temperatur. Während der Versuchsserie erfolgt die Umschaltung von Heizen auf Kühlen bei einer Temperatur von ca. +130°C und von Kühlen auf Heizen bei einer Temperatur von ca. -130°C. Trotz unterschiedlicher Heizleistungen war die im unteren Rohrbereich gemessene Minimaltemperatur mit ca. -180°C ebenfalls während der gesamten Versuchsperiode nahezu konstant. Die Maximaltemperatur schwankte jedoch je nach Heizleistung zwischen ca. 74°C bis +100°C (s. Tab. 7-1). In Abb. 7-5 ist beispielhaft der Temperaturverlauf der Aktivkohle während eines Betriebs-zyklusses bei einer Heizspannung von 30 V dargestellt (Heizleistung 72 W).

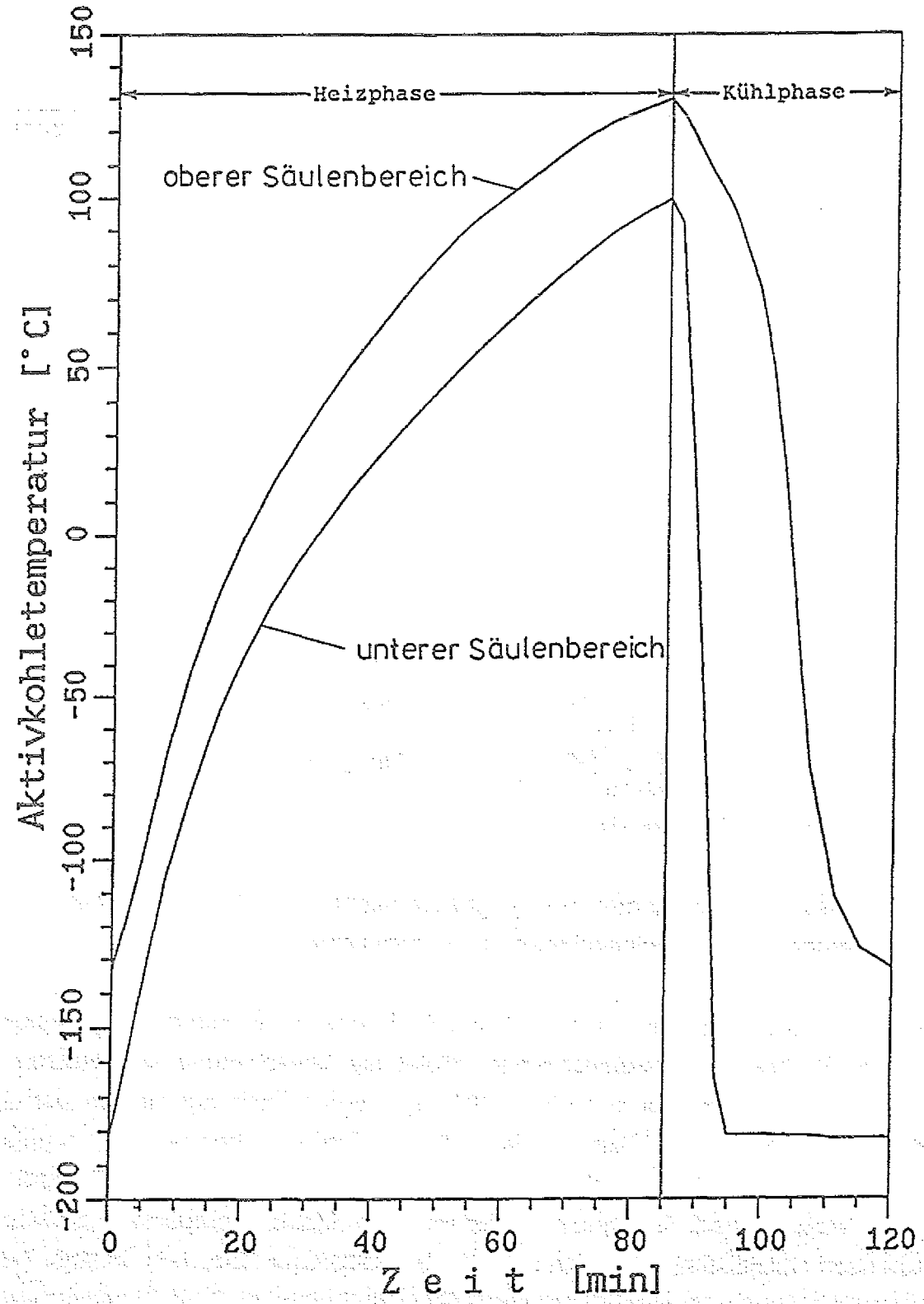


Abb. 7-5: Verlauf der Aktivkohle-Temperaturen beim Heizen und Kühlen bei einer Heizleistung von etwa 72 W (U = 30 V)

Gemittelt über die Gesamtzahl der Prozeßzyklen ergibt sich eine mittlere Heizdauer von etwa 74 Minuten. Bei einem $\Delta\vartheta$ = 270°C resultiert daraus eine mittlere Heizrate von

ca. 3,7°C/min (mittlere Heizrate),

die höher ist als die maximale Heizrate von ca. $\leq$3,0°C/min beim ACHAT-Prozeß. Die Kühlrate ist mit $\leq$9°C/min um mehr als Faktor 3, im unteren Bereich der Säule mit ca. 30°C/min sogar um Faktor 10 höher als beim ACHAT-Prozeß.

7.3.3 Bewertung

Die Ergebnisse zeigen, daß die Heiz- und Kühlraten beim Langzeittest wesentlich höher sind als beim ACHAT-Prozeß. Auch sind die radialen und axialen Temperaturgradienten in der Aktivkohleschüttung merklich höher. Hinzu kommt, daß der Langzeittest ohne Berücksichtigung der verschiedenen Haltezeiten bei konstanter Temperatur erfolgte.

Die thermische Belastung der Aktivkohle im Langzeittest ist also höher als beim ACHAT-Prozeß. Aus diesem Grunde sind die Ergebnisse als konservativ anzusehen.

7.4 Vergleich Adsorptions- und Strukturdaten

7.4.1 Vorgehensweise

Zur Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit von Aktivkohle werden zuerst die wesentlichen Adsorptions- und Porenstruktureigenschaften einer frischen Aktivkohleprobe (AKP 1) bestimmt, so daß die Kerngrößen für ungebrauchte Aktivkohle vorliegen. Eine weitere Aktivkohleprobe (AKP 2) wird beim Langzeitexperiment eingesetzt. Nach Versuchsende werden deren Adsorptions- und Strukturdaten ebenfalls ermittelt und anschließend mit denen der Referenzprobe bzw. der ungebrauchten Aktivkohle verglichen.

7.4.2 Untersuchungsprogramm

Zur Charakterisierung der Aktivkohle ist u.a. deren Porenradienverteilung, d.h. die Aufteilung des Gesamtporenvolumens nach der Porengröße, ein wichtiges Merkmal. Mit "Poren" im Sinne von Sorptionsverfahren bezeichnet man dem Adsorptiv zugängliche Hohlräume in den Feststoffteilchen bzw. im Adsorber. Eine Übersicht der verschiedenen Porenradienbereiche und der entsprechenden Meßmethoden gibt Abb. 7-6 /7-1/.

Weitere Größen zur Charakterisierung der Struktureigenschaften sind die verschiedenen Dichten (Rütteldichte, He- und Hg-Dichte), die spezifische Oberfläche und die Korngrößenverteilung.

Bei den Adsorptionskenngrößen sind die dynamischen Adsorptionskoeffizienten für Krypton und Xenon von Bedeutung.

Die Meßmethoden zur Bestimmung der o.g. Adsorptions- und Porenstruktureigenschaften sind in /7-1/ ausführlich beschrieben.

Daher wird an dieser Stelle auf eine erneute ausführliche Beschreibung verzichtet. Alle Untersuchungen werden von der Bergbauforschung GmbH, Essen, durchgeführt /7-2/, /7-3/.

7.4.3 Ergebnisse

7.4.3.1 Porenstruktureigenschaften

Die Ergebnisse der durchgeführten Porenstrukturuntersuchungen beider Aktivkohleproben (AKP 1 und AKP 2) sind in Tab. 7-2 vergleichend gegenübergestellt. Dabei fällt auf, daß es keine signifikanten Unterschiede zwischen den Meßergebnissen beider Proben gibt.

Nach /7-3/ liegen die nur geringen Unterschiede alle im Bereich der Meßgenauigkeit.

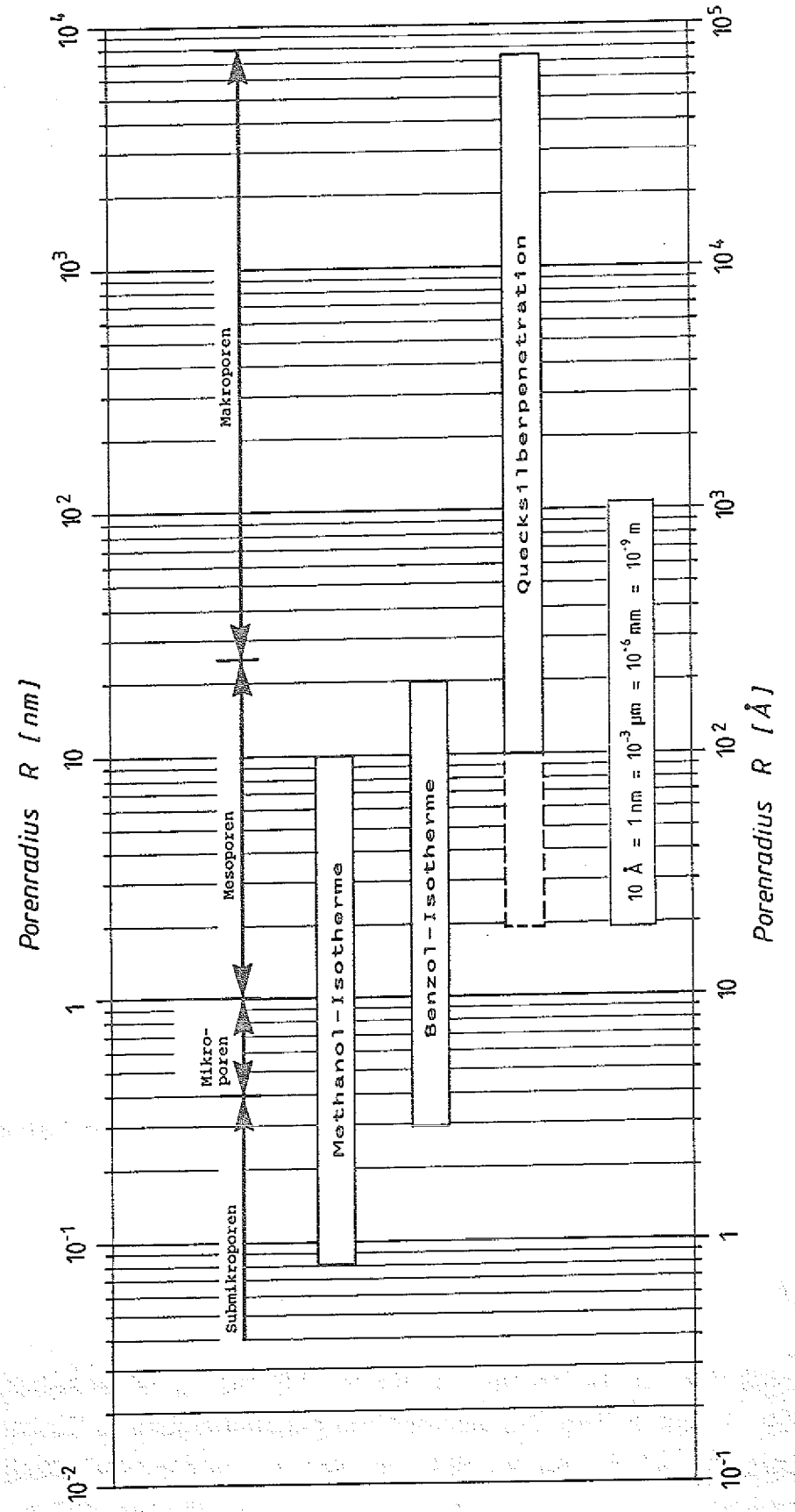


Abb. 7-6: Übersicht über die verschiedenen Porenradienbereiche und die entsprechenden Meßmethoden

Bezeichnung	Einheit	Aktivkohleprobe	
		AKP 1*	AKP 2**
Helium-Dichte (wahre Dichte)	g/cm^3	2,109	2,092
Quecksilber-Dichte (scheinbare Dichte)	g/cm^3	0,758	0,729
BET-Oberfläche (Stickstoff)	m^2/g	904 887	904 882
Porenvolumen (R < 10 nm)	$cm^3/100\ g$	48,7	48,0
Porenvolumen (R < 10 nm)	$cm^3/100\ g$	37,9	41,1
Gesamtvolumen			
- aus Dichten (He und Hg)	$cm^3/100\ g$	84,5	89,4
- aus Methanol-Isotherme und Hg-Penetration	$cm^3/100\ g$	86,6	89,1

* frische, ungebrauchte Aktivkohle

** gebrauchte bzw. eingesetzte Aktivkohle

Tab. 7-2: Vergleichende Zusammenstellung der Porenstruktureigenschaften beider Aktivkohleproben

7.4.3.2 Benzol- und Methanol-Isothermen

Die Ergebnisse für die Methanol- und Benzol-Beladung beider Aktivkohleproben (AKP 1 und AKP 2) sind in Tab. 7-3 vergleichend gegenübergestellt. Zusätzlich ist in Abb. 7-7 die aus Methanol-Isotherme und Quecksilberpenetration ermittelte integrale Porenradienverteilung für beide Proben dargestellt. Auch hier fällt auf, daß es keine signifikanten Unterschiede beim Vergleich der Ergebnisse beider Proben gibt.

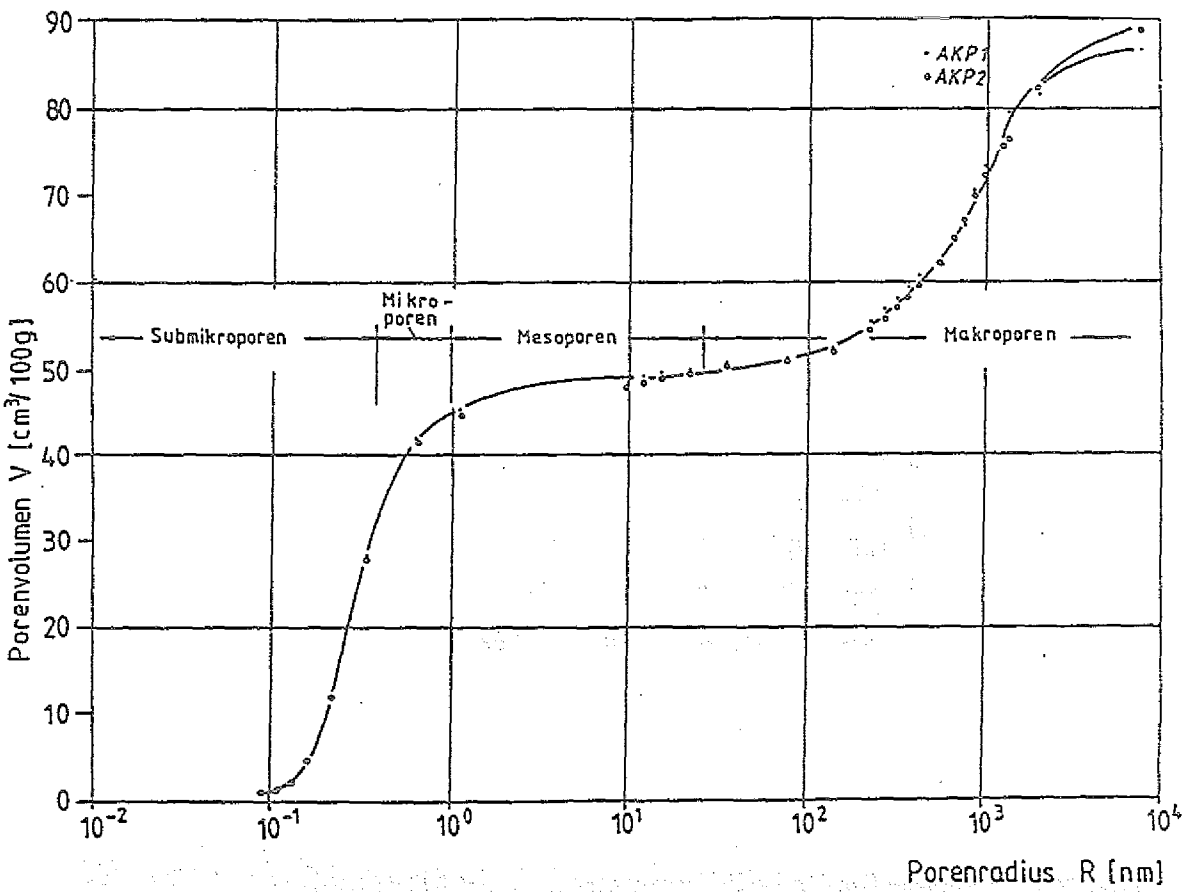


Abb. 7-7: Integrales Porenvolumen als Funktion der Porenweite (Porenradius), ermittelt aus Methanol-Isotherme und Quecksilberpenetration

Nach /7-3/ liegen die Unterschiede von AKP 1 und AKP 2 im Bereich der Meßgenauigkeit.

p/ps	Methanol-Beladung [Gew.-%]		Benzol-Beladung [Gew.-%]	
	AKP 1*	AKP 2**	AKP 1*	AKP 2**
1,0	38,6	38,1	41,5	43,0
0,589	35,9	35,4	-	-
0,32	33,2	32,8	39,6	41,0
0,11	22,5	21,9	37,5	38,7
0,032	9,4	9,4	32,7	33,6
0,011	3,6	3,7	26,4	27,0
0,0033	1,8	1,8	22,3	22,7
0,000925	1,0	1,0	16,7	16,9
0,000167	0,9	0,9	-	-

* frische, ungebrauchte Aktivkohle

** gebrauchte bzw. eingesetzte Aktivkohle

Tab. 7-3: Vergleichende Gegenüberstellung der Meßergebnisse beider Aktivkohleproben bzgl. der Methanol- und Benzol-Beladung

7.4.3.3 Rütteldichte

Die Ergebnisse der Rütteldichtebestimmung sind nachfolgend in Tab. 7-4 vergleichend für beide Proben aufgeführt.

Probe	Rütteldichte [g/l]	
	mittels Stampfvolumeter	"manuell" *)
AKP 1 (frisch)	397	429
AKP 2 (gebraucht)	370	395

*) durch Einrütteln von Hand

Tab. 7-4: Vergleichende Gegenüberstellung der ermittelten Rüttel- und Schüttdichten beider Aktivkohleproben

Im Vergleich zur ungebrauchten Aktivkohle (AKP 1) ergeben sich demnach für die beim Versuch eingesetzte Aktivkohle (AKP 2), Werte, die um ca. 7-8 % niedriger liegen. Dieser zunächst recht deutlich erscheinende Unterschied sollte jedoch nicht überbewertet werden. Nach Erfahrungen der Bergbauforschung Essen /7-3/ liegt der Meßfehler bei z.B. der Rütteldichtebestimmung von gekörnter Aktivkohle (2-4 mm) bei ca. ± 1-2 %, während der Fehler bei Einsatz von Körnungen < 1 mm deutlich höher liegen kann (ca. ± 2-4 %).

7.4.3.4 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung der Aktivkohle wird durch eine umfangreiche Siebanalyse ermittelt, bei der die Korngröße in 13 Gruppen aufgefächert wird. Die bei den Siebanalysen anfallende Unterkornfraktion (< 0,4 mm) wird gesammelt und einer gesonderten Siebanalyse unterzogen.

Die gemittelten Siebanalysenwerte sind in Tab. 7-5 für beide Proben vergleichend gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, daß keine signifikanten Unterschiede in der Konverteilung feststellbar sind.

Fraktion [mm]	Anteil [Gew.-%] AKP 1	AKP 2
> 1,0	< 0,01	0,009
0,80 - 1,0	0,719	1,12
0,71 - 0,80	35,16	34,91
0,63 - 0,71	41,16	40,01
0,50 - 0,63	18,58	20,31
0,40 - 0,50	2,23	1,98
0,315 - 0,40	1,09	1,08
0,25 - 0,315	0,460	0,226
0,18 - 0,25	0,319	0,218
0,14 - 0,18	0,135	0,069
0,10 - 0,14	0,085	0,032
0,063 - 0,10	0,041	0,015
< 0,063	0,024	0,019
> 0,8	0,73	1,13
0,40 - 0,8	97,12	97,21
< 0,4	2,15	1,66

Tab. 7-5: Vergleichende Gegenüberstellung der Ergebnisse der Siebanalysen beider Aktivkohleproben (Analysenmittelwerte)

Der schon öfter diskutierte Aufmahleffekt infolge häufiger Temperaturwechsel (Heizen/Kühlen) ist also nicht zu beobachten; vielmehr ist die Unterkornfraktion bei der eingesetzten Aktivkohle AKP 2 sogar geringer als bei der ungebrauchten Kohleprobe AKP 1. Dies ist jedoch in erster Linie auf die relativ große Ergebnisschwankungsbreite im Unterkornbereich zurückzuführen. Zur besseren Anschauung zeigt Abb. 7-8 ein Bild der verwendeten Aktivkohle. Zusätzlich sind in Abb. 7-9 und 7-10 verschiedene Aufnahmen der Aktivkohlestruktur abgebildet, die im ICT mittels Rasterelektronenmikorskop gemacht wurden. Die Vergrößerungen schwanken dabei zwischen Faktor 30 und 3000. Es ist vor allem die hochporöse Struktur der Aktivkohle erkennbar.

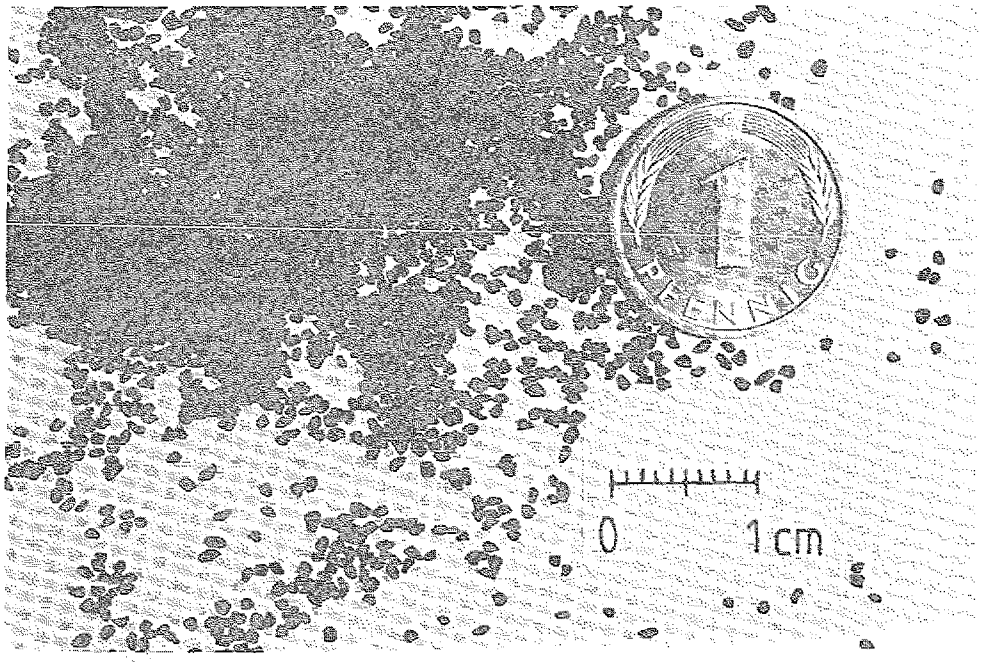


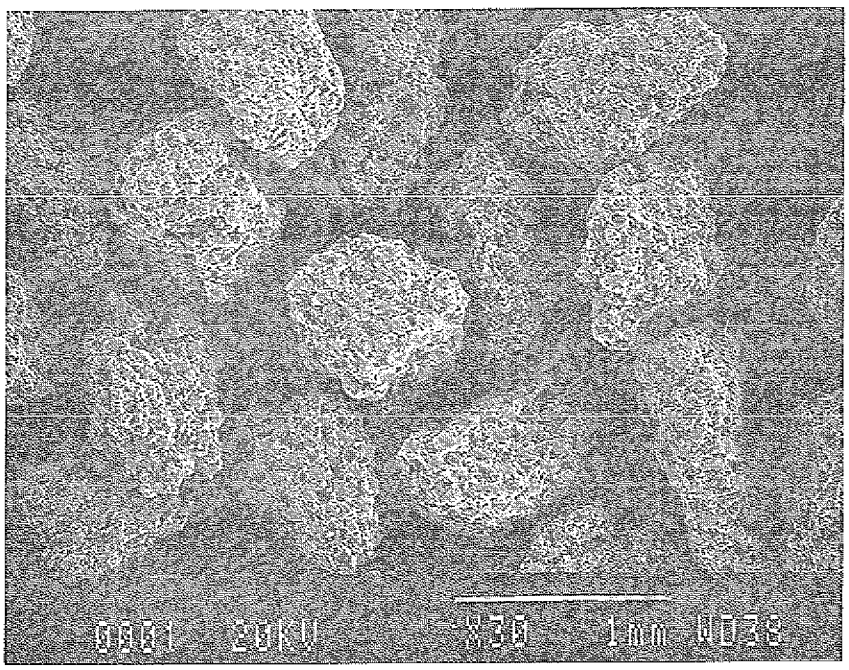
Abb. 7-8: Bild der untersuchten Aktivkohle

7.4.3.5 Dynamische Adsorptionskoeffizienten (K-Werte)

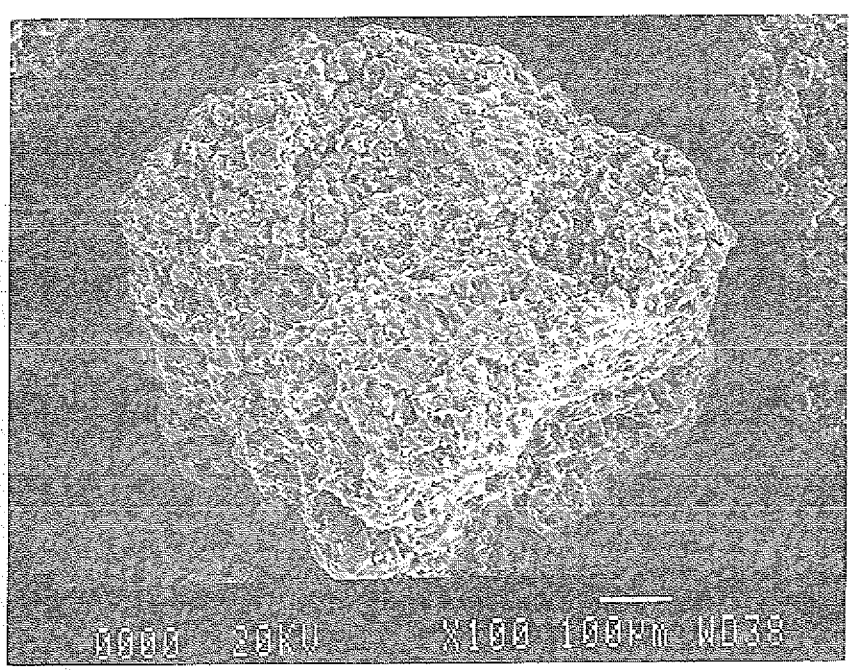
Die Ermittlung der dynamischen Adsorptionskoeffizienten für Krypton und Xenon erfolgt über die bekannte Stoßimpuls-Methode bei konstantem Druck (p = 1013 mbar) und konstanter Temperatur (ϑ = +20°C) in Stickstoff (Taupunkt $\leq$ -80°C) als Trägergas /7-3/. Vor der K-Wert-Bestimmung erfolgt die Trocknung der Aktivkohle im Vakuumtrockenschrank bei ca. +180°C.

Für die Messungen an Probe AKP 1 wird ein Adsorber mit einer Länge 1 = 100 cm und einem Durchmesser von Ø = 5 cm benutzt. Aufgrund der geringeren Probenmenge bei AKP 2, wird hier ein anderer Adsorber (1 = 130 cm, Ø = 3 cm) verwendet.

Die ermittelten Ergebnisse sind in Tab. 7-6 vergleichend für beide Proben gegenübergestellt. Danach ist der K-Wert in den untersuchten Gasgeschwindigkeitsbereichen für Krypton und auch für Xenon quasi konstant. Beim Vergleich der K-Werte beider Proben stellt man eine sehr gute Übereinstimmung bei beide Proben für Krypton fest, während bei Xenon die Probe AKP 2 geringfügig höhere K-Werte liefert. Diese Abweichungen liegen jedoch im Bereich der Meßgenauigkeit, was im folgenden beispielhaft verdeutlicht werden soll /7-3/.

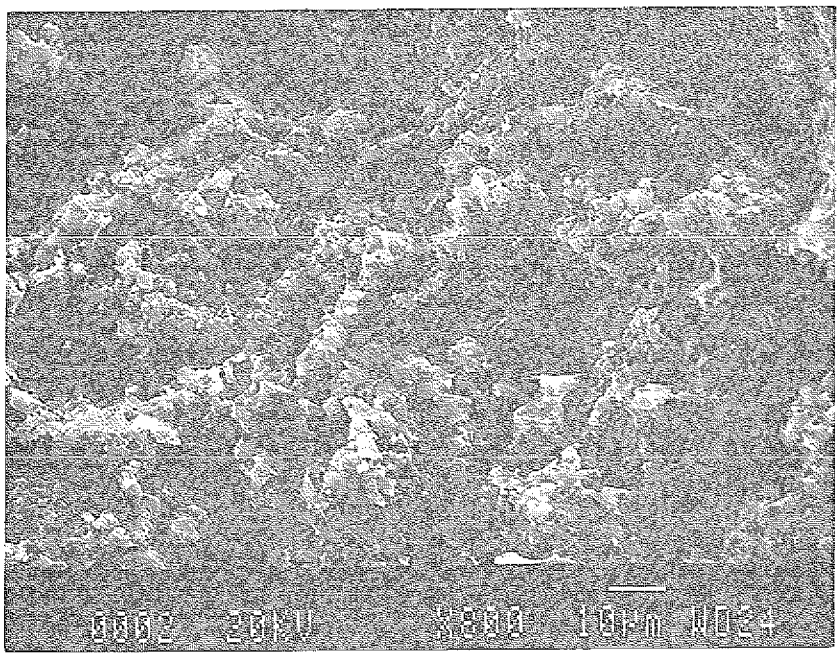


A Aktivkohlekörner, Maßstab 30:1

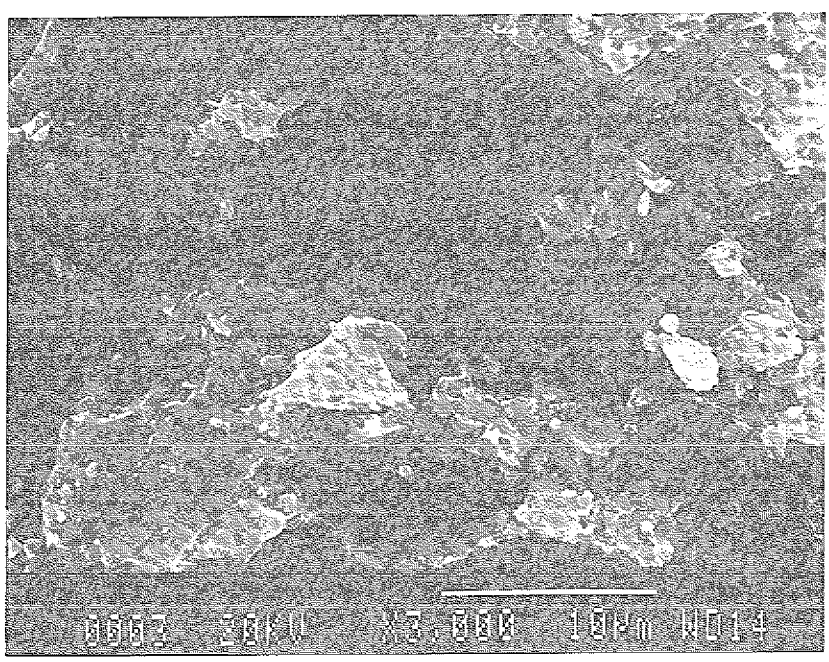


B Aktivkohlekorn, Maßstab 100:1

Abb. 7-9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der untersuchten Aktivkohle



A Aktivkohle, Maßstab 800:1



B Aktivkohle, Maßstab 3000:1

Abb. 7-10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Aktivkohleoberfläche

Bildet man den Mittelwert aus den K-Werten für U_B = 13 cm/min, so erhält man eine Streuung von etwa ± 2 % (595 ± 12 cm³/g). Bei einer Temperaturabweichung von ±0,5°C, bezogen auf die Meßtemperatur (+20°C), ergibt sich bereits eine K-Wert--Änderung von ±1,7 %.

In Bezug auf das t_D/t_R-Verhältnis werden für die AKP 2-Probe höhere Werte gemessen, was auf die Verwendung des um 30 cm längeren Adsorberrohres zurückzuführen ist. Die Abhängigkeit des t_D/t_R-Verhältnisses von der linearen Gasgeschwindigkeit (U_B) zeigt für beide Proben die gleichen Verläufe.

Abschließend ist festzustellen, daß sich die Proben weder in ihrer Adsorptionskapazität (gekennzeichnet durch den K-Wert) noch in ihrer Adsorptionskinetik (gekennzeichnet durch das t_D/t_R-Verhältnis) unterscheiden /7-3/.

Meßgas	Aktivkohleprobe 1* (AKP 1)			Aktivkohleprobe 2** (AKP 2)		
	U_B [cm/min]	t_D/t_R	K [cm³/g]	U_B [cm/min]	t_D/t_R	K [cm³/g]
Krypton	4,1	0,58	39,5	4,2	0,67	39,7
	8,7	0,67	39,8	8,7	0,75	39,9
	21,4	0,75	39,7	21,9	0,81	39,9
	38,9	0,80	39,6	39,3	0,85	40,0
Xenon	13,0	0,73	583	13,2	0,80	607
	56,8	0,82	581	63,2	0,85	607
	167	0,81	580	171	0,88	604
	464	0,79	562	474	0,84	594

* frische, ungebrauchte Aktivkohle

** gebrauchte bzw. eingesetzte Aktivkohle

Tab. 7-6: Dynamische Adsorptionskoeffizienten (K-Werte) der beiden Aktivkohleproben für Krypton und Xenon ($p_{abs.}$ = 1,013 bar, T = 293°K, Trägergas N_2)

7.4.3.6 Elementaranalyse

Bei der Elementaranalyse kommen verschiedene Analysenmethoden zu Anwendung. Im einzelnen sind zu nennen:

* M 1: Infrarot-Spektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoffstrom (System LECO)

* M 2: Lichtbogenanregung bei 230 V und 20 A, Zusatz 2 - 3 mg Ga_2O_3 + LiF 1.5 M, Gitterspektrograph (Jarrel Ash)

* M 3: Infrarot-Spektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoffstrom (System: CHN 240 B Perkin Elmer)

* M 4: Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher (Pyroloyse bei 1100°C --> Umsetzung des Sauerstoffs mit Kohlenstoff zu CO --> Oxidation des CO mit Dijodpentoxid (J_2O_5) zu CO_2 --> Bildung von K_2CO_3 aus CO_2 und KOH --> Messung der Leitfähigkeit und Vergleich mit der Standardlösung --> Sauerstoffgehalt der Probe) /7-4/

Die ermittelten Werte sind in Tab. 7-7 für die Hauptelemente ebenso wie für die Spurenelemente zusammengestellt.

Gegenüber den in /7-5/ publizierten typischen Werten der Elementaranalyse für zwei Aktivkohlen ist bei den Hauptbestandteilen der hier untersuchten Aktivkohle ein wesentlich geringerer Kohlenstoff- und ein erheblich höherer Sauerstoffgehalt auffällig.

Element	Zusammensetzung		Analysenfehler	Analysen-methode
	Einheit	Wert		
H	Gew.%	< 0,2*	--	M 3
Li	ppm	30	Faktor 2	M 2
C	Gew.%	82,6	± 1,1 Gew.%	M 3
N	Gew.%	0,56	± 0,1 Gew.%	M 3
O	Gew.%	18,0	± 0,5 Gew. %	M 4
Na	ppm	470	Faktor 2	M 2
Mg	ppm	230	Faktor 2	M 2
Al	Gew.%	0,52	Faktor 2	M 2
Si	Gew.%	0,84	Faktor 2	M 2
S	Gew.%	0,77	± 0,01 Gew.%	M 1
K	Gew.%	0,1	Faktor 2	M 2
Ca	ppm	550	Faktor 2	M 2
Ti	ppm	460	Faktor 2	M 2
V	ppm	80	Faktor 2	M 2
Mn	ppm	30	Faktor 2	M 2
Fe	Gew.%	0,63	Faktor 2	M 2
Ni	ppm	30	Faktor 2	M 2
Cu	ppm	34	Faktor 2	M 2

* Nachweisgrenze

Tab. 7-7: Elementaranalysenwerte der Merck-Aktivkohle 9624

7.4.4 Bewertung

Die umfangreichen Untersuchungen an einer frischen Aktivkohleprobe (AKP 1) und an einer Aktivkohleprobe (AKP 2), die über 10^3 schroffen Temperaturwechseln unterworfen wurde, zeigen, daß die Eigenschaften der Aktivkohle durch die Temperaturwechsel nicht verändert wurden. Dies gilt für die Adsorptionseigenschaften wie z.B. Benzolisotherme und K-Wert, aber auch uneingeschränkt für die Struktureigenschaften wie Rütteldichte und Korngrößenverteilung. D.h. der häufig diskutierte Temperaturmahleffekt tritt bei der verwendeten Aktivkohle nicht auf.

8 Literaturverzeichnis

/1-1/ H. Ringel
Verfahrenskonzept zur Abtrennung des radioaktiven Kryptons aus dem Auflöserabgas mittels Adsorption KFA-Report: Jül-1733 vom August 1981
Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Institut für Chemische Technologie

/1-2/ M. Matoni
Abtrennung von Krypton aus dem Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage unter Anwendung der präparativen Gaschomatographie
KFA-ICT, Jül-1892, ISSN 0366-0885, Februar 1984

/1-3/ H. Ringel et. al.
Verfahren und Vorrichtung zum adsorptiven Abtrennen von Xenon und Krypton aus einem Gasgemisch, das neben Xenon und Krypton insbesondere Stickstoff und Sauerstoff enthält
Offenlegungsschrift DE 3429736 A1;
Aktenzeichen: P 3429736.7
Anmeldetag Deutsches Patentamt: 13.08.1984

/1-4/ H. Ringel, M. Matoni, M. Meßler
Versuche zur adsorptiven Krypton-Abtrennung aus dem Abgas kerntechnischer Anlagen
Jahrestagung Kerntechnik 1984, S. 337

/1-5/ M. Meßler
Entwicklung eines Verfahrens zur adsorptiven Abtrennung vom Krypton-85
KFA-Jülich, Jül-1988, ISSN 0366-0885, März 1985

/1-6/ H. Ringel, M. Meßler
Adsorptive Kr-Abtrennung mittels RT- und Tieftemperaturverfahren
Interner-Bericht KFA-ICT-IB-483/84

Literaturverzeichnis (Fortsetzung)

/1-7/ H. Ringel, G. Aßmann
Asdortive Kr-Abtrennung aus dem Auflöserabgas unter Berücksichtigung der Spurenverunreinigungen
Kernforschungsanlage Jülic GmbH, Institut für Chemische Technologie
Tagungsbeitrag zur Europäischen Konferenz:
"Behandlung der Abluft in Kerntechnischen Anlagen"
Luxemburg, 14. - 18. Oktober 1985

/1-8/ G. Aßmann
Adsorptive Abtrennung von Krypton-85 aus der Wiederaufarbeitung unter Berücksichtigung von Verunreinigungen und einer Xenon-Vorabtrennung
KFA-Jülich, Jül-2077, ISSN 0366-0885, Juli 1986

/1-9/ R. Printz, S. Anton, H. Ringel
Auslegung der Hauptkomponenten für die adsorptive Kr-Abtrennung aus dem Auflöserabgas der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf
WTI/KFA/03/86 vom 25. Juli 1986

/1-10/ R. Printz, H. Ringel
Verfahrenstechnische Auslegung der Anlage zur adsorptiven Abtrennung von Kr-85 aus dem Auflöserabgas der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf
WTI/KFA/06/86 vom 20. September 1986

/1-11/ H. Ringel, R. Printz
Pilot Plant Development for Adsorptive Krypton Separation from Dissolver Off-Gas
Air Cleaning Conference, Seattle, Aug. 18-21, 1986

/1-12/ Kr 85-Tieftemperaturadsorption
Vorstellung bzw. Präsentation von Planungsergebnissen für eine Kr-Tieftemperaturadsorptionsanlage durch KWU im ICT der KFA am 04. November 1987; U 9 141/Bur/10.87

Literaturverzeichnis (Fortsetzung)

/3-1/ R. Printz, H. Ringel
Technikumsversuche zur adsportiven Krypton-Abtrennung aus dem Auflöserabgas
WTI/KFA/04/89 vom 15. Februar 1989

/3-2/ Quadrupol-Massenspektrometer QMG 112
Betriebsanweisung der Balzers AG, Liechtenstein
BK 800088BD vom Juli 1981 sowie BG 8000135 PD 8007

/3-3/ Series 377 GC
Bedienungsanleitung zum Aerograph Gaschromatograph
Modell 3700 der Fa. Varian, September 1979

/3-4/ Thermal Conductivity Detektor
Bedienungsanleitung für den Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit Betriebseinheit der Firma Varian, Oktober 1977

/3-5/ Injector GC 3700
Bedienungsanleitung zum Injektorsystem für den GC 3700 der Fa. Varian, Oktober 1977

/4-1/ R. Printz, H. Ringel
Gasreinigungsanlage zur Krypton-85-Abtrennung aus einem Lampenfüllgas
KFA-ICT-IB-525/90, August 1990

/4-2/ OSRAM-Analyse LP 1605 und LP 1606 vom 14. März 1988 sowie persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Weinmüller, OSRAM GmbH, vom 30. Januar 1990

/5-1/ L'Air Liquide
ADSORBER-PLAN D'ENSEMBLE (Adsorber-general assembly)
Zeichnungs-Nr.: 639/3755/A0-001/d vom 29.03.1988

Literaturverzeichnis (Fortsetzung)

/5-2/ L'Air Liquide
Echangeur (Exchanger)
Zeichnungs-Nr.: 639/3755/A0-002/B vom 15.01.1988

5-3/ R. Printz, H. Ringel
Adsorptive Krypton-Abtrennung auf dem Auflöserabgas von Wiederaufarbeitungsanlagen
Jahrestagung Kerntechnik, Mai 1989

/5-4/ H. Ringel, R. Printz, T. Burbach
Development of a Process for Adsorptive Separation of Kr-85 from the Off-Gas of Nuclear Facilities
Air Cleaning Conference, San Diego, Aug. 13-16, 1990

/5-5/ V.G. Fastovskii et al.
Inert Gases (Inertnye gazy)
Atomizdat, Moskva 1964
Israel Programm for Scientific Translations, Jerusalem 1967

/7-1/ R. Printz, H. Ringel
Untersuchungen zur Temperaturwechselbeständigkeit von Aktivkohle
KFA-ICT-IB-521/89, März 1989

/7-2/ P. Kronauer
Charakterisierung einer Aktivkohleprobe durch Messung von Adsportions- und Strukturdaten
Bergbauforschung GmbH, Essen, C-CK23/Kro/Pr vom 31. Mai 1988

/7-3/ P. Kronauer
Charakterisierung einer Aktivkohleprobe durch Messung von Adsportions- und Strukturdaten
Bergbauforschung GmbH, Essen, C-CK23/Kro/Sw vom 20. Juli 1989

Literaturverzeichnis (Fortsetzung)

/7-4/ Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Heckner, KFA-ZCH, vom 1. Februar 1990

/7-5/ H. von Kienle, E. Bäder
Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1980

9 Tabellenverzeichnis

Seite

Tabellenverzeichnis (Fortsetzung) Seite

10 Abbildungsverzeichnis

Seite

Abbildungsverzeichnis (Fortsetzung) Seite

Abbildungsverzeichnis (Fortsetzung) Seite

Danksagung

Die vorliegende Arbeit konnte nur durch die Mithilfe und den Einsatz vieler Kolleginnen und Kollegen erfolgreich durchgeführt werden. Dabei sind vor allem die Kolleginnen und Kollegen des Institutes für Chemische Technologie, Leitung Prof. Dr. E. Merz, zu nennen.

Die Detailplanung und Fertigung/Herstellung der Pilotanlage erfolgte unter Federführung von Siemens, Unternehmensbereich KWU. Besonders hervorzuheben ist hier Herr Dipl.-Ing. T. Burbach, der nicht nur maßgeblich an der Detailplanung beteiligt, sondern seitens KWU auch für die Fertigung der Röhrenkolonne bei L'Air Liquide, Sassenage (F), zuständig war.

Für die Installationen aller Versuchsanlagen und für die Mithilfe bei der Versuchsdurchführung sei Herrn W. Frommelt ebenso nachdrücklich gedankt wie Herrn K. Hein für die MS- und GC-Analytik vor Ort. Ihr besonderer Einsatz ist vor allem vor dem Hintergrund einer bis zu 16-stündigen Versuchsdauer bei den Experimenten mit der Pilotanlage hervorzuheben.

Die zusätzlich gezogenen Gasproben bei den Versuchen mit der Pilotanlage wurde von der ICT-CZ-Analytikgruppe unter Leitung von Herrn Dr. B.G. Brodda durchgeführt, dem dafür ebenso Dank gebührt wie seinen beiden Mitarbeitern Herrn S. Dix und Frau G. Linse.

Die Detailplanung und Fertigung der Testapparatur erfolgte durch TD-MW. Hier ist vor allem Herr Dipl.-Ing. H. Kämmerling hervorzuheben.

Die Elementaranalyse der Aktivkohle erfolgte im ZCH der KFA unter Leitung von Herrn Dr. H. Heckner. Die Analysen wurden von Herrn M. Michulitz, Herrn F.W. Müller und Herrn W. Hilgers durchgeführt.

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wurden von Herrn Dipl.-Min. S.O. Schmidt, ICT, gemacht, dem dafür ebenfalls zu danken ist.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2533
Oktober 1991
ISSN 0366-0885