



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

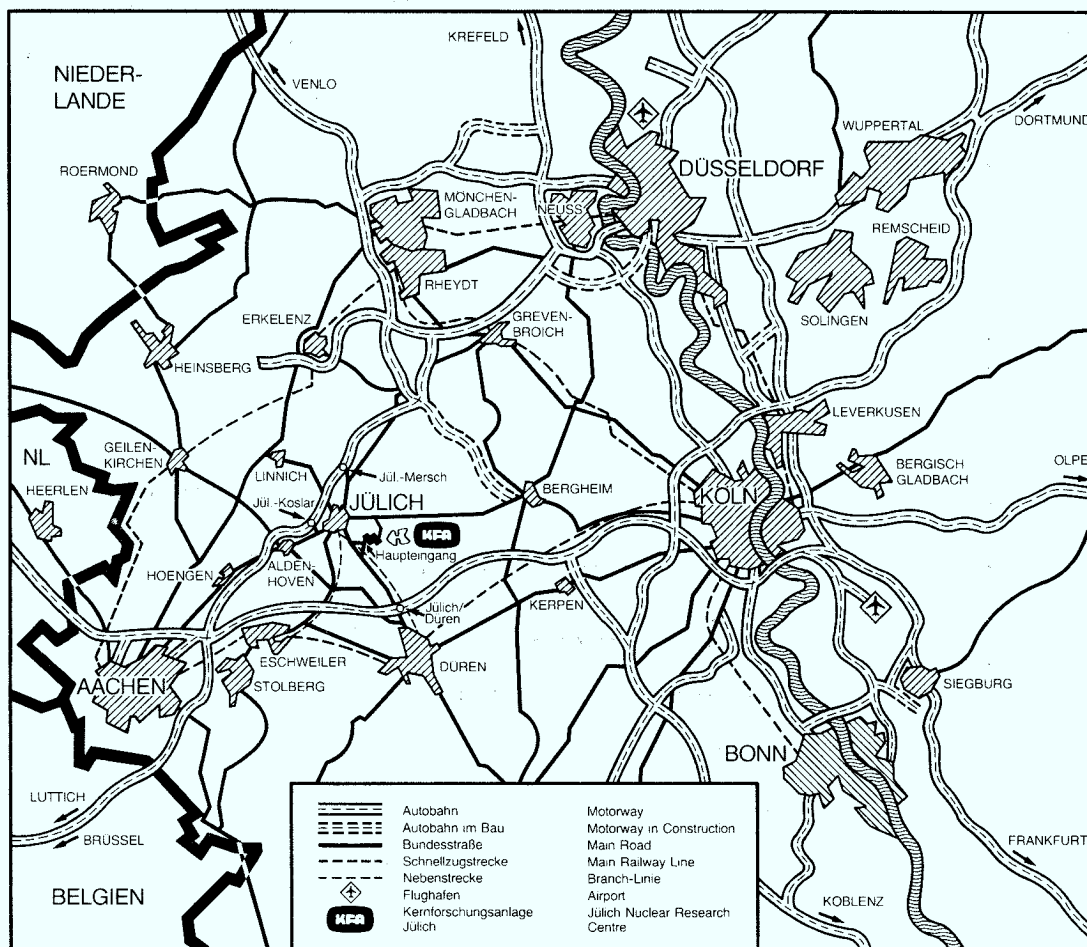
Institut für Chemische Technologie
der Nuklearen Entsorgung

**Abtrennung von Krypton aus dem
Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungs-
anlage unter Anwendung der präparativen
Gaschromatographie**

von

M. Matoni

Jül - 1892
Februar 1984
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1892

Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung Jül – 1892

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556-0 kf d

Abtrennung von Krypton aus dem Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungs- anlage unter Anwendung der präparativen Gaschromatographie

von

M. Matoni

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

ABTRENNUNG VON KRYPTON AUS DEM AUFLÖSERABGAS
EINER WIEDERAUFARBEITUNGSANLAGE UNTER ANWENDUNG
DER PRÄPARATIVEN GASCHROMATOGRAPHIE

von
Michael Matoni

Kurzfassung

Im letzten Verfahrensschritt einer Reinigungsanlage für das Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage kann das radioaktive Nuklid Kr-85 von der vorgereinigten Spülluft unter Anwendung der präparativen Gaschromatographie abgetrennt werden. Das Adsorbens Aktivkohle in Verbindung mit dem Trägergas Helium erlaubt den höchsten Gasgemischdurchsatz. Eine Trenntemperatur von ca. 30°C wird als optimal angesehen. Zur Verarbeitung eines restlichen Abgasflusses von 2,5 Nm³/h ist ein Absorbensvolumen von 40 dm³ erforderlich, das auf zwei hintereinandergeschaltete Säulenstücke, die jeweils bei einer Länge von 2 m einen Innendurchmesser von 100 mm haben, verteilt ist. Der erforderliche Heliumstrom ist etwa fünfmal größer als der Abgasstrom. Die erzielbare Kryptonreinheit ist größer 90 % bei einem Dekontaminationsfaktor von größer 1000.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Entsorgung der Kernkraftwerke durch Wiederaufarbeitungsanlagen	1
1.2. Zielsetzung der Arbeit	3
2. Auflöser und Auflöserabgas in einer Wiederaufarbeitungsanlage	4
2.1. Das ungereinigte Auflöserabgas	4
2.2. Eigenschaften des Kr-85	7
2.3. Strahlenexposition durch das Auflöserabgas aus einer Wiederaufarbeitungsanlage	8
3. Reinigung des Auflöserabgases	10
3.1. Überblick über die gesamte Abgasreinigung	10
3.2. Mögliche Verfahren der Edelgasabtrennung	11
3.3. Konzept einer Abgasreinigung mit adsorptiver Kryptonrückhaltung	15
3.4. Weiterverarbeitung und Endlagerung des abgetrennten Kr-85	19
4. Kryptonabtrennung durch Anwendung der Gaschromatographie	20
4.1. Physikalisch-chemische Grundlagen der Adsorptionsverfahren	20
4.2. Gaschromatographie als Trennverfahren	24
4.2.1. Auswertung eines GC-Chromatogramms	25
4.2.2. Zusammenhänge zwischen den einstellbaren Betriebsparametern	27
4.2.3. Bestimmung der Betriebsparameter für einen Analytikbetrieb	28
4.3. Die präparative Gaschromatographie	31
4.3.1. Spezifische Problematik der präparativen Gaschromatographie	31
4.3.2. Versuche zur Eignung einer Säule für die präparative Gaschromatographie	32
4.4. Dosiersysteme	33
4.5. Versuchsdurchführung und Auswertung der Meßergebnisse	39

5. Laboranlage für eine präparative Kryptonabtrennung von Luft	47
5.1. Beschreibung der Laboranlage	48
5.1.1. Fließbild der Laboranlage	48
5.1.2. Massenspektrometer zur Gasanalyse	52
5.2. Aktivkohle	55
5.3. Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung	57
5.4. Versuchsergebnisse und Diskussion	58
5.4.1. Steigerung der dosierten Gasgemischmenge	60
5.4.2. Erhöhung des Trägergasspülstroms	62
5.4.3. Vergrößerung des Säulendurchmessers	66
5.4.4. Variation der Säulenlänge	69
5.4.5. Untersuchung verschiedener Aktivkohlesorten	73
5.4.6. Trennung mit Vorsäule	84
6. Konzept einer Anlage zur Kryptonabtrennung aus dem vorgereinigten Auflöserabgas	90
6.1. Entwurf und Dimensionierung der Kryptonabtrennanlage	91
6.1.1. Fließbild der Kryptonabtrennanlage	91
6.1.2. Auslegungsdaten	93
6.1.3. Kryptonabscheideeinrichtung	95
6.1.4. Heliumreinigung	99
6.2. Sicherheitsbetrachtungen	100
6.3. Vergleich alternativer Edelgasabtrennanlagen	101
7. Zusammenfassung	106
8. Nomenklatur	108
9. Literaturverzeichnis	109

1. Einleitung

1.1. Entsorgung der Kernkraftwerke durch Wiederaufarbeitung

Für die in der Bundesrepublik Deutschland im Betrieb befindlichen und neu zu errichtenden Kernkraftwerke besteht die Pflicht, alle radioaktiven Materialien zu entsorgen, (vgl. Atomgesetz § 9a) /1/. Als Entsorgungskonzept stehen zwei technisch realisierbare Optionen zur Diskussion, wobei nach dem zitierten Gesetz als Regelfall der erste Weg vorgeschrieben ist:

I. die Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente und Abfallendlagerung,

II. die direkte Endlagerung abgebrannter Brennelemente ohne Wiederaufarbeitung.

Die Bundesregierung hat zugesagt, die beiden Entsorgungswege einer erneuten Überprüfung hinsichtlich ihrer Zweckmäßigkeit zu unterziehen. Das Ergebnis soll um die Jahreswende 1984/85 vorliegen. Wird eine langfristige Nutzung der Kernenergie angestrebt, so bietet Option I Vorteile aus ökonomischer und ökologischer Sicht.

Die Gründe sind eindeutig: durch eine Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente wird nicht nur unverbrauchtes Spaltmaterial zurückgewonnen, sondern auch eine risikoärmere Endbeseitigung der "nutzlosen" radioaktiven Abfallstoffe durch eine differenzierte Spaltproduktbehandlung ermöglicht.

Im Jahre 1978 sahen die Planungen für eine kommerzielle Anlage zur Verarbeitung abgebrannter LWR- Brennelemente einen Kernbrennstoffdurchsatz von 1400 tU/a vor. Dies würde die Entsorgung einer installierten Kernkraftwerksleistung von 50 GW_e sicherstellen.

Angesicht des verringerten Zubaus von Kernkraftwerken sind heute kleinere Wiederaufarbeitungsanlagen mit einer Kapazität von 350 bis 500 tU/a in der Planung. Die Strahlenschutzkommission hat dazu im Oktober 1982 neue Empfehlungen er-

arbeitet, in denen eine Rückhaltung verschiedener Radionuklide (z.B. Kr-85) nicht für notwendig gehalten wird. Zusätzlich wird aber gefordert, die Technologie für einen sicheren Betrieb einer großen Wiederaufarbeitungsanlage weiterzuentwickeln und zu erproben, um zukünftig bei verstärkter Nutzung der Kernenergie eine dem Stand von Wissenschaft und Technik entsprechende Technologie zur Verfügung zu haben. Bei der jetzt zur Realisierung anstehenden Wiederaufarbeitungsanlage von 350 bis 500 tato-Durchsatz handelt es sich um eine Demonstrationsanlage. Für eine industrielle Produktionsanlage wird nach wie vor eine Kapazität in der Größenordnung von 1400 Jahrestonnen als optimal angesehen. Aus diesem Grunde sind dieser Arbeit die Planungsdaten einer 1400 tato-Anlage zugrunde gelegt.

Die Verarbeitung der abgebrannten Brennelemente in einer Wiederaufarbeitungsanlage vollzieht sich in mehreren Verfahrensschritten. Zuerst werden die Brennstäbe in einer Schere zerkleinert und damit der Brennstoff an den Stirnflächen freigelegt. Anschließend löst heiße Salpetersäure den Brennstoff aus den Hüllrohren heraus. Die so entstandene Brennstofflösung wird dann durch Solventextraktion in ihre Bestandteile aufgetrennt. Das heute gängige Verfahren arbeitet nach dem sog. PUREX-Prinzip.

Bei der Auflösung entweichen eine Reihe flüchtiger Spaltprodukte in die Spülluft des Auflöser. Bei einem Brennstoffdurchsatz von 500 kg/h wird mit einer Spülluftmenge von 120 Nm³/h gerechnet /2/. Bevor nun die ungefährlichen Hauptbestandteile des Auflöserabgases in die Atmosphäre entlassen werden können, bedarf es einer gründlichen Reinigung des Abgases, die in mehreren Prozeßschritten erfolgt.

In der letzten Reinigungsstufe soll das radioaktive Nuklid Krypton-85, das unter Aussendung von Betateilchen mit einer Halbwertszeit von 10,8 Jahren in stabiles Rb-85 zerfällt, abgetrennt werden, um es anschließend zwischenzulagern. Für diese Abtrennung kommen nur physikalische Trennprozesse in Betracht, da Krypton ein chemisch inertes Gas ist. In der Vergangenheit wurden verschiedene Verfahren zur Krypton-

abtrennung entwickelt und befinden sich zum Teil im Labormaßstab in der Erprobung. Nur die kryogene Kryptonabtrennung nach dem Prinzip der Luftzerlegung (Linde-Verfahren) gelangte bereits im halbtechnischen Maßstab in den USA zum Einsatz.

1.2. Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Rückhalte- und Trennverfahren weiter zu entwickeln, das die Adsorption von Krypton an Feststoffen ausnützt. Ein auf diesem Prinzip basierendes Gastrennverfahren ist die präparative Gaschromatographie. Eine Anwendung dieser Technik soll in Bezug auf Trennschärfe und Trennleistung im Vergleich zu alternativen Trennverfahren untersucht werden.

Im einzelnen ist es notwendig, zunächst durch experimentelle Untersuchungen, aus den verschiedenen möglichen Kombinationen von Adsorbens und Trägergas die für diese Trennaufgabe wirkungsvollste Kombination zu ermitteln. Um die in einer zukünftigen Wiederaufarbeitungsanlage anfallende Spülluftmenge unter Anwendung der präparativen Gaschromatographie von Krypton reinigen zu können, muß das Volumen der Trennsäule gegenüber den in der analytischen Gaschromatographie üblichen Säulen um ein Vielfaches vergrößert werden. Durch Experimente ist die günstigste Säulengeometrie, sowie die Bedingungen einer Maßstabsvergrößerung der Apparatur zu ermitteln. Ebenso ist ein dem Durchsatz angepaßtes Gasgemischdosiersystem zu entwickeln. Im weiteren müssen dann die günstigsten Betriebsparameter einer Trennanlage bestimmt werden, wie: Säulentemperatur und -druck, Trägergasvolumenstrom und die pro Trennzyklus zu dosierende Gasgemischmenge.

Die Abschätzung von Störfallmöglichkeiten und deren Auswirkungen zusammen mit einer groben Kostenschätzung soll dann zu einer Bewertung der Trennanlage führen, die als Entscheidungshilfe für die Realisierung dieses Konzeptes dienen kann.

2. Auflöser und Auflöserabgas in einer Wiederaufarbeitungsanlage

Im ersten Verfahrensschritt einer Wiederaufarbeitungsanlage gelangen beim Auflösen der ausgedienten Brennelemente die gasförmigen und leichtflüchtigen Spaltprodukte praktisch vollständig ins Abgas. Diese radioaktiven Schadstoffe machen aber nur einen geringen Teil des Auflöserabgases aus, da sie durch erhebliche Mengen an Spülluft verdünnt werden. Die erforderliche Spülluftmenge wird von verfahrenstechnischen und sicherheitstechnischen Gesichtspunkten bestimmt /2/.

Auf der einen Seite sollte die Spülluftmenge so gering wie möglich gehalten werden, um die Abgasdekontamination nicht unnötig zu erschweren und damit zu verteuern. Auf der anderen Seite muß die notwendige Verdünnung brennbarer Gase (z.B. radiolytisch gebildetes H_2) gewährleistet sein, bzw. die Kondensation flüchtiger Spaltprodukte (z.B. Jod) an kalten Anlagenteilen durch Erreichen des Sättigungsdampfdruckes verhindert werden. Aus diesen Gründen ist eine Mindestspülluftmenge von etwa $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bei einem Brennstoffdurchsatz von 8 t/Tag und einer Abgastemperatur von 20° C notwendig.

2.1. Das ungereinigte Auflöserabgas

Bei der Kernspaltung von Uran und Plutonium wird ein erheblicher Teil der entstehenden Spaltproduktaktivität durch Radionuklide gasförmiger oder leichtflüchtiger Elemente gebildet. Diese radioaktiven Nuklide zerfallen mit sehr unterschiedlichen Halbwertszeiten.

Bei einer Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente, die frühestens nach einer Abklingzeit von 1 Jahr erfolgt, ist die Radioaktivität bereits stark abgeklungen /3/. Abb. 1 gibt das Abklingverhalten der flüchtigen radioaktiven Spaltprodukte aus einem 1000 MW_e Kernkraftwerk wieder.

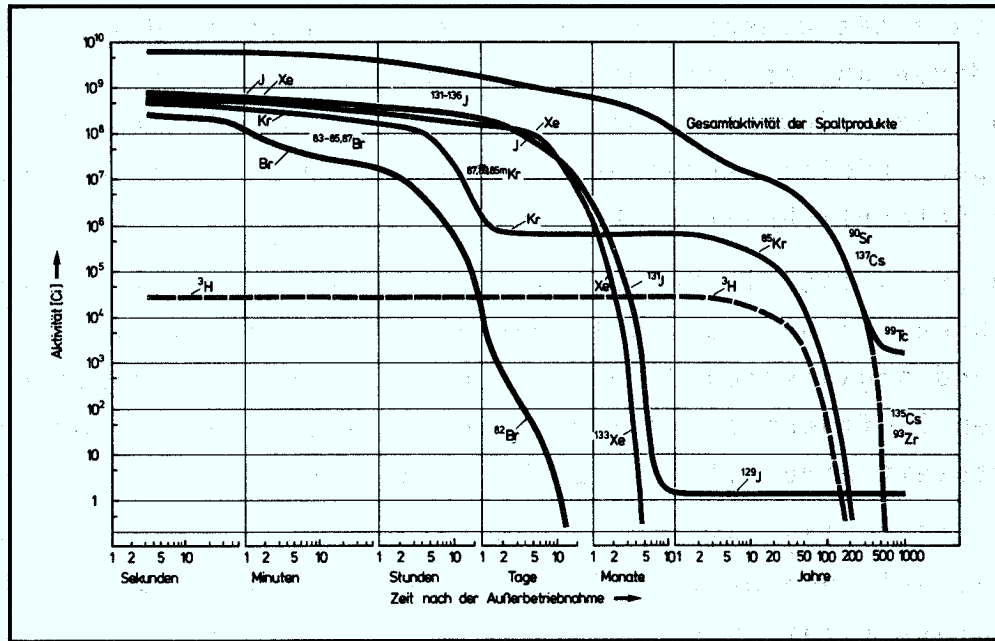


Abb. 1: Abklingen der flüchtigen radioaktiven Spaltprodukte aus einem 1000 MW_e Kernkraftwerk

Im weiteren gelangen zusätzlich an sich nicht flüchtige radioaktive Isotope, die von kleinen Schwebeteilchen, den sogenannten Aerosolen, getragen werden, ins Auflöserabgas. Tab. 1 gibt einen Überblick über die flüchtigen radioaktiven Schadstoffe im ungereinigten Auflöserabgas, deren anfallende Mengen und einigen wichtigen Kennwerten /4/. Berechnungsgrundlage ist eine Wiederaufarbeitungsanlage mit 1400 tU/a Brennstoffdurchsatz.

Nuklid bzw. Substanz	Halbwertszeit [a]	max. Zerfallsenergie [MeV]	Chemische Spezies im Abgas	Aktivität im ungereinigten Abgas [Ci/a]	gesamte Elementmenge [kg/a]
Tritium ³ H (T)	12,3	0,018	HTO (HT)	10 ⁶	geträgert
Kohlenstoff ¹⁴ C	5,7 · 10 ³	0,16	CO ₂	1100	geträgert
Edelgas ⁸⁵ Kr	10,8	0,67	Kr	16 · 10 ⁶	535
Halogen ¹²⁹ J	1,7 · 10 ⁷	0,2	J ₂ (RJ)	57	388
α-Strahler			Aerosole	200	} 14
β-Strahler			Aerosole	3 · 10 ⁴	

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

Die Radiotoxizität dieser Nuklide ist sehr unterschiedlich und hängt davon ab, ob nach einer Inkorporation auf dem Inhalations- bzw. Ingestionswege eine Einlagerung im menschlichen Körper erfolgt. Anreicherungseffekte in der Nahrungskette können die Gefährlichkeit noch erhöhen /5/.

- Tritium (H-3) ist ein β -Strahler mit einer Halbwertszeit von 12,3 Jahren. Es wird anstelle von normalem Wasserstoff in Wasser und organischen Verbindungen eingebaut und spielt damit bei allen Stoffwechselvorgängen eine Rolle. Seine biologische Halbwertszeit wird mit 10 - 20 Tagen angegeben.
- Kohlenstoff (C-14) entsteht im Reaktor durch Kernreaktionen aus C-13, N-14 und O-17. Er ist ein reiner β -Strahler mit einer Halbwertszeit von ca. 5600 Jahren. Der Eintritt des C-14 in die Biosphäre erfolgt hauptsächlich als $^{14}\text{CO}_2$, das im Auflöser durch Oxidation entsteht. C-14 wird in allen Teilen der lebenden Zelle anstelle des normalen Kohlenstoffs eingebaut /6/.
- Das Edelgasisotop Krypton-85 ist ein Spaltprodukt des eingesetzten Brennstoffs. Es ist praktisch ein reiner β -Strahler mit einer Halbwertszeit von 10,8 Jahren. Die Radiotoxizität von Kr-85 ist verhältnismäßig gering, da es nicht im menschlichen Körper eingelagert wird.
- Auch das Jodisotop 129 (Halbwertszeit $1,7 \times 10^7$ Jahre) ist ein Spaltprodukt. Seine große radioökologische Bedeutung ergibt sich aus der starken Anreicherung in der Schilddrüse. J-129 gelangt hauptsächlich über den Weide-Kuh-Milchpfad in den menschlichen Körper und hat eine biologische Halbwertszeit von 139 Tagen, d.h. die Hälfte des inkorporierten Jods wird bereits nach dieser Zeit wieder aus dem Körper ausgeschieden. Die biologische Halbwertszeit ist glücklicherweise sehr viel kleiner als die physikalische.
- Die α - und β -Aerosole werden als kleine Nebeltröpfchen mit dem ungereinigten Auflöserabgas ausgetragen und enthalten radioaktive Staubpartikel von der Zerkleinerung der Brennelemente, sowie Flüssigkeitsaerosole mit darin gelösten

Radioelementen. Eine Gruppe dieser Radionuklide sind die α -Strahler, vor allem Uran und Plutonium, und die andere Gruppe die nichtflüchtigen β - und γ -strahlenden Spaltprodukte.

2.2 Eigenschaften des Kr-85

Das natürliche Krypton, bestehend aus 6 stabilen Kryptonisotopen, hat einen Anteil an der Atmosphäre von ca. $1,5 \times 10^{-4}$ Vol% /7/. Da Krypton ein Edelgas ist, geht es unter normalen Bedingungen keine chemische Verbindung ein. Das natürliche, radioaktive Isotop Kr-85 (Anteil von 2×10^{-8} % in Krypton) entsteht durch spontane und neutroneninduzierte Spaltung des Urans und des Plutoniums, sowie durch den Neutroneneinfang des stabilen Kr-84.

Im Gegensatz dazu enthält das im Reaktor erzeugte Spaltkrypton nach 1 Jahr Abklingzeit rund 6% Kr-85. Tab. 2 gibt die bei der Aufarbeitung von 1 Tonne Uran freiwerdende Kryptonmenge an /8/.

	<u>Masse</u> g/tU	<u>rel. Molmasse</u> g/mol	<u>Molzahl</u> mol/tU	<u>Normvolumen</u> l/tU
Kr-85	30,9	85,00	0,364	8,15
Kr _{ges.}	407,3	84,98	4,793	107,39

Tab. 2: Die pro Tonne aufzuarbeitenden Urans freiwerdende Kryptonmenge nach 1 Jahr Abklingzeit.

Kr-85 geht mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,57 % durch β^- -Zerfall und einer Energie von $E_{\beta\max} = 0,675$ MeV direkt in den Grundzustand des stabilen Nuklids Rubidium-85 über. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,43% zerfällt Kr-85 durch β^- -Emission ($E_{\beta\max} = 0,158$ MeV) in einen angeregten Zustand von Rb-85, der dann weiter unter γ -Emission mit $E = 0,514$ MeV in den Grundzustand von Rb-85 übergeht.

Die Zerfallswärmeleistung beträgt für 1 Mol Kr-85 ca. 52 W. Pro Tonne aufzuarbeitenden Urans werden 0,364 Mol, entsprechend etwa 19 W, freigesetzt.

Die Bildungsrate von Radiolyseprodukten ist proportional dem Radioaktivitätsinventar. Untersuchungen zu diesem Problem haben ergeben, daß wegen der geringen Menge an Radiolyseprodukten in der Regel keine nennenswerten Korrosionsprobleme von Anlagen-teilen einer Edelgasabtrennanlage zu befürchten sind /8,9/.

2.3. Strahlenexposition durch das Auflöserabgas aus einer Wiederaufarbeitungsanlage

Die heutigen, relativ kleinen, Wiederaufarbeitungsanlagen geben die freiwerdenden radioaktiven Nuklide Kr-85, H-3 und C-14 vollständig über den Abgaskamin an die Umgebungsluft ab. Für die Zukunft dagegen muß durch eine Rückhaltung dieser Nuklide die Einhaltung genau definierter Ortsdosiswerte am ungünstigsten Aufpunkt der Abgasfahne in der Umgebung einer großen Wiederaufarbeitungsanlage gewährleistet sein. Aus den Wetterverhältnissen am Standort und der Kaminhöhe ergeben sich damit, bezogen auf eine 1400-jato-Anlage, im einzelnen folgende Dekontaminationsfaktoren für das ungereinigte Auflöserabgas /2/:

- Tritium, T: Anlagen-DF²⁵. Beim Auflösen des Brennstoffs geht das Tritium in Form von HTO zu einem kleinen Teil in die mit Wasserdampf gesättigte Abluft des Auflösers über. Dort kann eine Rückhaltung der relativ geringen Mengen durch Trocknen des Abgases erfolgen.
- Kohlenstoff, C-14: Die aus den freigesetzten C-14-Mengen resultierende Dosisingestionsleistung ist wesentlich geringer als die aus der natürlichen C-14-Bildung. Eine gezielte Rückhaltung ist daher vorläufig nicht notwendig.
- Krypton, Kr-85: Anlagen-DF²⁰: Ohne Kryptonrückhaltung würden bei der Aufarbeitung von 1400 jato LWR- Brennstoff 16×10^6 Ci Kr-85/a emittiert werden /10/, was eine maximale Hautdosisbelastung in der Umgebung einer Anlage von etwa 20 bis 40 mrem/a ergeben würde. Die globale Zunahme einer

Kr-85-Konzentration kann ebenfalls nicht vernachlässigt werden. Sie ist bereits von einem natürlichen Wert von $3,5 \times 10^{-6}$ pCi Kr-85/Nm³ Luft durch kerntechnische Anlagen auf einen momentanen Wert von ca. 100 pCi Kr-85/Nm³ Luft angestiegen. Ohne Rückhaltung des Kryptons würde dieser Wert im Jahre 2000 global ca. 2500 µCi Kr-85/Nm³ Luft betragen. Gemäß einer früheren Empfehlung der Strahlenschutzkommission /11/ sollte die Kr-85-Abgabe einer 1400-jato-Anlage auf 10^6 Ci Kr-85/a begrenzt werden. In der Zwischenzeit hat sich wegen des viel langsameren weltweiten Ausbaus der Kernenergie als seinerzeit angenommen, die Dringlichkeit einer Kr-85-Abtrennung entspannt.

- Jod, J-129: Anlagen-DF²100. Obwohl in einer Tonne abgebranntem LWR- Brennstoff nur 41 mCi J-129 enthalten sind, ist eine Jodrückhaltung mit einem Dekontaminationsfaktor von mindestens 100 erforderlich. Ansonsten muß aufgrund der hohen Anreicherung des Jods über den Weide-Kuh-Milchpfad mit unzulässig hohen Dosisbelastungen der Schilddrüse gerechnet werden.
- α- und β-Aerosole: Teilstrom-DF²10⁵. Wegen der relativ geringen Freisetzung von Aerosolen ins Auflöserabgas ist ein Teilstrom-Dekontaminationsfaktor $\geq 10^5$ ausreichend.

Tab.3 gibt als Beispiel eine Übersicht über die Auslegungsdaten eines Reinigungssystems für das Auflöserabgas, wie es die Planungen eines großen Entsorgungszentrums in der Bundesrepublik Deutschland vorsehen /14/.

Nuklid bzw. Substanz	Dekontaminationsfaktor [A _{Anf.} / A _{Abg.}]	Abgabe [Ci / a]	Kritisches Organ	Strahlenbelastung an ungünstigster Einwirkungsstelle [mrem / a] ^[6]
³ H	4	$0,25 \cdot 10^6$	Ganzkörper	0,24
¹⁴ C	20 ¹⁾	55	Ganzkörper	0,05
⁸⁵ Kr	20	$0,80 \cdot 10^6$	Haut	1,0
¹²⁹ I	100	0,57	Schilddrüse	34
α-Aerosole	>1000	0,1	Knochen	1,9
β-Aerosole	>1000	6,5	Ganzkörper	0,16

Tab.3: Abgabe von radioaktiven Schadstoffen und resultierende maximale Strahlenbelastung einer 1400-jato-Wiederaufarbeitungsanlage

3. Reinigung des Auflöserabgases

3.1. Überblick über die gesamte Abgasreinigung

Das Reinigungssystem des Auflöserabgases ist wegen der verschiedenartigen Schadstoffe und Reinigungsschritte recht komplex. Zuerst werden die Stickoxide zumindest grob entfernt, da sie die Wirkungsweise anderer Rückhalteschritte wegen ihrer großen Menge und chemischen Reaktivität nachteilig beeinflussen können. Hinsichtlich der Reihenfolge zur Entfernung der radioaktiven Schadstoffe gilt der Grundsatz, die Apparatkontamination durch stark strahlende, nichtflüchtige Spaltprodukte möglichst weit zu begrenzen. Die Zugänglichkeit der Anlage wird auf diese Weise vereinfacht. Weiterhin soll die Entfernung der Schadstoffe in der Reihenfolge abnehmender Toxizität erfolgen.

Damit kommt man zu folgender Anordnung /12/:

1. NO_x -Wäsche in der Waschkolonne; unter Sauerstoffzusatz werden die Stickoxide mit rezykliertem Wasser ausgewaschen und dadurch zum Teil zu Salpetersäure rekombiniert. Zusätzlich können hier bis zu 99% der Aerosole zurückgehalten werden.
2. Aerosolrückhaltung; durch eine spezielle Anordnung von Filterbatterien werden die restlichen stark toxischen α -Strahler abgeschieden.
3. Jodfilter; mit speziellen Jodfiltern, die mit Hilfe von Silbernitrat das Spaltjod selektiv als festes Silberjodid binden, wird das Abgas weiter gereinigt.
4. Abtrennung der geringen Mengen C-14 und H-3 (als CO_2 bzw. HTO) und der restlichen Anteile von NO_x .
5. Entfernung des Krypton.

Die Stickoxid-, Aerosol- und Jodrückhaltung aus dem Auflöserabgas wird in den im Betrieb befindlichen Wiederaufarbeitungsanlagen durchgeführt und ist eine weitgehend erprobte Technologie /13/.

Abb. 2 zeigt das Anlagenfließbild des Reinigungssystems für das Auflöserabgas einer geplanten deutschen Wiederaufarbeitungsanlage. Als Möglichkeit zur Edelgasabtrennung sind hier als Beispiel Tieftemperatur-Rektifikationskolonnen angedeutet.

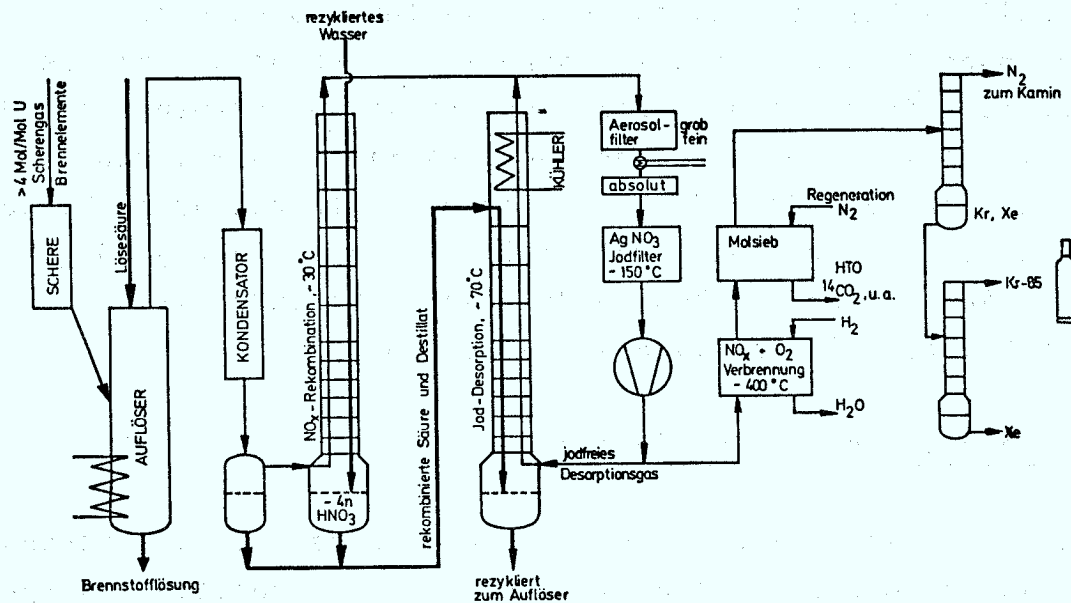


Abb. 2: Anlagenfließbild eines Systems zur Auflöserabgasreinigung

3.2. Mögliche Verfahren der Edelgasabtrennung

Nach der in Kap. 3.1. beschriebenen Vorbehandlung müssen nun im letzten Verfahrensschritt die noch im Auflöserabgas verbliebenen Edelgase Krypton und Xenon abgetrennt werden. Dies ist nur mit physikalischen Trennmethoden möglich, da Edelgase chemisch inert sind. Weiterhin ist es vorteilhaft das radioaktive Krypton gleichzeitig vom inzwischen inaktiv gewordenen Xenon zu trennen. Auf diese Weise würde sich eine Reduzierung der erforderlichen Lager volumina für Krypton um den Faktor 10 ergeben.

Unter der Vielzahl von möglichen physikalischen Trennverfahren sind heute für die Kryptonabtrennung folgende Alternativen technisch von Bedeutung:

Diffusion durch permeselektive Membranen

Dieses Trennverfahren nutzt die unterschiedliche Permeabilität von Gasen eines Gasgemisches bei der Diffusion durch permeselektive Membranen aus. Bei vorhandenem Druckgefälle an einer

solchen Membran ergeben sich für die einzelnen Gaskomponenten unterschiedliche Durchtrittsgeschwindigkeiten. Durch eine Kaskadenordnung lassen sich somit hohe Trennwirkungen erzielen, die allerdings einen großen verfahrenstechnischen Aufwand erfordern. Die ca. $3\text{ }\mu\text{m}$ dicken Membranen bestehen aus Silicongummi und werden im Betrieb gestützt /15,16/. Dieses Verfahren wurde bisher nur im Labormaßstab erprobt. Erste Kalkulationen einer großtechnischen Anlage ergaben höhere Betriebs- und Investitionskosten als bei den alternativen Verfahren /3/.

Selektive Absorption in Flüssigkeiten

Ein auf diesem physikalischen Prinzip basierendes Edelgasabtrennverfahren wurde im Labormaßstab in der Wiederaufarbeitungsanlage in Harwell/England erprobt /17/. Im Institut für heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe ist eine kleine Laboranlage mit einem Gasdurchfluß von $0,1\text{ Nm}^3/\text{h}$ in Betrieb und eine $4\text{--}8\text{ Nm}^3/\text{h}$ Versuchsanlage im Aufbau /9/. Als Absorptionsmittel wird das Kühlmittel Frigen 12 (CF_2Cl_2) verwendet. R-12 ist weitgehend O_2 - und O_3 -verträglich und relativ unempfindlich gegen Verunreinigungen aus der Vorreinigung. Die Edelgasabtrennung erfolgt unter stufenweiser Temperaturerniedrigung bis ca. -150°C durch eine R-12-Wäsche. Das Trennprinzip beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Gaskomponenten im flüssigen Frigen. Dekontaminationsfaktoren $\geq 10^3$ bei einer Produktreinheit $\geq 90\%$ wurden erreicht. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die extrem tiefe Betriebstemperatur von -150°C , die unter anderem eine gründliche Vorreinigung des Abgases von ausfrierbaren Bestandteilen erfordert.

Tieftemperatur- Rektifikation

Wegen der jahrzehntelangen Erfahrungen aus der industriellen Edelgasgewinnung bei der Luftzerlegung ist das am weitesten entwickelte Verfahren die Tieftemperatur-Rektifikation. Die im Kernforschungszentrum Karlsruhe betriebene halbtechnische Anlage mit einem Abgasfluß von $50\text{ Nm}^3/\text{h}$ wird hier näher beschrieben /18,19/. Abb. 3 zeigt das vereinfachte Fließbild dieser kryogenen Edelgasabtrennanlage.

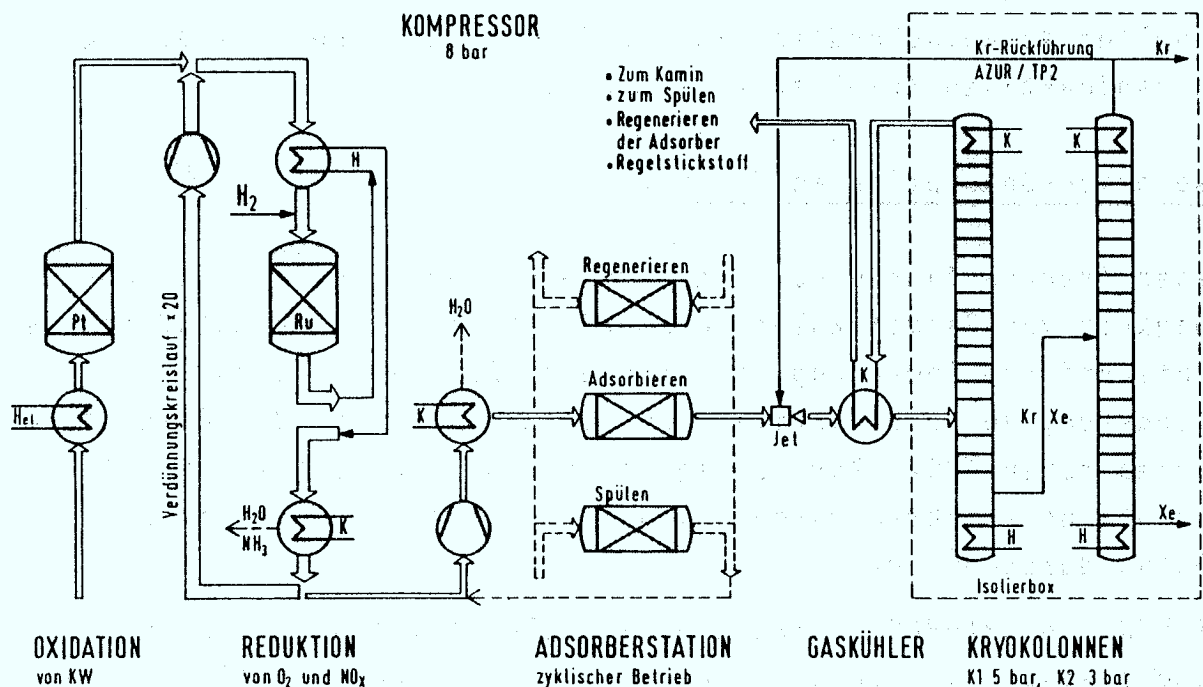


Abb. 3: Vereinfachtes Fließbild der kryogenen Edelgasabtrennung

Bei der kryogenen Destillation werden die verschiedenen Siedepunkte der Abgaskomponenten ausgenutzt. Das vorgereinigte Abgas wird im Speisegaskühler bei rund 5 bar auf ca. -150°C abgekühlt und verflüssigt. In der 1. Krykolonne geht Stickstoff über Kopf ab und Xenon wird zusammen mit Krypton im Sumpf, d.h. im unteren Teil der Kolonne akkumuliert. Die Trennung von Krypton und Xenon findet dann in der 2. Kolonne statt. Es wurden Dekontaminationsfaktoren $\geq 10^3$ bei einer Kryptonreinheit $> 99\%$ erreicht /9/.

Radiolytisch gebildetes O₃ folgt dem Xenon und akkumuliert in der 2. Kolonne zwischen Xenon und Krypton. Dies führt zu einer Explosionsgefahr. Als weiteren prozeßbedingten Nachteil ist eine aufwendige Vorreinigung des Auflöserabgases erforderlich. Eine Reihe ausfrierender und akkumulierender Gaskomponenten müssen vor den Krykolonnen bis in den vpm-Bereich entfernt und ständig kontrolliert werden, was einen hohen apparativen Aufwand erfordert. Im stationären Zustand stellt sich ein hohes Kr-85-Aktivitätsinventar ein. Dies macht eine starke Strahlenabschirmung

erforderlich und die Bildungsrate von Radiolyseprodukten erhöht sich. Weiterhin ist es notwendig das große Aktivitätsinventar bei Interventionen oder Betriebsstörungen schnell in einen gekühlten Notablaßbehälter zu überführen, um eine Freisetzung des radioaktiven Kr-85 zu verhindern.

Adsorption-Desorption an Festbetten

Dieses Trennverfahren nutzt die unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit von Gasmolekülen an oberflächenaktiven Feststoffen aus. Großtechnische Anwendung findet dieses Prinzip bereits für die Verzögerung von radioaktivem Krypton und Xenon in der Abluft aus Kernreaktoren /20/. Zur Reinigung des Auflöserabgases mittels Adsorptionsverfahren wurden bisher nur Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt.

RUTHVEN und SRIDHAR schlagen eine Edelgasabtrennung von Luft mittels Adsorption durch Temperatur- bzw. Druckwechselverfahren vor /21/. Nach der Adsorptionsphase würde die Desorption in dem einen Falle durch eine Temperaturerhöhung und im anderen Falle durch eine Drucksenkung durchgeführt werden. Die Untersuchung verschiedener Adsorbentien brachte für H-Mordenite die beste Trennschärfe bezüglich Stickstoff und Krypton. Da in diesen Experimenten jeweils nur eine Gasgemischmenge von 1 ml dosiert wurde, ist leider keine Aussage über die Trennfähigkeit von größeren Gasgemischmengen vorhanden, die sich bei einer Spülluftmenge des Auflösers von $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$ zwangsläufig ergeben.

PENCE führt eine Kryptonabtrennung von Stickstoff mit "specially developed adsorbent" bei einer Temperatur von -80°C und Umgebungsdruck durch /22/. In der Desorptionsphase wird das Krypton bei Umgebungsdruck mit Hilfe von Stickstoff vom Adsorbens gespült. Adsorption und Desorption erfolgen wechselseitig an 2 parallel angeordneten Adsorberbetten. Mit der beschriebenen Anlage, die einen Gasfluß von $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ hatte, wurden Dekontaminationsfaktoren von 10^3 erreicht.

JÜNTGEN u.a. untersuchten die Möglichkeit einer Xe-Vorabtrennung mit Hilfe von Aktivkohle als Vorstufe einer Tieftemperatur-

Rektifikation /23/. Dabei soll das aus einem Stickstoff/Edelgas-Gemisch abgetrennte Xenon direkt in die Atmosphäre entlassen und eine mit Krypton angereicherte Gasfraktion der Tieftemperatur-Rektifikationsanlage zugeführt werden. In einer kleinen Laboranlage wurde bei Umgebungstemperatur mit Hilfe eines Druckwechselverfahrens die Trennung durchgeführt. Spülgas während der Desorptionsphase war ebenfalls Stickstoff. JÜNTGEN errechnete ausgehend von seinen Ergebnissen für einen Auflöserabgasstrom von $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ eine notwendige Aktivkohlemenge von 8 t, aufgeteilt in 2 bis 4 Adsorber.

Die Edelgasabtrennung mittels Adsorptionsverfahren hat prozeßbedingte Vorteile gegenüber der Tieftemperatur-Rektifikation, denn die Sicherheitseinrichtungen einer kryogenen Edelgasabtrennanlage sind wegen der extrem tiefen Temperaturen, hohen Drücken, großen Aktivitätsinventaren und der daraus resultierenden Empfindlichkeit gegenüber Betriebsstörungen sehr aufwendig und damit auch kostspielig. Die Verwendung von relativ tiefen Temperaturen bei der adsorptiven Edelgasabtrennung (wie im Beispiel von PENCE) machen diese Vorteile, die gerade in einer unkomplizierten verfahrenstechnischen Prozeßführung liegen können, teilweise zunichte. Die Nachteile bei einem Adsorptionsverfahren sind in der diskontinuierlichen Betriebsweise, in dem großen notwendigen Adsorbervolumina sowie in der geringen Trennleistung zu erwarten. Es ist daher sinnvoll die Kryptonabtrennung mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie näher zu untersuchen.

3.3. Konzept einer Abgasreinigung mit adsorptiver Kryptonrückhaltung

Um die Vorteile eines adsorptiven Trennverfahrens nutzen zu können, ist für die Kryptonrückhaltung aus dem vorgereinigten Auflöserabgas folgendes Verfahrenskonzept entwickelt worden /12/:

1. Verwendung von normalen Drücken und Temperaturen (vorzugsweise Raumtemperatur), um den Aufwand für Kompression und Kühlung zu sparen und kein größeres zusätzliches Sicherheitsrisiko hervorzurufen;

2. Vermeidung eines Temperaturwechsels zwischen Adsorption und Desorption aus ähnlichen Gründen wie unter 1. beschrieben;
3. Verringerung des Abgasstromes, um eine Wirtschaftlichkeit des Adsorptionsverfahrens zu erreichen;
4. Voranreicherung des Kryptons im Abgasstrom in Adsorptionsbetten unter weitgehender Abtrennung von NO_x und Xe;
5. Kryptonabtrennung aus dem vorgereinigten Abgas unter Einsatz der präparativen Gaschromatographie.

Abb. 4 gibt ein auf diesen Prinzipien basierendes Reinigungssystem für das Auflöserabgas wieder. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, wird der Abgasstrom, bevor er in die Kryptonabtrennanlage gelangt, durch eine teilweise Rezyklierung des Abgases zum Auflöser vermindert. Durch diese Verfahrensführung werden die Anlagenkomponenten Auflöser, NO_x -Wäscher, Aerosolfilter bis einschließlich Jodfilter von einem höheren Spülgasstrom durchflossen. Eine Austragung des leichtflüchtigen Jods aus der Brennstofflösung und dem Auflöser ist somit gewährleistet.

Eine geringfügige Erhöhung des Kr-85-Pegels in der Rezyklierungsschleife dürfte gegenüber der Gesamt-Radioaktivität nur geringe Auswirkungen haben. Eine dadurch hervorgerufene erhöhte Löslichkeit des Kr-85 in der Brennstofflösung des Auflösers ist allerdings unvermeidlich. Ein dem Auflöser nachgeschalteter Behälter kann jedoch durch Belüften der Lösung zumindest eine Zunahme des Kryptongehaltes wieder ausgleichen.

Abb. 5 zeigt die letzten Abgasreinigungsschritte nach dem Jodfilter in Form eines Fließbildes /24/. In dieses Fließbild sind die jeweils vorhandenen Gasströme und Gaszusammensetzungen für die drei adsorptiven Verfahrensschritte eingetragen. Die im ersten Schritt durchzuführende Abtrennung von Rest- NO_x und HTO erfolgt mit Hilfe des Adsorbens Molsieb. Die Schadstoffe gelangen dann bei der Säulenregenerierung zurück in den Auflöser. Während die Rezyklierung des HTO erwünscht ist, soll eine CO_2 -Anreicherung im Abgas vermieden werden. G.L.HAAG schlägt eine selektive Fixierung des $^{14}\text{CO}_2$ an $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in einem Wirbelbett vor /25/.

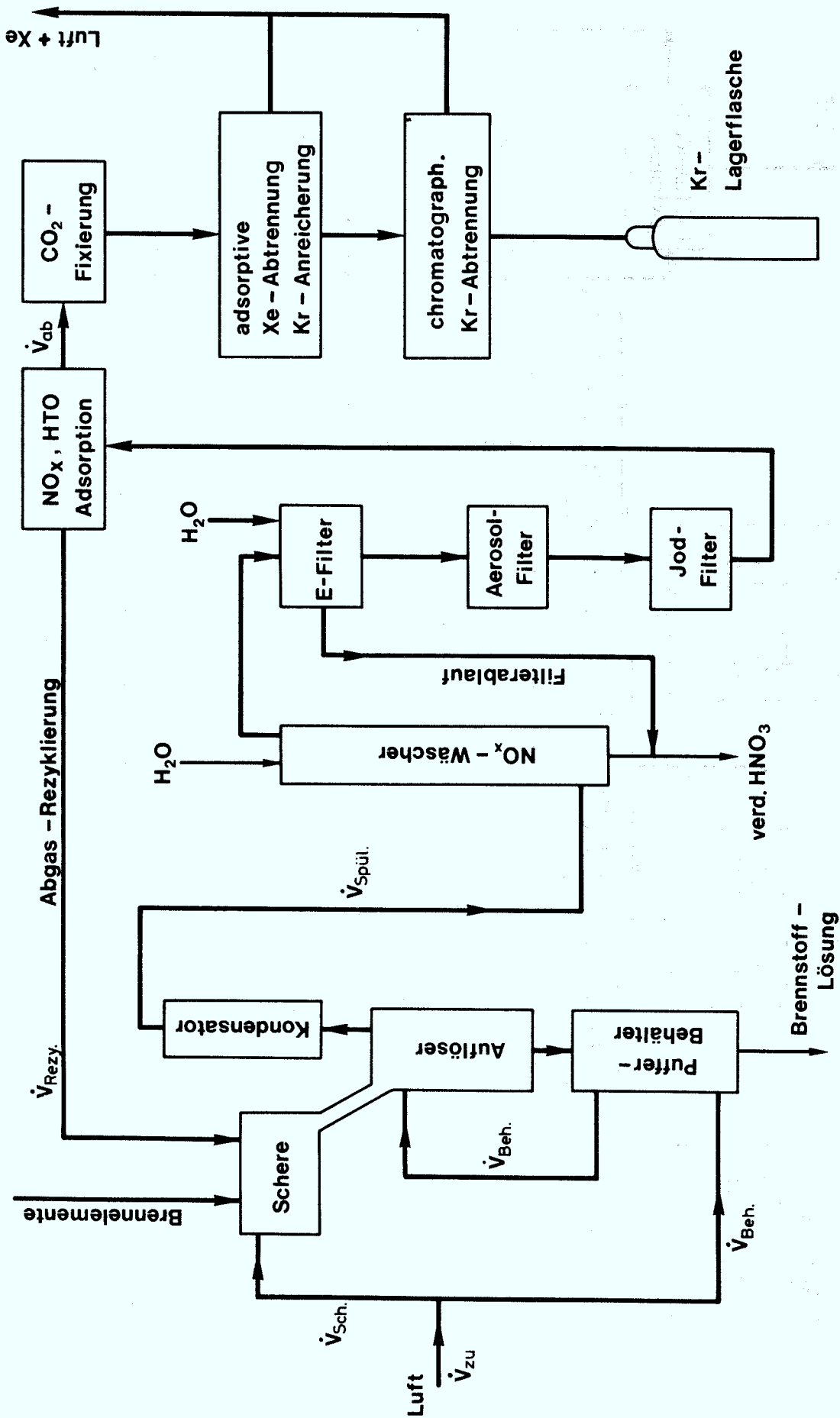


Abb. 4: Verfahrensfließbild für eine Auflöserabgasreinigung mit adsorptiver Kr-Rückhaltung

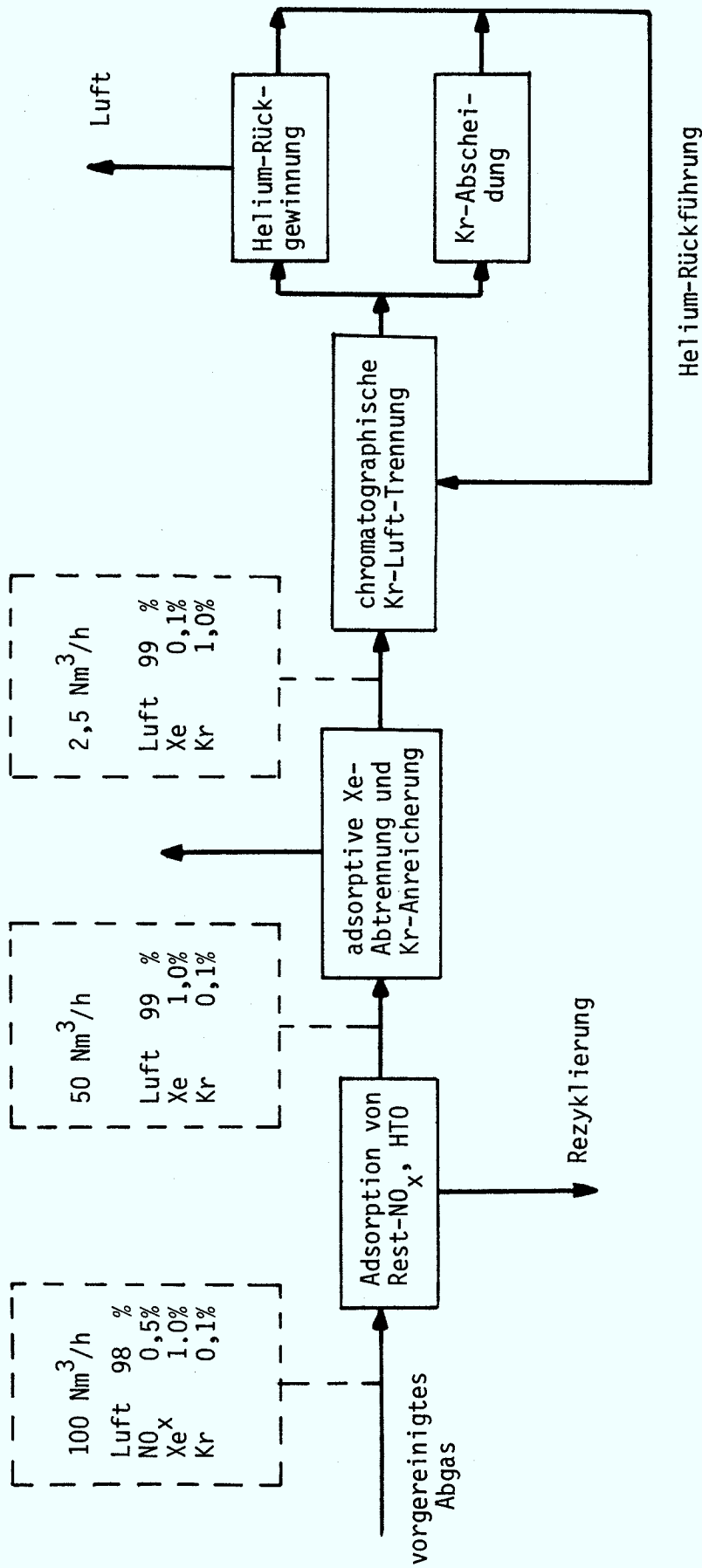


Abb. 5: Blockfließbild für die Abgasreinigungsschritte zur Kr-Abtrennung nach dem Adsorptions-Desorptionsprinzip (Angaben der Gaszusammensetzung in vol %)

Nach der Entfernung von NO_x , HTO und CO_2 erfolgt dann eine adsorptive Xenon-Abtrennung mit gleichzeitiger Krypton-Anreicherung. Der durch die Rezyklierung um die Hälfte reduzierte Abgasstrom wird wechselseitig durch eine von zwei parallel angeordneten Aktivkohlesäulen geleitet. Das Xenon hat eine bedeutend größere Adsorptionsfähigkeit als Krypton. Während der Beladung der Säule bilden sich daher unterschiedliche Krypton- bzw. Xenonfronten aus. Die Adsorptionsphase ist beendet, wenn die durch die Säule wandernde Kryptonfront das Säulenende erreicht. Während der Desorptionsphase, die durch eine Druckerniedrigung in der Säule beschleunigt wird, erhält man dann einen mit Krypton angereicherten Luftstrom, der zum letzten Reinigungsschritt geleitet wird. Die nur aus Luft und Xenon bestehende Gasfraktion wird in die Atmosphäre abgelassen.

In der dritten Verfahrensstufe wird aus dem verbliebenen Abgasstrom von ca. $2,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$, der etwa zu 99% aus Luft und zu 1% aus Krypton besteht, die Kryptonkomponente mittels der präparativen Gaschromatographie abgetrennt. Dieses Trennverfahren benötigt zur Spülung der Trennsäule ein kontinuierlich fließendes Trägergas in welches das zu trennende Gasgemisch chargenweise eingegeben wird. Temperatur- bzw. Druckwechsel werden nicht angewandt.

3.4. Weiterverarbeitung und Endlagerung des abgetrennten Kr-85

Die voneinander getrennten Abgasbestandteile Krypton und Luft verlassen, jeweils verdünnt mit dem Trägergas Helium, zeitlich nacheinander die Trennsäule und werden, wie in Abb. 5 ersichtlich, durch einen Dreiwegehahn der Kryptonabscheideeinrichtung oder, im Falle der kryptonfreien Gasfraktion, der Heliumreinigung zugeführt.

Die Kryptonabscheidung aus dem Trägergas Helium erfolgt zweckmäßigerweise direkt in einer Zwischen- bzw. Endlagerflasche, die zur wirkungsvolleren Edelgasrückhaltung mit Aktivkohle gefüllt ist. Während der Beladung wird der untere Teil der Lagerflasche mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Das Krypton des eingeleiteten

Helium-Kryptongemischs sorbiert vollständig an der Aktivkohle, und das gereinigte Helium verläßt die Lagerflasche. Ist die gewünschte Menge Krypton adsorbiert, wird die Zuführung beendet, die Flasche verschlossen und dicht verschweißt. Sie steht nun zur Zwischen- bzw. Endlagerung zur Verfügung.

4. Kryptonabtrennung durch Anwendung der Gaschromatographie

4.1. Physikalisch-chemische Grundlagen der Adsorptionsverfahren

Unter Adsorption versteht man die Anreicherung von Atomen oder Molekülen (Adsorptiven) an der Grenzfläche eines Feststoffs (Adsorbens). Wie in Abb. 6 dargestellt, wird das Adsorptiv im adsorbierten Zustand Adsorpt und die aus Adsorbens und Adsorpt bestehende Grenzschrift auch Adsorbat genannt /26/. Bei der physikalischen Adsorption bleiben die Adsorptive chemisch unverändert.

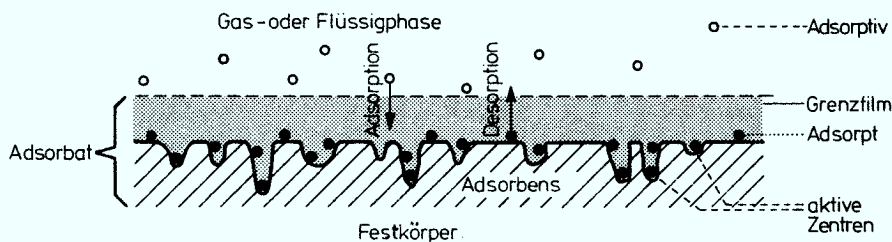


Abb. 6: Darstellung der Adsorption

Die Adsorption ist eine exotherme Reaktion, deren Wärmetönung von der Größe der Wechselwirkungskräfte zwischen Adsorbens und Adsorpt abhängt. Ihre Umkehrung, die Desorption, verläuft entsprechend endotherm. Grundlage verschiedener Theorien zur Erklärung der Adsorptionsvorgänge ist die Überlegung, daß von Festkörperoberflächen anziehende Kräfte, besonders sogenannte Dispersionskräfte ausgehen, die in der Umgebung des Festkörpers ein Kräftefeld aufbauen. Die Anziehungskräfte sind an der

Festkörperoberfläche am größten und nehmen mit wachsendem Abstand von dieser rasch ab. Adsorption ist also nur in unmittelbarer Umgebung der Oberfläche möglich. Bei einer homogenen Oberfläche besitzen alle Punkte, die gleichen Abstand von der Festkörperoberfläche haben, dasselbe Kräftepotential. Praktisch weisen jedoch alle technischen Adsorbentien heterogene Oberflächen mit aktiven Zentren unterschiedlicher Wechselwirkungskräfte auf.

Für die praktische Beurteilung eines Adsorptionsvorganges ist die Aufnahmefähigkeit eines Adsorbens für ein bestimmtes Adsorptiv von Bedeutung. Man ermittelt daher experimentell die Gleichgewichtsbeladung bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der beim Gleichgewicht herrschenden Konzentration c bzw. Partialdruck p_i . Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet. Technisch wichtige Typen der Adsorptionsisothermen sind schematisch in Abb. 7 dargestellt.

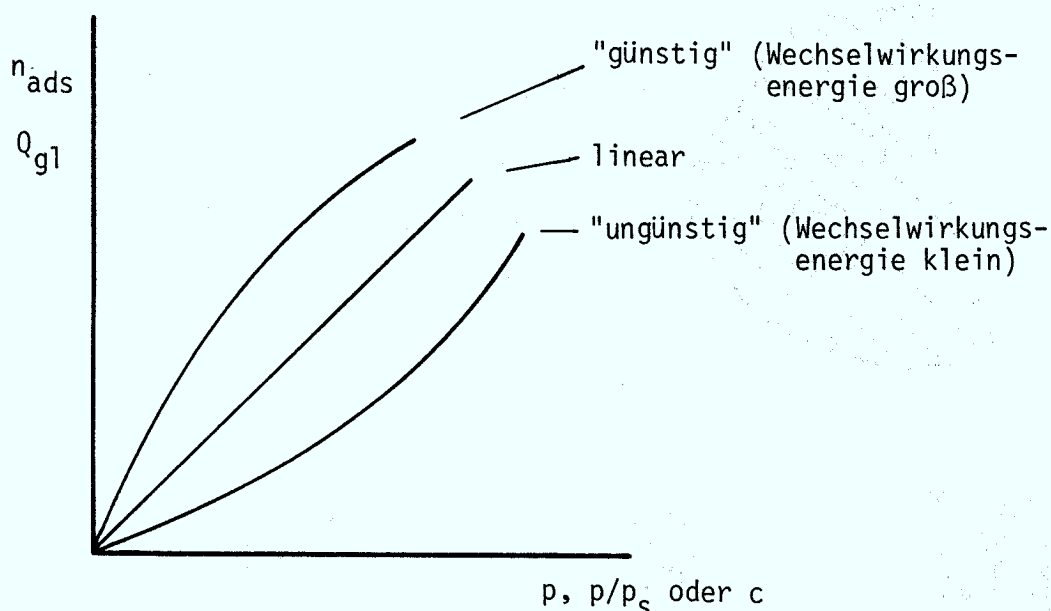


Abb. 7: Schematische Darstellung technisch wichtiger Adsorptionsisothermen

Die Form der Adsorptionsisothermen hängt unter anderem vom Adsorptionsmechanismus bzw. von der Porenstruktur des Adsorbens ab. Als wichtigste Größe geht die Wechselwirkungsenergie W zwischen Adsorpt und Adsorbens ein. Zur mathematischen Beschreibung lassen sich Adsorptionsisothermen stufenweise linear annähern /27/ Es gilt dann:

$$n_{\text{ads}\infty} = k \cdot p$$

mit: k = Henry Konstante

$$k = k_0 \cdot \exp (W/RT)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß die adsorbierte Menge $n_{\text{ads}\infty}$ bei gleichem Druck mit steigender Temperatur T abnimmt.

Während die Adsorptionsisotherme den Zustand nach Einstellung eines Gleichgewichts beschreibt, ist für den Ablauf von Adsorptionsprozessen die Adsorptionskinetik entscheidend. Sie hängt

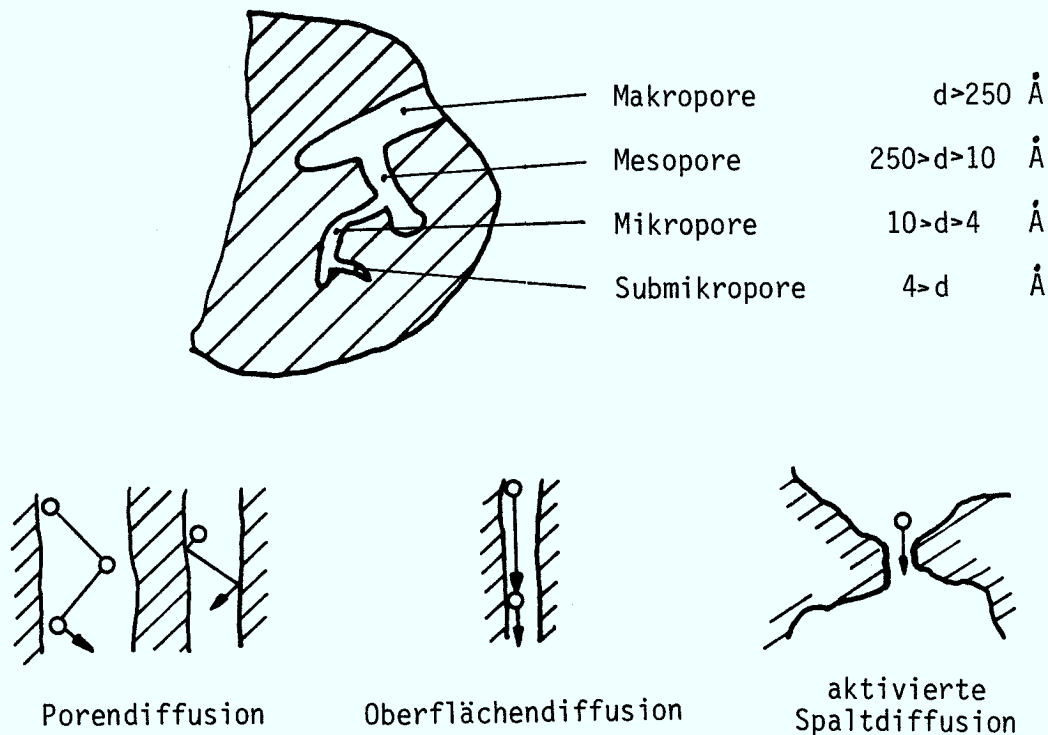


Abb. 8: Porenweite und Mechanismen der Adsorptiv-Diffusion

vom Transportprozeß des Adsorptivs in das Korninnere ab, da die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts im Vergleich dazu nur geringe Zeit benötigt. Die im Korninneren ablaufenden komplexen Transportmechanismen werden als Korndiffusion bezeichnet. Je nach Porengröße treten unterschiedliche Diffusionsvorgänge auf, die in Abb. 8 schematisch dargestellt sind.

Das Adsorptiv muß aber zunächst den jedes Adsorbenskorn umgebenden Grenzfilm durch sogenannte Filmdiffusion durchdringen, ehe es die Kornoberfläche erreicht. Der langsamere Diffusionsvorgang ist dabei für den Gesamttransport geschwindigkeitsbestimmend. Experimentelle Untersuchungen haben ergeben, daß bei relativ kleinen Adsorptionsmolekülen die Filmdiffusion für die gesamte Adsorptionsdauer geschwindigkeitsbestimmend ist.

Es wird nun eine Schicht von Adsorbenskörnern der Länge L mit einer Porosität ϵ_s von einem Adsorptiv enthaltenen Trägergas mit der Leerrohrgeschwindigkeit u durchströmt. Die Betrachtung der Adsorptionsvorgänge geht von der Massenbilanz aus und führt zu folgendem Ansatz /27/:

$$\epsilon_s \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial L} + \dot{n}_{ads} = 0$$

Hierin ist $\dot{n}_{ads}$ die Geschwindigkeit des Adsorptionsvorgangs an allen n in der Schichtung befindlichen Adsorbenskörnern des Durchmessers d. Für die Grenzfilmdiffusion ergibt sich als Geschwindigkeit des Adsorptionsvorgangs:

$$\dot{n}_{ads} = \pi \cdot d^2 \cdot n \cdot k_f \cdot (c - c_0)$$

und im Falle der Korndiffusion:

$$\dot{n}_{ads} = \pi \cdot d^2 \cdot n \cdot D_{eff(scheinb)} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=\frac{d}{2}}$$

mit $D_{\text{eff(scheinb)}}$ als scheinbarer Koeffizient der Korndiffusion und K_f als Stoffübergangskoeffizient.

Mit Hilfe dieser Gleichungen lassen sich die verschiedenartigen Durchbruchkurven berechnen, wie sie bei einer kontinuierlichen Beladung des Adsorbens entstehen. Für eine gute Ausnutzung der Adsorbenschicht ist eine möglichst steile Durchbruchskurve erwünscht. Abb. 9 gibt Beispiele von Durchbruchkurven für Gase mit unterschiedlichen Isothermen (k -Werten) und Diffusionskoeffizienten an einem "engporigen" Adsorbens wieder.

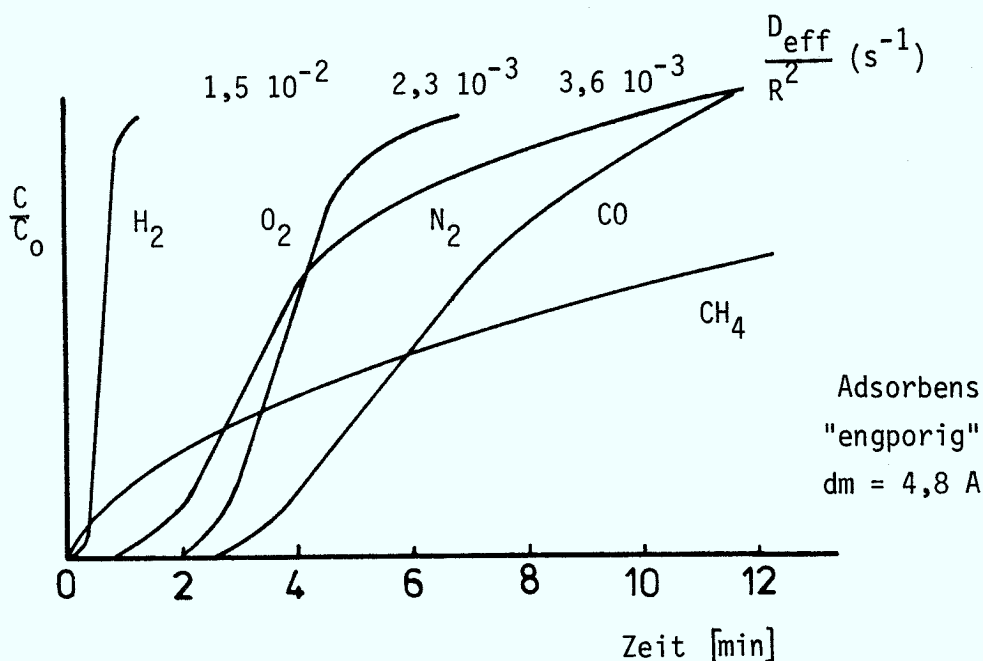


Abb. 9: Durchbruchkurven für Gase mit unterschiedlichen Isothermen und Diffusionskoeffizienten an einem "engporigen" Adsorbens

4.2. Gaschromatographie als Trennverfahren

Die Fähigkeit von Gasmolekülen an geeigneten Stoffen zu adsorbieren, findet in der Gaschromatographie eine nützliche Anwendung. Die Gaschromatographie ist ein Verfahren zur Trennung gasförmiger bzw. unzersetzt verdampfbarer Stoffgemische und wird hauptsächlich in der Analytik eingesetzt.

Bei einem Gaschromatographen wird das zu trennende Stoffgemisch der mobilen Phase, im vorliegenden Falle einem Trägergas, diskontinuierlich zugesetzt und gelangt mit diesem in die Trennsäule. Die Säule ist mit der stationären Phase, hier dem Adsorbens, gefüllt. Die Stofftrennung kommt durch die unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit der jeweiligen Gasmoleküle zustande, die sich in unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Gemischkomponenten ausdrückt. Am Ende der Säule treten diese Gemischkomponenten getrennt, aber jeweils vermischt mit dem Trägergas aus.

4.2.1. Auswertung eines GC-Chromatogramms

In Abb. 10 ist das Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft mit Hilfe von Aktivkohle und dem Trägergas Helium wiedergegeben. Am Beispiel des Kryptonpeaks sollen einige zur Auswertung benötigte Größen definiert und erläutert werden.

Die Gesamtretentionszeit t_{dr} gibt die Zeit an (bezogen auf das Maximum des Konzentrationsprofils), die eine zu trennende Komponente in der Trennsäule verweilt. Subtrahiert man von der Gesamtretentionszeit t_{dr} die Totzeit t_d , so erhält man die Retentionszeit t_r , eine stoffspezifische Größe:

$$t_r = t_{dr} - t_d$$

Als Totzeit t_d ist die Zeit definiert, die eine Gasgemischkomponente in der Säule verweilt, ohne auf Grund von Adsorptions-Desorptions-Prozessen zurückgehalten zu werden. Die Totzeit muß für jeden Trägergasstrom gesondert mit Hilfe eines Gases bestimmt werden, das mit dem jeweiligen Adsorbens keine Wechselwirkungen zeigt.

Bei der Stofftrennung mit Hilfe der Gaschromatographie sind zwei Eigenschaften der Säule entscheidend, die Trennwirksamkeit und die Trennleistung. Die Trennwirksamkeit kennzeichnet die unterschiedlich lange Zurückhaltung der einzelnen Gemischkomponenten relativ zueinander in der Säule. Adsorptions-

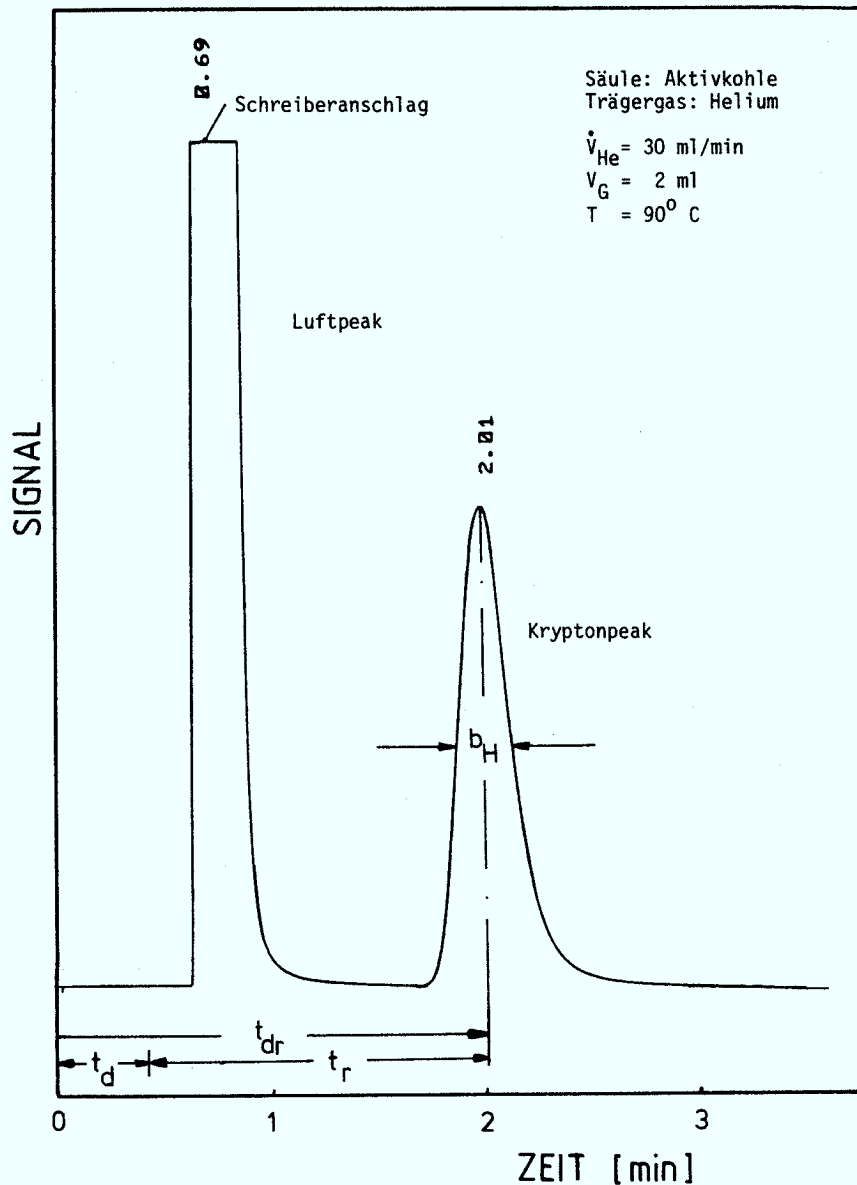


Abb. 10: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft

bzw. Diffusionsmechanismen beim Transport der Gasmoleküle in der Nähe und im Adsorbenskorn haben einen direkten Einfluß auf die Trennwirksamkeit. Die Trennleistung einer Säule wird dagegen durch die Form des aufgezeichneten Peaks charakterisiert. Durch sie ist sowohl die Austrittsdauer als auch die zeitliche Konzentrationsänderung einer bestimmten Gemischkomponente am Säulenausgang beschrieben. Auf die Trennleistung haben die einstellbaren Betriebsparameter wie Säulentemperatur und Trägergasgeschwindigkeit einen großen Einfluß.

Zur Bestimmung der Trennwirksamkeit und der Trennleistung, die im folgenden Kapitel näher erläutert wird, muß unter anderem die relative Breite b_H eines Peaks in halber Höhe graphisch aus dem Chromatogramm bestimmt werden. Mit Hilfe von b_H wird dann die Streuung σ berechnet, die wie folgt definiert ist:

$$\sigma = \frac{b_H}{2 \cdot 2.194}$$

4.2.2. Zusammenhänge zwischen den einstellbaren Betriebsparametern

Das Ziel ist eine maximale Trennleistung der Säule. Diese erhält man bei einer minimalen Trennstufenhöhe. H bezeichnet die theoretische Höhe einer Trennstufe (die ganze Säule wird in Gedanken in Trennstufen der Höhe H unterteilt). Definitionsgemäß stellt sich in jedem Säulenabschnitt mit der Höhe H das Stoffgleichgewicht zwischen den Phasen ein.

Die Beziehung zwischen der Trägergasgeschwindigkeit u und der Trennstufenhöhe H kann durch die van-Deemter-Gleichung /29/ beschrieben werden:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u = f(u)$$

Die Konstanten A, B und C berücksichtigen den Einfluß der Diffusionsvorgänge bzw. der Stoffaustauschverzögerungen und sind sowohl abhängig von den Betriebsbedingungen der Trennsäule als auch von der Art und Beschaffenheit von Adsorbens und Trägergas. Mit Hilfe dieser funktionalen Beziehung zwischen der Trennstufenhöhe H und der Trägergasgeschwindigkeit u läßt sich der Wert für u ermitteln, der eine maximale Trennleistung bewirkt.

Eine funktionale Darstellung des Einflusses der Säulentemperatur auf die Trennleistung oder Trennwirksamkeit ist nicht möglich. Um die Zusammenhänge bei einer Variation der Säulentemperatur beurteilen zu können, werden aus den Chromatogrammen die Werte für die Retention r , die Trennschärfe S und die Auflösung R ermittelt.

Es gilt:

$$r = \frac{t_{r2}}{t_{r1}}$$

$$S = \left(\frac{t_{r2}}{\sigma} \right)^2$$

$$R = 1,177 \frac{t_{r2} - t_{r1}}{b_{H2} + b_{H1}}$$

Die Retention r , das Verhältnis der Retentionszeiten zweier benachbarter Peaks, charakterisiert die Wirksamkeit der Trennung der betrachteten Gemischkomponenten. Die Retention r ändert sich nur bei Variation der Säulentemperatur. Eine zunehmende Aufnahmefähigkeit großer zu dosierender Gasgemischmengen während eines Trennzyklus findet in ansteigenden Werten von r ihren Ausdruck.

Die Bewertung der Trennleistung einer Säule erfolgt unter anderem durch die Trennschärfe S , die mit der in Gedanken existierenden Trennstufenanzahl einer Säule verglichen werden kann. Eine hohe Trennstufenanzahl entspricht dabei einer hohen Trennleistung der Säule. Die aus dem Zusammenwirken von Trennleistung und Trennwirksamkeit resultierende Säuleneigenschaft wird als Trennvermögen bezeichnet. Die Auflösung R ermöglicht eine Aussage über das Trennvermögen einer Säule zu treffen. Wie aus der Definition von R ersichtlich ist, bedeuten ansteigende Werte von R eine Zunahme des Abstandes zweier Peaks zueinander.

4.2.3. Bestimmung der Betriebsparameter für einen Analytikbetrieb

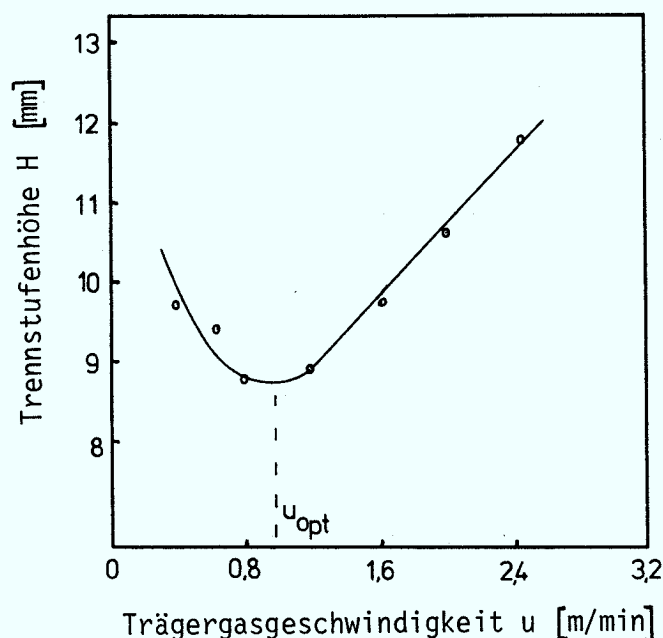
Bei der Bestimmung der optimalen Betriebsparameter für einen Analytikbetrieb wurden jeweils nur 2 ml Gasgemisch auf die Säule gegeben, so daß eine gute Annäherung der Peaks an eine Gauß-Verteilung gewährleistet war, eine unabdingbare Voraussetzung zur Auswertung.

Zur Bestimmung der fiktiven Höhe H einer Trennstufe aus den Chromatogrammdaten wurden folgende Gleichungen verwendet /29/,

$$H = \frac{L}{n}$$

$$n = 5,54 \left(\frac{t_r}{b_H} \right)^2$$

mit der Länge L der Trennsäule und der Trennstufenanzahl n . In Versuchsreihen wurde die Trägergasgeschwindigkeit u variiert und der jeweilige Wert für H bestimmt. Abb. 11 zeigt die Darstellung der funktionalen Beziehung zwischen der Trennstufenhöhe H und der Trägergasgeschwindigkeit u , die durch die van-Deemter-Gleichung beschrieben wird. Als Beispiel ist hier die Trennung eines Krypton-Luft-Gemisches mit Hilfe des Trägergases Neon an Aktivkohle zugrunde gelegt. Die minimale Trennstufenhöhe ist aus dieser Darstellung ablesbar.



Säule: Aktivkohle
Trägergas: Neon
Temp.: 30°C

Abb. 11: Funktionale Beziehung zwischen H und u

Um den Einfluß der Säulentemperatur auf die Trennleistung oder Trennwirksamkeit zu bestimmen, wurde anschließend in Versuchen für die ermittelte Trägergasgeschwindigkeit u_{opt} die Gasgemisch-trennung bei unterschiedlichen Säulentemperaturen durchgeführt. Tab. 4 gibt als Beispiel die aus den Chromatogrammen ermittelten Zahlenwerte für die Retention r , die Trennschärfe S und die Auflösung R wieder. Steigende Werte für die Maßzahl S entsprechen hier einer erwünschten geringeren Peakverbreiterung des aufgezeichneten Meßsignals der abzutrennenden Gemischkomponente.

Für R werden ebenfalls möglichst hohe Zahlenwerte angestrebt, da diese einen großen Abstand der zwei zu untersuchenden Peaks beinhaltet und damit größere Gasgemischmengen getrennt werden können.

Im hier vorliegenden Beispiel ergibt sich eine optimale Säulentemperatur von 30°C . Aufgrund der in Tab. 4 wiedergegebenen Werte lassen tiefere Temperaturen evtl. eine noch bessere Trennfähigkeit erwarten, wurden hier aber nicht untersucht.

T	r	S	R
30°C	7,66	366,4	6,26
40°C	7,40	357,8	5,98
50°C	7,16	356,6	5,74
70°C	6,88	310,5	5,08

Versuchsparameter:
Säule: Aktivkohle
Trägergas: Helium
 $\dot{V}_{\text{He}} = 40 \text{ ml/min}$

Tab. 4: Retention r , Trennschärfe S und Auflösung R bei
Variation der Säulentemperatur

4.3. Die präparative Gaschromatographie

Die präparative Gaschromatographie wird gegenwärtig sowohl im Labor- als auch im Industriemaßstab für die Gewinnung reiner Substanzen bzw. genau definierter Fraktionen aus einem verdampfbaren Gemisch angewendet. Um mit den Verfahren der konventionellen Stofftrennung konkurrieren zu können, ist es notwendig, möglichst große Mengen der einzelnen Fraktionen pro Zeiteinheit gewinnen zu können. Deshalb müssen die Säulendimensionen und die einzugebenen Gemischmengen gegenüber der analytischen Gaschromatographie beträchtlich vergrößert werden /30/. Bei präparativen gaschromatographischen Anlagen werden spezielle automatische Dosiersysteme benutzt. Die Rückgewinnung der getrennten Fraktionen aus dem Trägergas erfolgt in Kühlfallen oder Adsorptionsgefäßen. Da dieses Trennverfahren diskontinuierlich arbeitet, muß ein Steuerungssystem eine gute Reproduzierbarkeit der Trennzyklen gewährleisten.

In der Industrie sind bereits präparative Anlagen im großtechnischen Maßstab im Einsatz, die über eine Trennkapazität von jährlich 200 t Produkt verfügen. Die Säulen haben in diesem Beispiel bei einer Länge von 1,5m einen Innendurchmesser von 400mm /31/.

4.3.1. Spezifische Problematik der präparativen Gaschromatographie

Eine beträchtliche Steigerung der Gasgemischmengen, die dosiert werden können, führt in Bezug auf die analytische Gaschromatographie zu einer Überladung der Trennsäule, erkennbar an der Deformation der sonst einer Gauß-Verteilung angenäherten Peaks. Neben einer (statistisch gesehen) monomolekularen Bedeckung des Adsorbens durch Adsorptive kommt es in diesem Falle zu einer Mehrschichtadsorption, die an Stellen hoher Energiedichte stark ausgeprägt ist. Diese Beeinflussung des Adsorptions-Desorptions-Prozesses in der Trennsäule macht es unmöglich, die Gesetzmäßigkeiten der Analytik unmittelbar anzuwenden.

Der Maßstab für die Güte einer präparativen Trennung ist die Reinheit der Endprodukte bei einem geforderten Durchsatz. Man

kann zunächst optimale Bedingungen für den analytischen Betrieb bestimmen (T_{opt} , u_{opt}), die anschließend auf den präparativen Betrieb übertragen werden.

Hierbei ist es durchaus möglich, daß die Bestimmung der optimalen analytischen Betriebsbedingungen für ein bestimmtes Adsorbens sehr günstige Zahlenwerte für die Retention r und die Auflösung R ergibt, eine Überladung der Säule als Voraussetzung zur notwendigen Durchsatzsteigerung aber nicht möglich ist. In diesem Falle wird wohl aufgrund eines nicht so stark ausgeprägten Kräftefeldes des Adsorbens eine Mehrschichtadsorption nicht möglich sein.

Dimension der Trennsäule sowie Beschaffenheit der stationären bzw. mobilen Phase sind Anlagenparameter. Zu dosierende Gasgemischmenge, Strömungsgeschwindigkeit und Trennsäulentemperatur sowie der Umschaltzeitpunkt für das Ventil am Säulenausgang sind dagegen Betriebsparameter, die gemäß den entsprechenden Erfordernissen in Grenzen variiert werden können.

4.3.2. Versuche zur Eignung einer Säule für die präparative Gaschromatographie

Da es eine Vielzahl von Säulenmaterialien und Trägergasen gibt, die sich zur Trennung von Gasgemischen eignen, ist in Versuchen die für die Kryptonabtrennung von Luft am besten geeignete Paarung Säulenmaterial-Trägergas zu ermitteln.

Nachdem die günstigsten Werte für die Trägergasgeschwindigkeit u und die Säulentemperatur T , wie in Kap. 4.2.3. beschrieben, ermittelt worden sind, wurde die Fähigkeit einer bestimmten Paarung Säulenmaterial-Trägergas untersucht, eine möglichst große Menge Krypton mit definiertem Mindestreinheitsgrad innerhalb eines Trennzyklus abzutrennen.

Für die Trennung zu präparativem Zwecke wurde zunächst als Trägergasgeschwindigkeit $u_{\text{präp}}$ der doppelte Wert von u_{opt} festgesetzt. Diese Erhöhung des Durchflusses um den Faktor 2 führt zwar zu einer leicht abfallenden Trennleistung, aber dafür auch zu einer deutlich verkürzten Trennzyklusdauer. Denn wie aus Abb. 11 ersichtlich, ergibt sich bei Erhöhung der

Trägergasgeschwindigkeit ein Ansteigen der Trennstufenhöhe H . Wegen des im Gaschromatographen eingebauten Strömungsreglers war eine weitere Erhöhung über den Faktor 2 hinaus in diesen Experimenten nicht möglich. In einer Versuchsreihe wurde die dosierte Gasgemischmenge solange gesteigert, bis keine eindeutige Trennung des Krypton von der Luft mehr erfolgte. Als relatives Maß für eine Trennung galt das Zurückpendeln des Schreibers bis zur Basislinie vor Beginn des Kryptonpeaks.

Die Versuchsreihen wurden sowohl bei optimaler analytischer Säulentemperatur, als auch bei einer geringfügig höheren Temperatur gefahren, um festzustellen, ob eine Temperaturerhöhung nicht doch die präparative Trennkapazität einer Säule steigert.

Da die Peakform aufgrund der gesteigerten Gasgemischmenge von einer Gauß-Verteilung stark abwich, war eine Auswertung der Chromatogramme analog den Gesetzmäßigkeiten des Analytikbetriebs nicht möglich. Zum Vergleich der Fähigkeit der einzelnen Paarungen Krypton von Luft abzutrennen, wurden aus den Meßschrieben die folgenden Werte herangezogen:

dosierte Gasgemischmenge pro Trennzyklus, Zyklusdauer, Elutionszeit für die Gemischkomponente Krypton, Anreicherung von Krypton im Krypton-Trägergasgemisch, effektiver Gasgemischdurchsatz pro Zeiteinheit.

Abb. 12 gibt das gesamte mit Hilfe des Gaschromatographen durchgeführte Versuchsprogramm in Form eines Fließbildes wieder.

4.4. Dosiersysteme

Bevor die Versuchsergebnisse diskutiert werden, muß noch kurz auf die Dosierung des Gasgemisches eingegangen werden. Der verwendete Gaschromatograph der Marke Hewlet Packard 5830 A ist mit einem rechnergesteuerten Gasdosierventil ausgerüstet, das mit verschiedenen großen Dosierschleifen arbeitet.

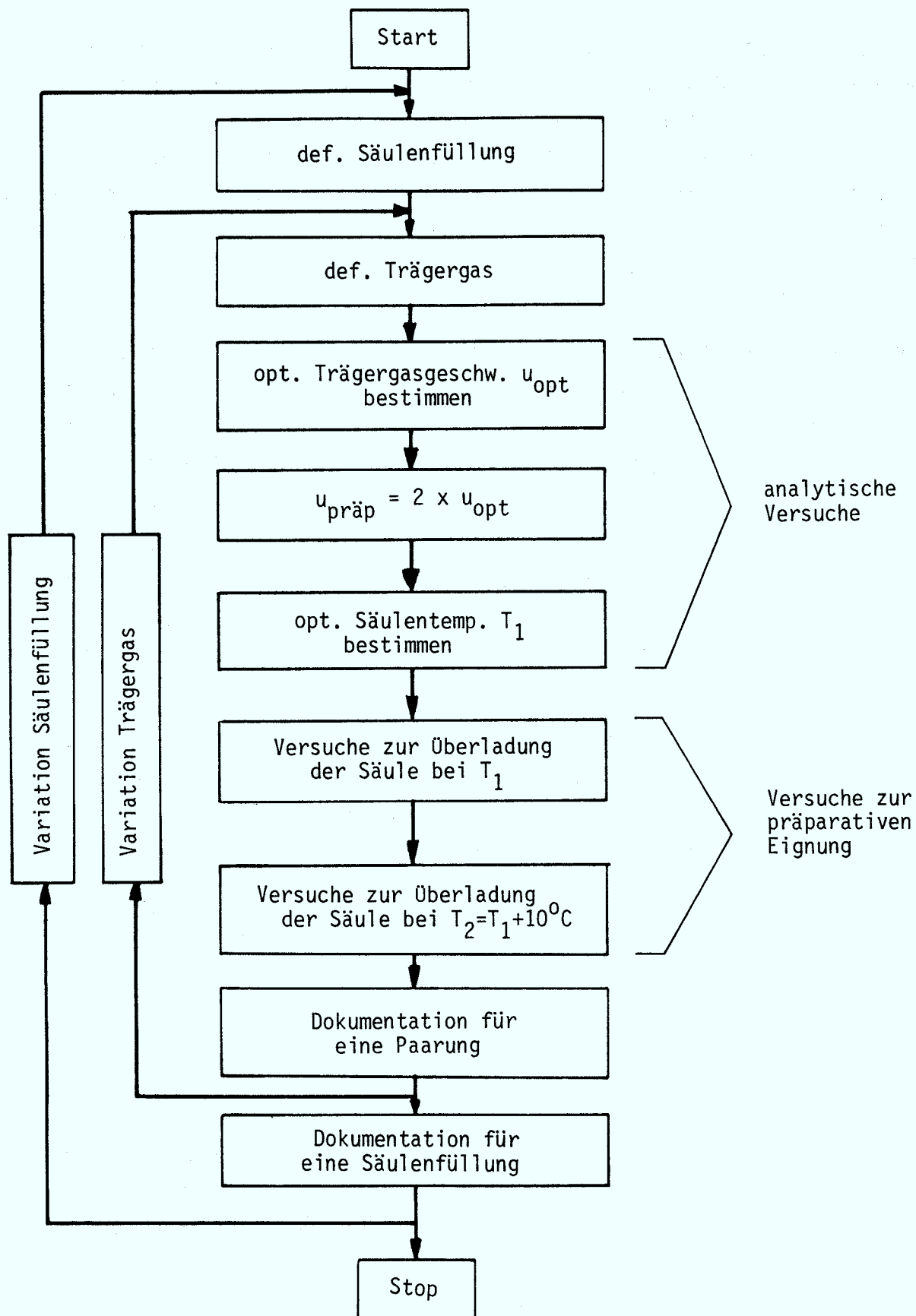


Abb. 12: Das mit Hilfe des Gaschromatographen durchgeführte Versuchsprogramm in Form eines Fließbildes

Da die Dosierung größerer Mengen des Gasgemisches durch Spülung der Dosierschleifen unter Umständen mehrere Minuten dauerte, wurde ein Dosiersystem installiert, das das Gasgemisch innerhalb weniger Sekunden mittels Überdruck auf die Säule gab. Abb. 13 zeigt das Funktionsprinzip beider Dosiersysteme.

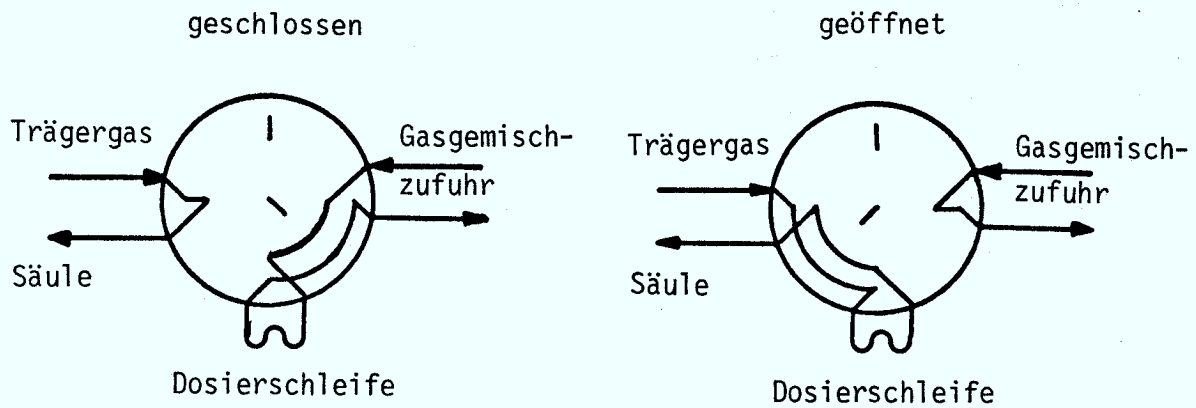
Der Vergleich zweier Chromatogramme in Abb. 14 und 15 bei denen die beiden Dosiertechniken Anwendung fanden, zeigt, daß die Dosierung durch Druckanwendung einen höheren Gasgemischdurchsatz erlaubt, da die Trennzyklusdauer verringert wird. Gleichzeitig ist eine größere Trennschärfe, die sich in einer günstigeren Form des Kryptonpeaks ausdrückt, mittels der Druckdosierung realisierbar. Es ergeben sich aus den beiden Chromatogrammen folgende Werte, die in Tab. 5 wiedergegeben sind.

	Spüldosierung	Druckdosierung
ges. Zykluszeit W_e	8,5 min	6,6 min
eff. Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$	2,9 ml/min	3,8 ml/min

Tab. 5: Aus den Chromatogrammen ermittelte Zahlenwerte bei unterschiedlicher Dosierung

Spüldosierung

Dosierventil (im GC eingebaut)



Druckdosierung

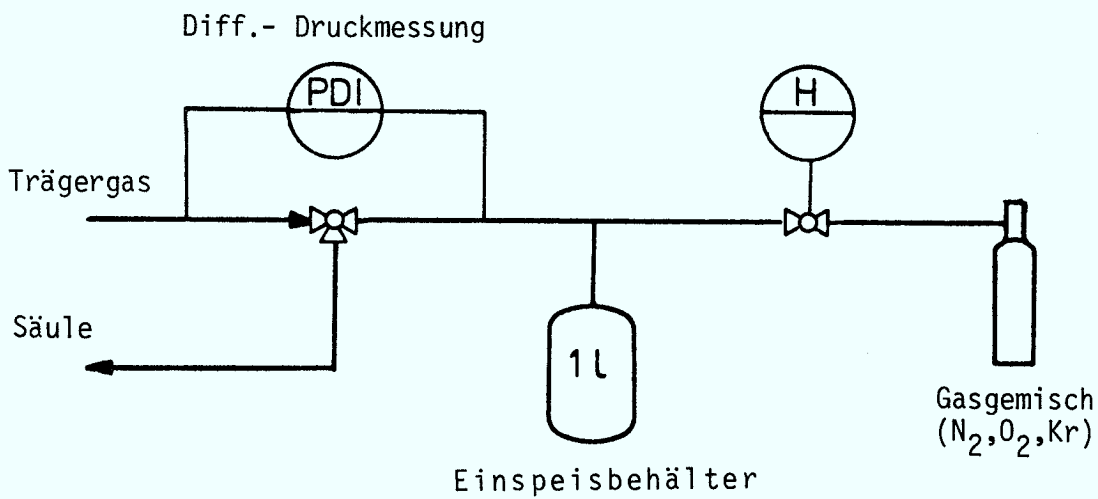


Abb. 13: Funktionsprinzip der Dosiersysteme

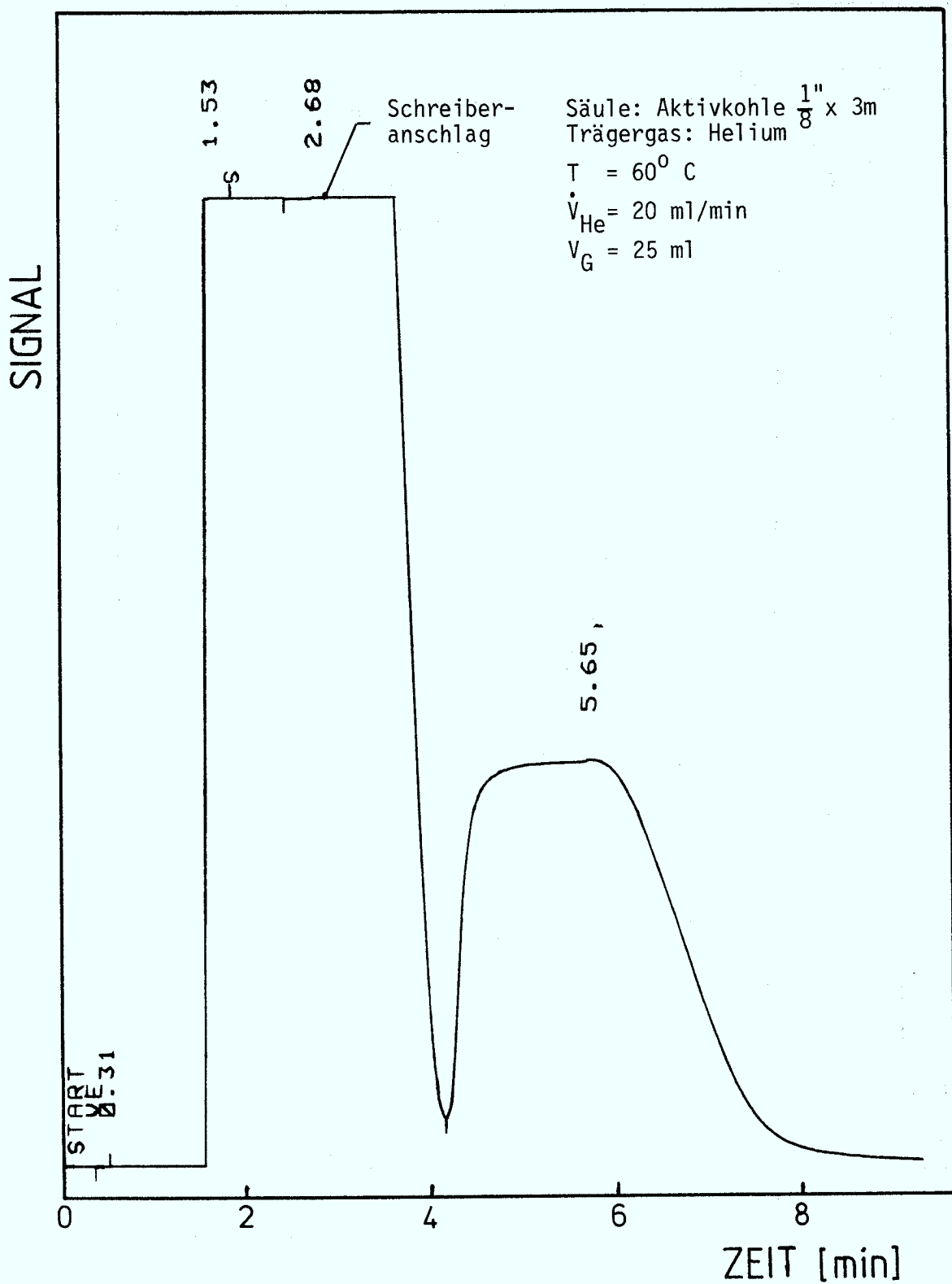


Abb. 14: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft:
Dosierung des Gasgemisches durch Spülung

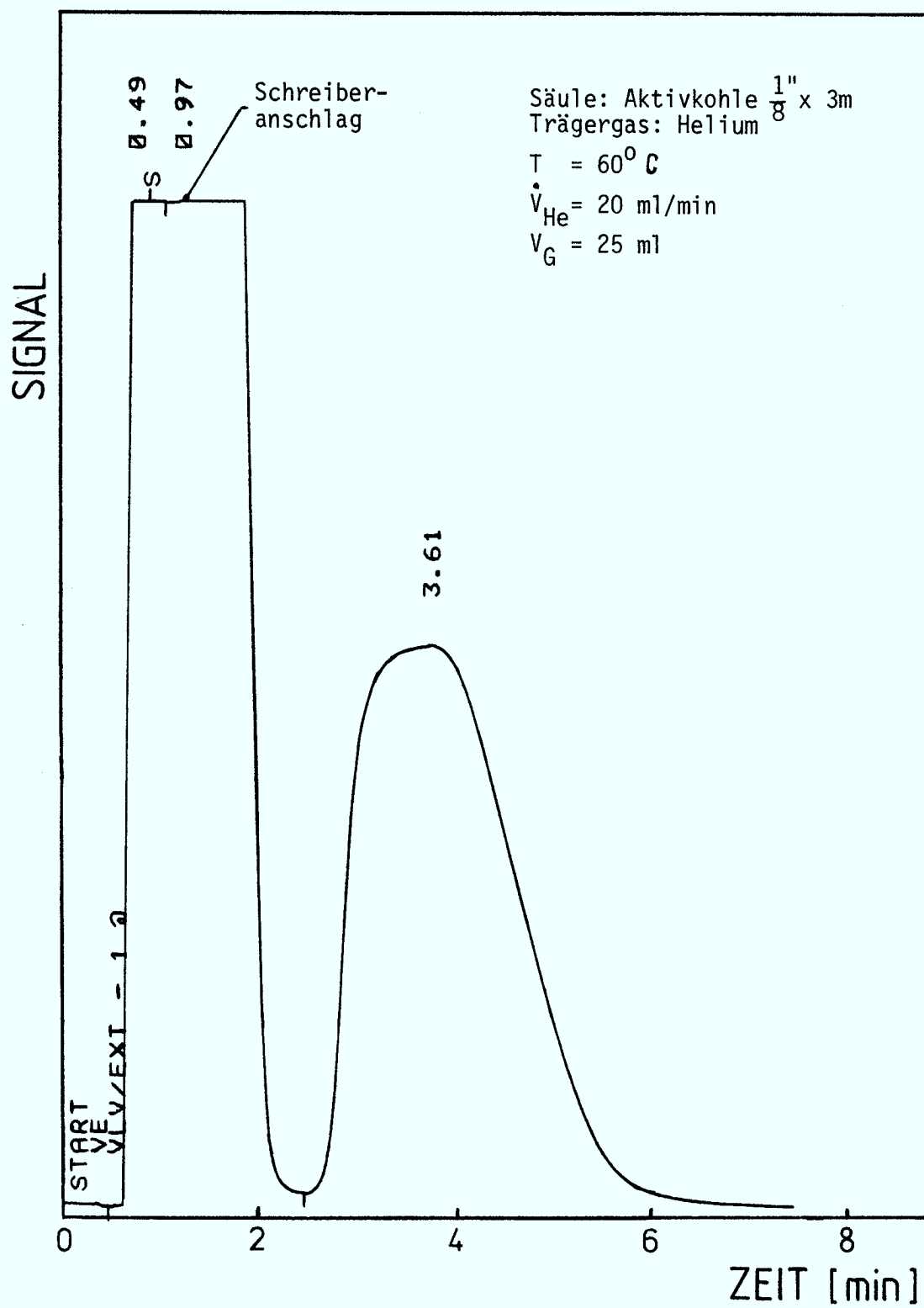


Abb. 15: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft:
Dosierung des Gasgemisches durch Druckanwendung

4.5. Versuchsdurchführung und Auswertung der Meßergebnisse

Die Versuche wurden mit einem Gaschromatographen des Modells HP 5830 A durchgeführt, der mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgerüstet war. Die Säulen hatten jeweils einen Innendurchmesser von 4 mm und eine Länge von 3 m. Sie waren mit Adsorbentien gefüllt, die sich für Trennungen von Gasgemischen besonders eignen:

Molekularsieb 5A	IKG-Zeolon (H-Mordenite)
Molekularsieb 13X	Chromosorb 102
Aktivkohle (WGA)	Porapak N
Aktivkohle Merck)	Silicagel
Durapak on n-Octane/PorasilC	Aluminiumoxid

Als Trägergase kamen Helium, Neon und Kohlendioxid zur Anwendung.

Die Untersuchung der 30 verschiedenen Kombinationen Säulenmaterial-Trägergas zeigte, daß nicht jede Paarung in der Lage war, dieses spezielle Gasgemisch, das zu 89% aus Luft und zu 11% aus Krypton bestand, zu trennen. So ergab sich z.B. für die Adsorbentien Durapak und Molekularsieb 5A keine Abtrennung des Kryptions von der Luft im Temperaturbereich zwischen 30⁰ und 90⁰ C.

Die Säulenmaterialien Molekularsieb 13X und Aluminiumoxid ermöglichten zwar in einigen Versuchen eine schwache Trennung des Gasgemisches, die aufgezeichneten Peaks waren jedoch stark überlappt, so daß eine Anwendung für dieses Trennproblem ausschied.

Das Adsorbens IKG-Zeolon (H-Mordenite) zeigte in den Versuchen zur Bestimmung der analytischen Betriebsbedingungen eine gute Trennfähigkeit des Krypton-Luft-Gemisches. Bei einer Steigerung der dosierten Gasgemischmenge von 2 ml auf 10 ml trat jedoch eine so starke Verbreiterung mit gleichzeitiger Überlappung des Luft- und Kryptonpeaks auf, daß eine ausreichende Trennung der Gemischkomponenten nicht mehr gegeben war.

Abb. 16 und 17 zeigen die Chromatogramme der entsprechenden Trennungen. Wie ein Vergleich der Abbildungen zeigt, ist bei Dosierung einer Gasgemischmenge von 10 ml die Trennung nicht

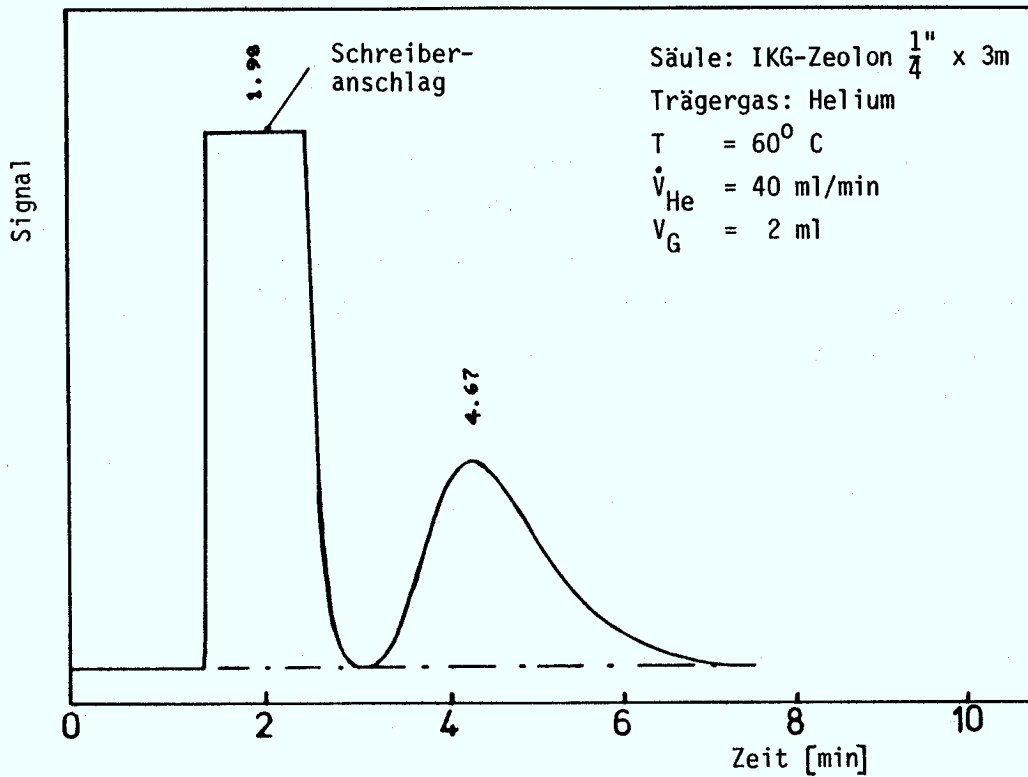


Abb. 16: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft ($V_G = 2 \text{ ml}$)

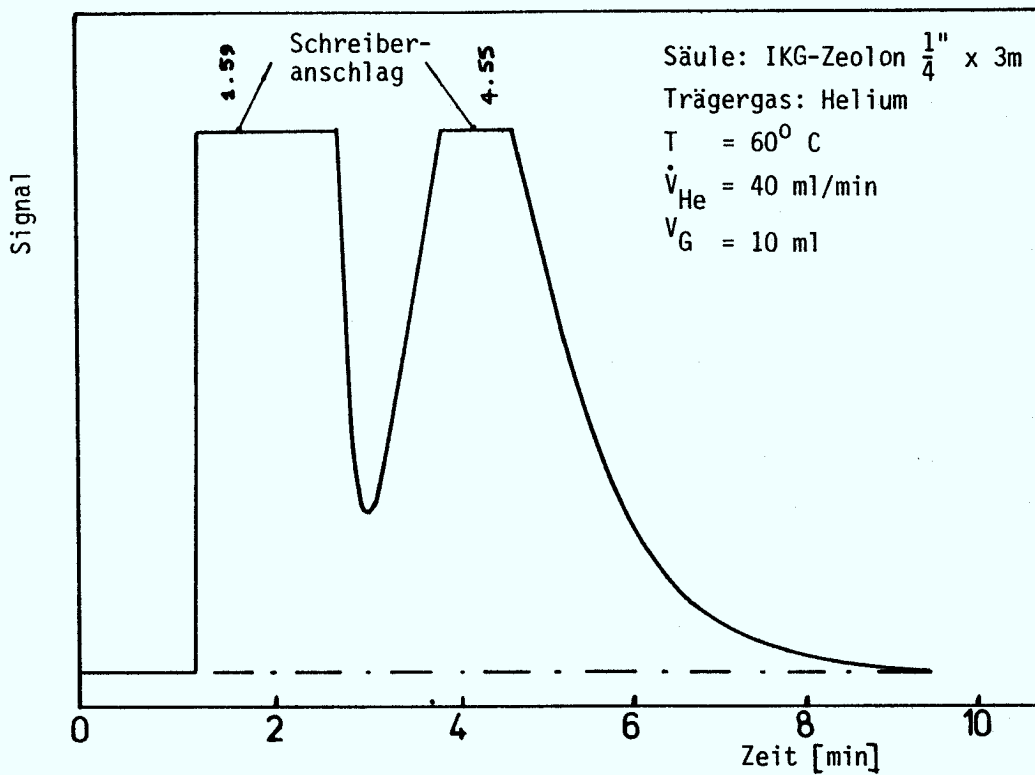


Abb. 17: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft ($V_G = 10 \text{ ml}$)

mehr vollständig (s. zum Vergleich die Abb. 18 bzw. 20 für das Adsorbens Aktivkohle).

Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, da PENCE von der adsorptiven Trennung größerer Krypton-Luft-Gemischmengen unter Einsatz von H-Mordeniten als Adsorbens berichtet, die er allerdings auf eine nicht näher erläuterte Art und Weise vorher behandelt hatte /22/.

Da das Adsorbens Aktivkohle unter den gegebenen Bedingungen den höchsten Gasgemischdurchsatz erlaubte, wurde, um die Ergebnisse vergleichen zu können, eine Trennsäule mit Aktivkohle der Firma Merck (Art. Nr. 9426) selbst gefüllt. Die Untersuchung dieser selbstgefüllten Aktivkohlesäule erstreckte sich allerdings nur auf eine Säulentemperatur von 30° C unter ausschließlicher Verwendung des Trägergases Heliums. Weitere Versuche schienen wenig ergiebig, denn sowohl eine leichte Temperaturerhöhung über die analytisch optimale Säulentemperatur hinaus, als auch die Verwendung des Edelgases Neon als Trägergas erwiesen sich bei allen untersuchten Adsorbentien als unzweckmäßig für diese Trennaufgabe.

Weiterhin zeigte sich, daß CO₂ in allen Fällen, wie erwartet, eine gegenüber dem Krypton viel größere Retentionszeit hatte und somit als Trägergas ungeeignet war.

In der folgenden Übersicht der Versuchsergebnisse sind nur die Kombinationen von Säulenmaterial und Trägergas wiedergegeben, die eine Trennung auch größerer Gasgemischmengen als im Analytikbetrieb üblich zuließen.

Es wurden folgende Größen aus den Meßschrieben ermittelt. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tab. 6 wiedergegeben:

T	(°C)	Trennsäulentemperatur
V _{Gmax}	(ml)	die unter den gegebenen Bedingungen maximal dosierbare Gasgemischmenge, die noch vollständig getrennt wird.
$\frac{V_{Kr}}{V_{Kr} + V_{TKr}}$	(%)	Anteil des (von der Luft abgetrennten) Kryptons im Trägergas am Säulenausgang.

Paarung: Säulenmaterial/ Trägergasart	T [°C]	$V_{G_{max}}$ [ml]	$\frac{V_{Kr}}{V_{Kr}+V_{TKr}}$ [%]	$\frac{V_{G_{max}}}{W_e}$ [ml/min]	$\frac{V_T}{V_G}$
Aktivkohle (Merck)/ Helium	30°	250	4,1	17,6	2,8
Aktivkohle (WGA)/ Helium Aktivkohle (WGA)/ Neon	30°	250	4,1	11,4	3,5
	40°	170	3,8	10,3	3,8
	30°	260	4,4	8,0	3,1
	40°	190	4,6	8,0	3,1
Porapak N/ Helium Porapak N/ Neon	30°	25	3,6	8,1	8,0
	40°	20	3,2	7,7	8,4
	30°	25	3,7	5,8	7,8
	40°	20	3,0	5,0	9,0
Silicagel/ Helium Silicagel/ Neon	30°	25	2,4	3,3	10,5
	40°	10	1,4	1,8	19,2
	30°	25	2,7	1,5	8,8
	40°	10	1,8	0,8	15,7
Chromosorb/ Helium Chromosorb/ Neon	30°	10	3,2	2,6	11,3
	40°	10	3,5	2,9	10,4
	30°	10	3,3	2,2	11,6
	40°	10	3,3	2,3	10,8

Tab. 6: Ergebnisse der Versuche mit Hilfe des Gaschromatographen

$\dot{V}_G = \frac{V_{Gmax}}{W_e} \quad \left(\frac{ml}{min} \right)$ effektiver Gasgemischdurchsatz,
berechnet aus der maximal dosierten
Gasgemischmenge V_{Gmax} bei vollständiger
Trennung und der Trennzyklusdauer W_e .

$$\frac{\dot{V}_T}{\dot{V}_G}$$

Verhältnis zwischen dem Volumenstrom
des kontinuierlich einzugebenden
Trärgases und dem mittleren Volumen-
strom des chargenweise zu dosierenden
Gasgemisches.

In den Abb. 18 - 21 sind 4 Chromatogramme aus einer Versuchsreihe zur Bestimmung der Eignung der Säule für die präparative Gaschromatographie exemplarisch wiedergegeben. Durch den Vergleich der verschiedenen Chromatogramme untereinander wird die maximal dosierbare Gasgemischmenge, die noch vollständig getrennt wird, bestimmt.

In Abb. 18 ist zu erkennen, daß bei einer Dosierung von 110 ml zwischen dem Austritt der Luft und des Kryptons (jeweils vermischt mit Trärgas) einige Minuten verstreichen. Die maximal dosierbare Gasgemischmenge V_{Gmax} wurde unter den hier gegebenen Versuchsbedingungen zu 250 ml bestimmt. Das entsprechende Chromatogramm des Versuchs ist in Abb. 20 wiedergegeben.

Ein Vergleich der Abb. 20 und 21 zeigt, daß bei Dosierung von 270 ml Gasgemisch keine vollständige Trennung mehr vorliegt. Das Schreibersignal pendelt vor Aufzeichnen des Kryptonpeaks nicht mehr bis zur Basislinie zurück. Auch der Abstand zwischen den beiden Flanken des Luft- und Kryptonpeaks ist deutlich geringer als in Abb. 20.

Für die Kryptonabtrennung aus dem vorgereinigten Auflöserabgas muß mit einer Kryptonkonzentration von ca. 1% in Luft gerechnet werden. Die dagegen hohe Konzentration von 11% Krypton bei den Versuchen mit Hilfe des Gaschromatographen wurde nur gewählt,

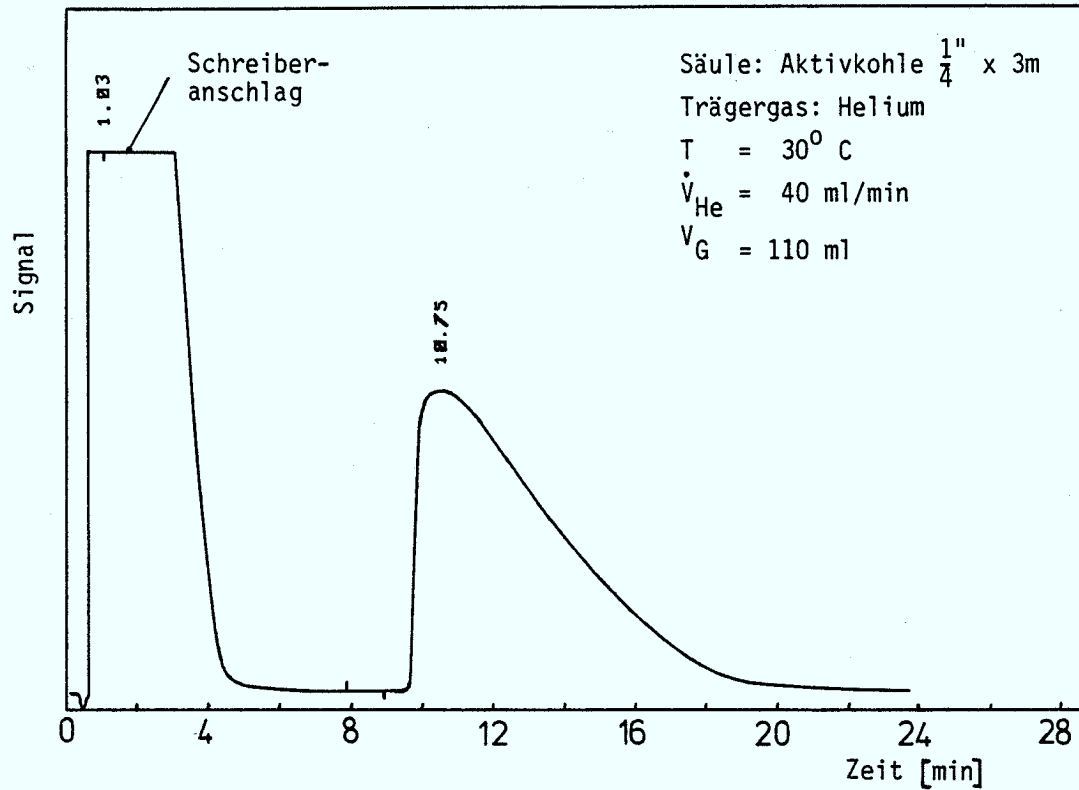


Abb. 18: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft mit einer dosierten Gasgemischmenge von 110 ml. ($V_G < V_{G\text{max}}$)

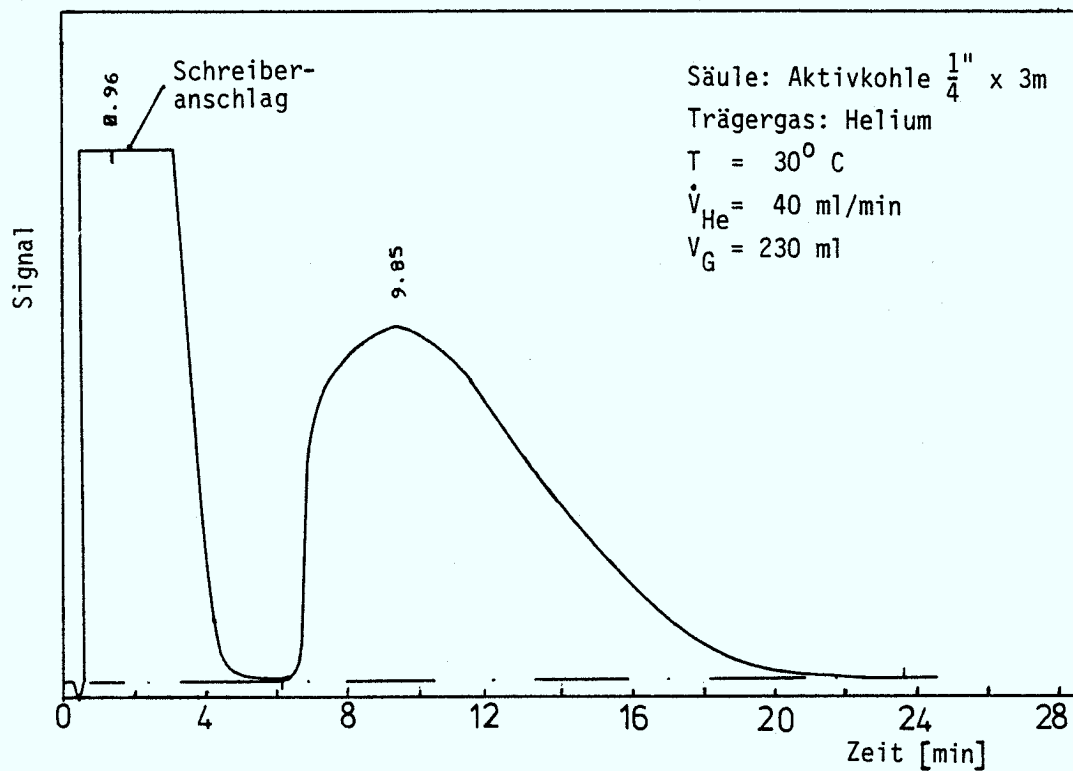


Abb. 19: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft mit einer dosierten Gasgemischmenge von 230 ml. ($V_G < V_{G\text{max}}$)

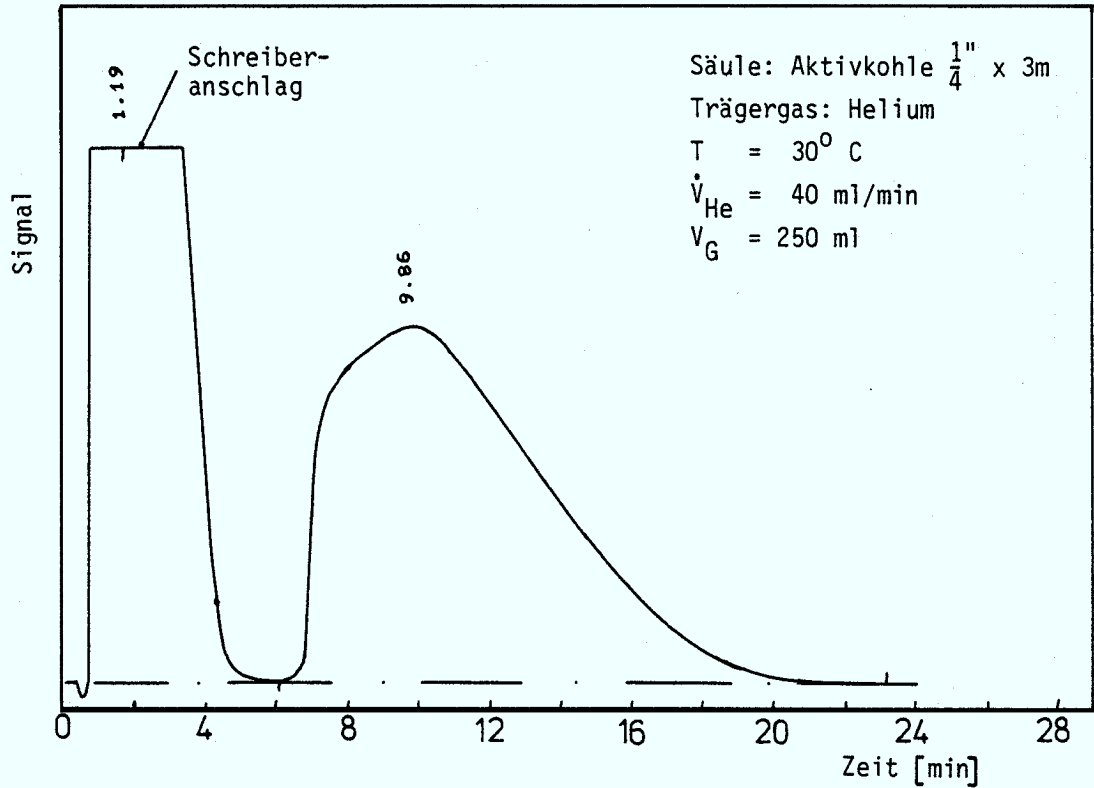


Abb. 20: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft mit einer dosierten Gasgemischmenge von 250 ml. ($V_G = V_{G\text{max}}$)

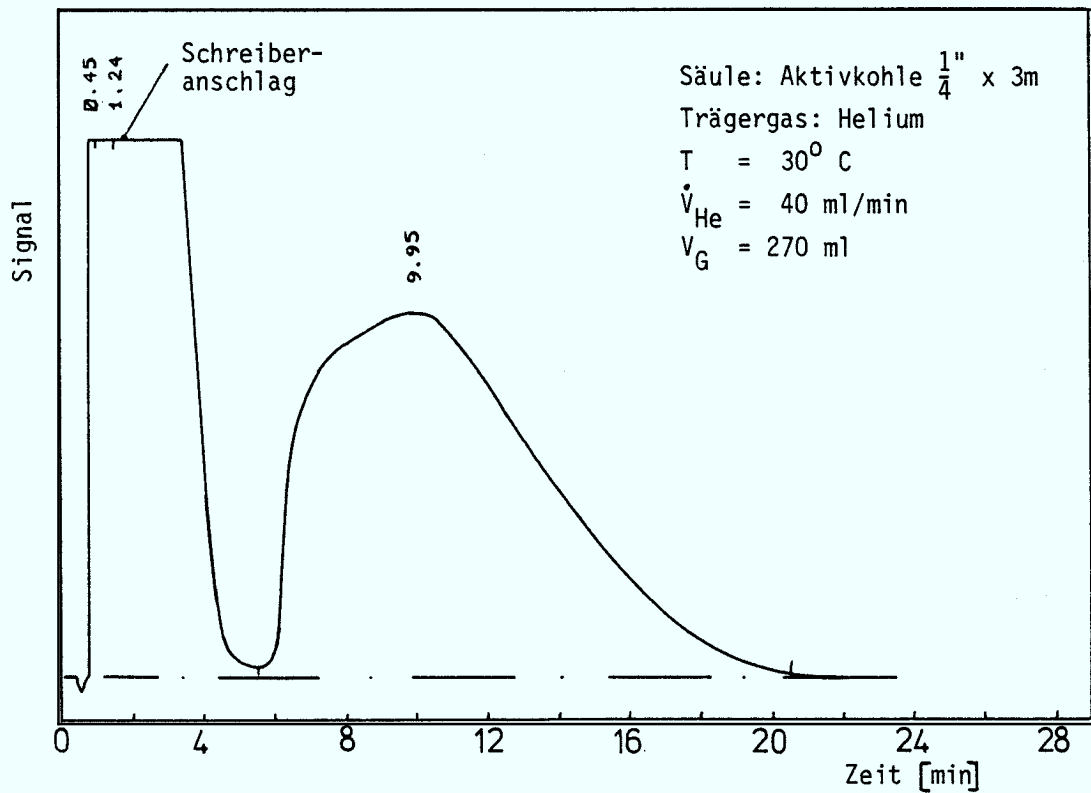


Abb. 21: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft mit einer dosierten Gasgemischmenge von 270 ml. ($V_G > V_{G\text{max}}$)

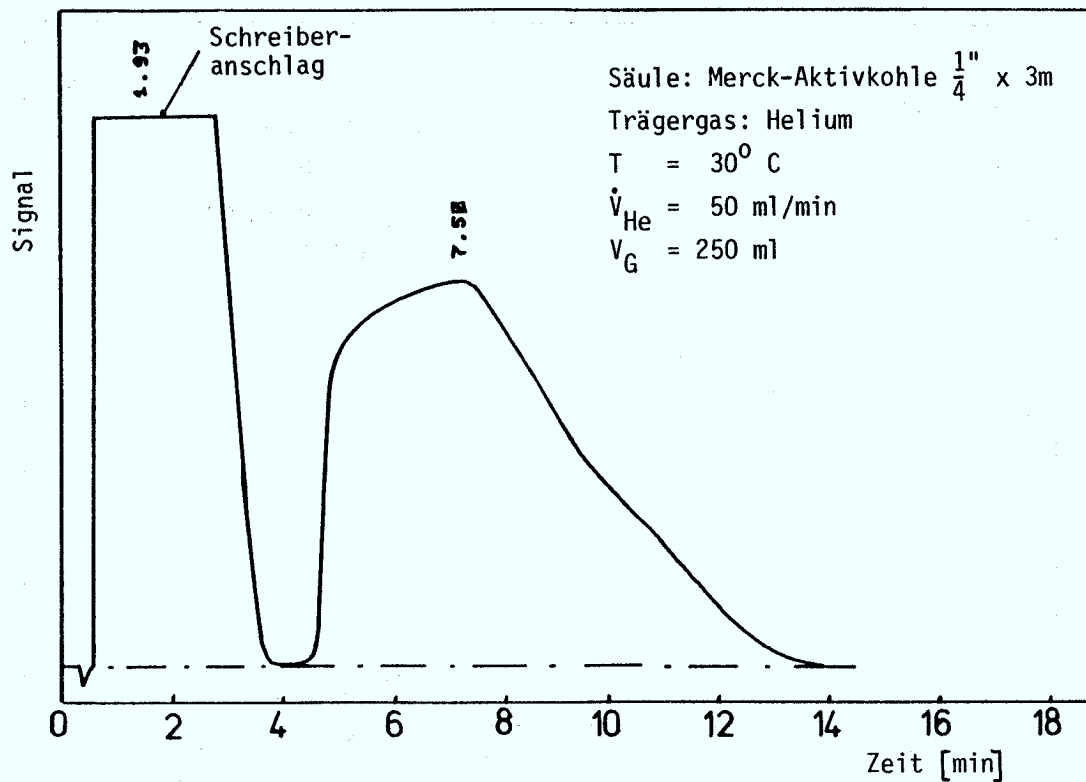


Abb. 22: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft
(Kryptongehalt von 11% in Luft)

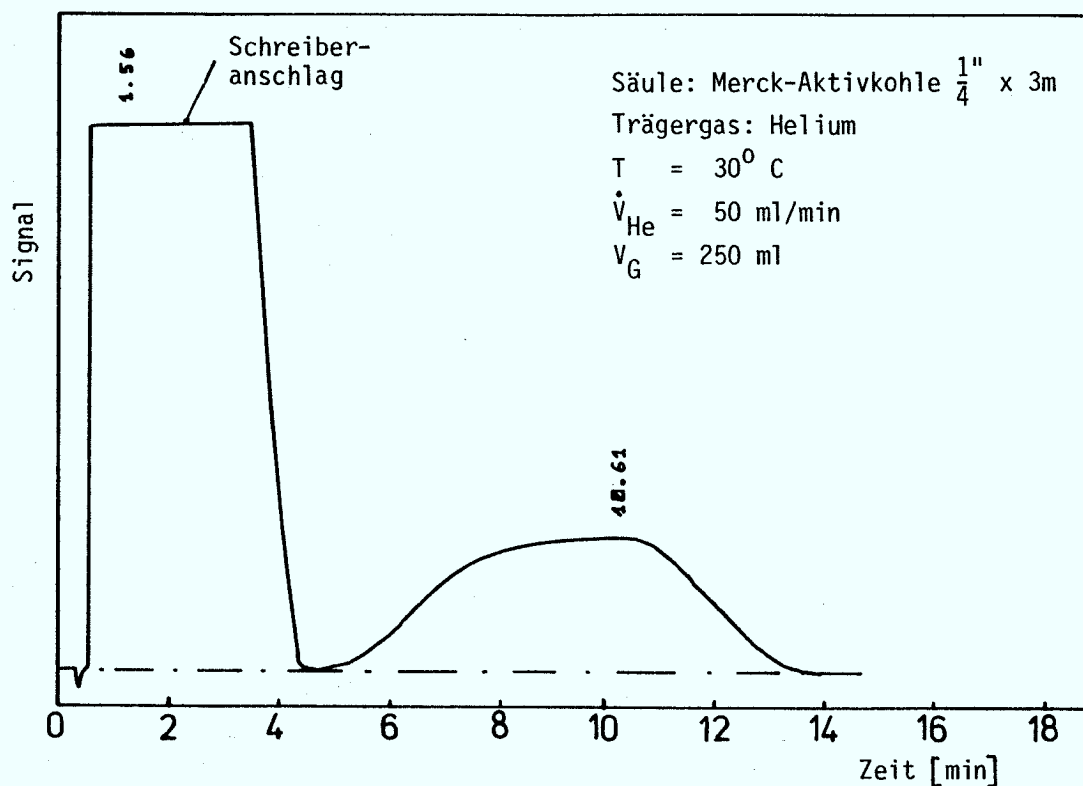


Abb. 23: Chromatogramm einer Kryptonabtrennung von Luft
(Kryptongehalt von 1,9% in Luft)

um für die Auswertung der Chromatogramme einen sich von den anderen Peaks gut abzeichnenden Kryptonpeak zu erhalten.

Um sicherzugehen, daß auch ein geringerer Kryptongehalt die Trenneigenschaften der Säule nicht negativ beeinflußt, wurde in Versuchen die pro Trennzyklus maximal dosierbare Gasgemischmenge, deren Kryptonkonzentration in Luft diesmal 1,9% betrug, bestimmt.

Die Auswertung der Chromatogramme, die in den Abb. 22 und 23 dargestellt sind, ergab, daß die maximal dosierbare Gasgemischmenge V_{Gmax} und der effektive Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ durch einen von 11% auf 1,9% veränderten Kryptongehalt in Luft nicht beeinflußt wird. Die Trennkapazität des Adsorbens Aktivkohle für eine bestimmte Gasgemischmenge scheint demnach eher vom Luftpeak begrenzt zu werden. Dieser Gedanke wird in Kap. 5.4.6. nochmals aufgegriffen.

5. Laboranlage für eine präparative Kryptonabtrennung von Luft

Die Untersuchung verschiedener Adsorbentien auf ihre Eignung zur präparativen Edelgasabtrennung von Luft ergab, daß das Adsorbens Aktivkohle in Verbindung mit dem Trägergas Helium den höchsten Gasgemischdurchsatz bei einer geforderten Mindestreinheit ermöglicht. Die Trennung geschieht ohne Anwendung von Temperatur- bzw. Druckwechselverfahren. Lediglich zur Gasgemischdosierung wurde ein Überdruck im Dosierbehälter von 1 - 2 bar gegenüber dem drucklosen Säulenende benötigt, um die großen Gasgemischmengen, die bis zum Zehnfachen des Säulenvolumens betrugen, innerhalb weniger Sekunden dosieren zu können.

Die Möglichkeit mit einem Gaschromatographen, der für die Anwendung in der Analytik konstruiert ist, Lösungsmöglichkeiten für präparative Trennaufgaben untersuchen zu können, sind schnell erschöpft. Auf der einen Seite liefert das aufgezeichnete Meßsignal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors keine Aussage über die wirkliche Konzentration der Gemischkomponenten

im Gasstrom, der die Säule verläßt. Es wird vielmehr nur die Änderung der Konzentration der Gemischkomponenten untereinander als Abweichung des Meßsignals von der Basislinie aufgezeichnet.

Auf der anderen Seite ist der Einbau einer größeren Säule im GC-Ofen und eine deutliche Steigerung des Trägergasdurchflusses nicht möglich. Für die weiterführenden Untersuchungen, ob die präparative Kryptonabtrennung aus dem vorgereinigten Auflöserabgas mit dem Adsorbens Aktivkohle auch noch bei dem geforderten Durchsatz möglich ist, mußte deshalb eine spezielle Laboranlage gebaut werden.

5.1. Beschreibung der Laboranlage

Für die Konstruktion der Laboranlage zur Kryptonabtrennung aus Luft mittels der präparativen Gaschromatographie müssen folgende Aspekte beachtet werden:

1. Die Anlage sollte so einfach wie möglich gehalten werden, ohne automatische Ventile oder Regelkreise.
2. Die gesamte Anlage muß vakuumdicht sein. Nur korrosionsbeständige Werkstoffmaterialien dürfen zum Einsatz gelangen.
3. Toträume innerhalb des Rohrleitungssystems, wie z.B. Zuleitungen zu Druckmeßgeräten oder abrupte Querschnittsänderungen, sind weitgehendst zu vermeiden.
4. Die Dimensionierung des Rohrleitungssystems muß einen Gastransport ohne zusätzlichen Druckaufbau im Leitungssystem gewährleisten.

5.1.1. Fließbild der Laboranlage

Abb. 24 zeigt das Fließbild der Laboranlage zur Kryptonabtrennung von Luft. Die Rohrleitungen bestanden aus Edelstahl.

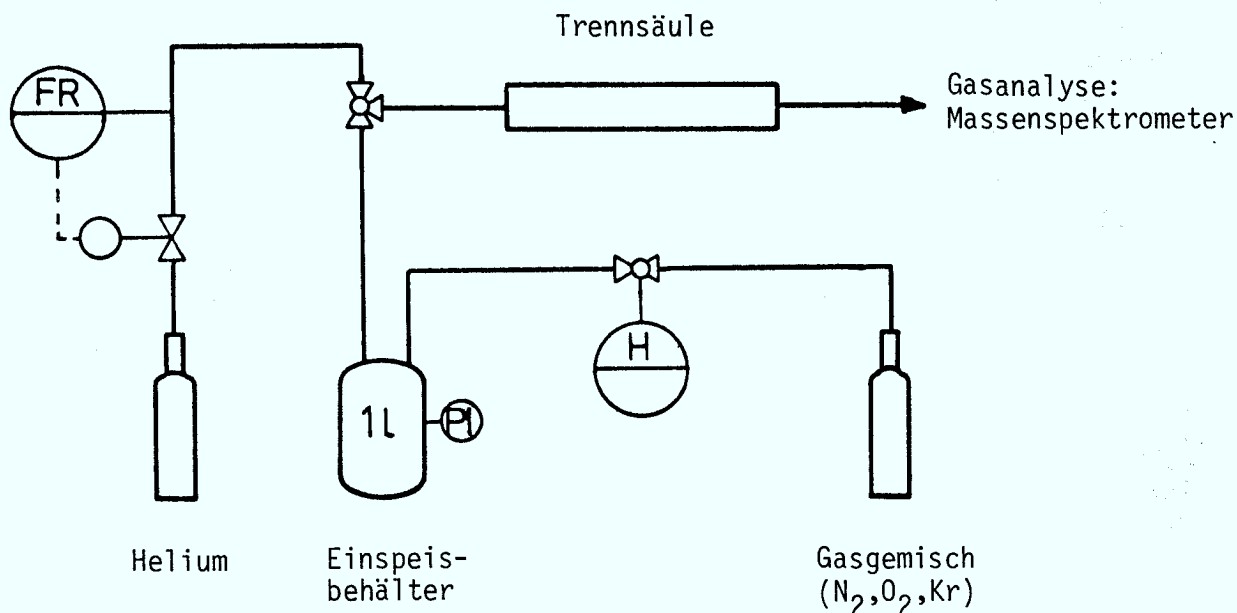


Abb. 24: Fließbild der Laboranlage zur Kryptonabtrennung von Luft

Das Trägergas Helium strömt über ein Druckminderventil und ein Rotameter zur Einstellung des geforderten Heliumdurchflusses zur Trennsäule. Mit Hilfe eines Drei-Wege-Hahns, der zwischen Rotameter und Trennsäule installiert ist, kann der Trägergasstrom unterbrochen werden, um das Krypton-Luft-Gemisch direkt aus einem Gasgemischbehälter in die Säule zu dosieren. Durch den während der Dosierung im Behälter zu beobachtenden Druckabfall läßt sich bei bekanntem Behältervolumen die Menge des dosierten Gasgemisches bestimmen. Der Dosierbehälter wird jeweils vor den einzelnen Versuchen mit der für eine Dosierung notwendigen Gasgemischmenge aus einer Druckgasflasche gefüllt. Abb. 25 zeigt eine Gesamtansicht der Versuchsanlage mit dem Gasanalysesystem Massenspektrometer auf der rechten Seite des Bildes.

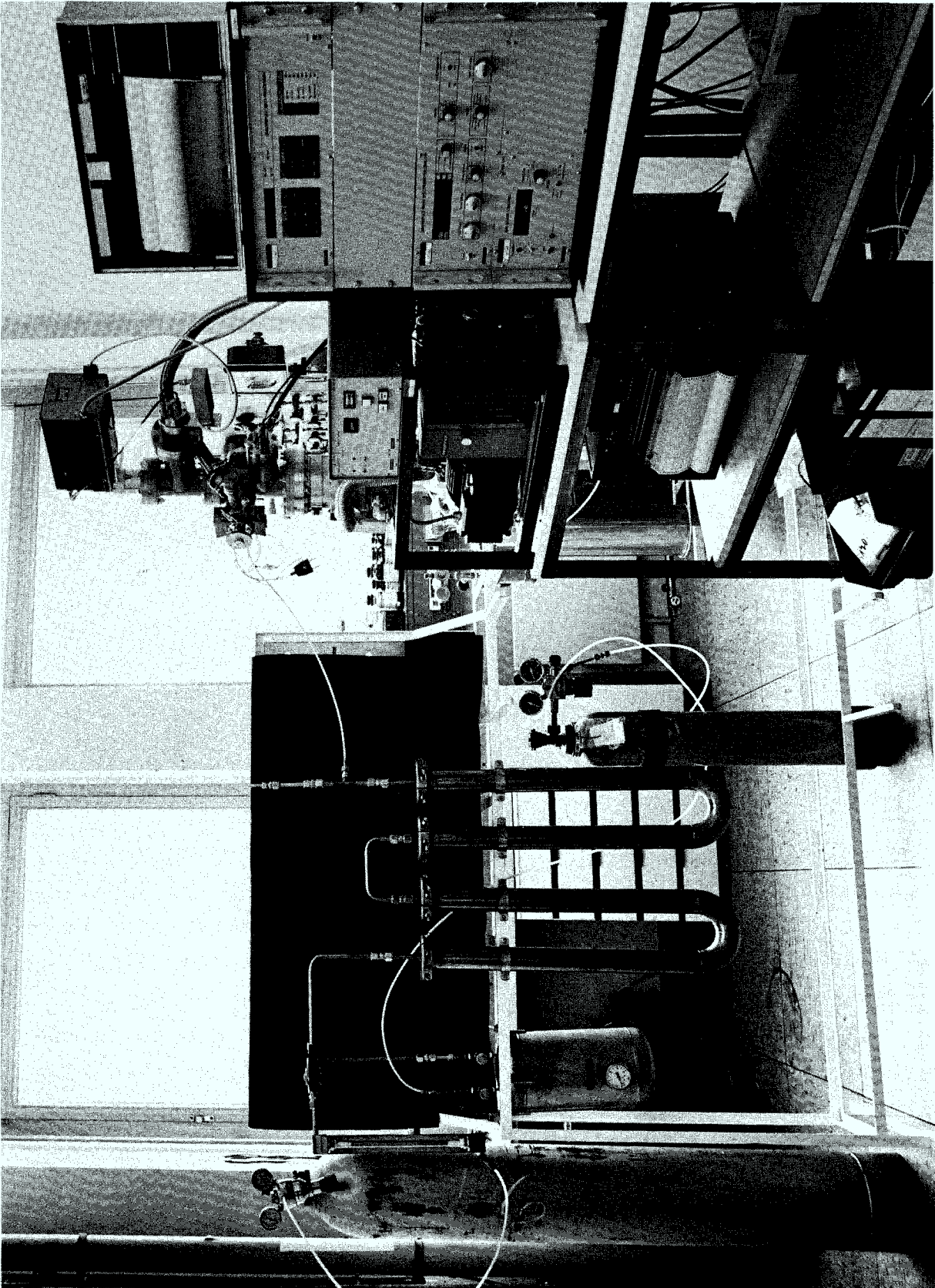


Abb. 25: Gesamtansicht der Versuchsanlage

Die Trennsäulen wurden jeweils mit den verschiedenen zu untersuchenden Aktivkohlesorten gefüllt. Die Säulen waren aus Teilstücken zusammengesetzt, die aus einem 1,5m langen und in der Mitte u-förmig gebogenem Rohr bestanden (s. Abb. 26).

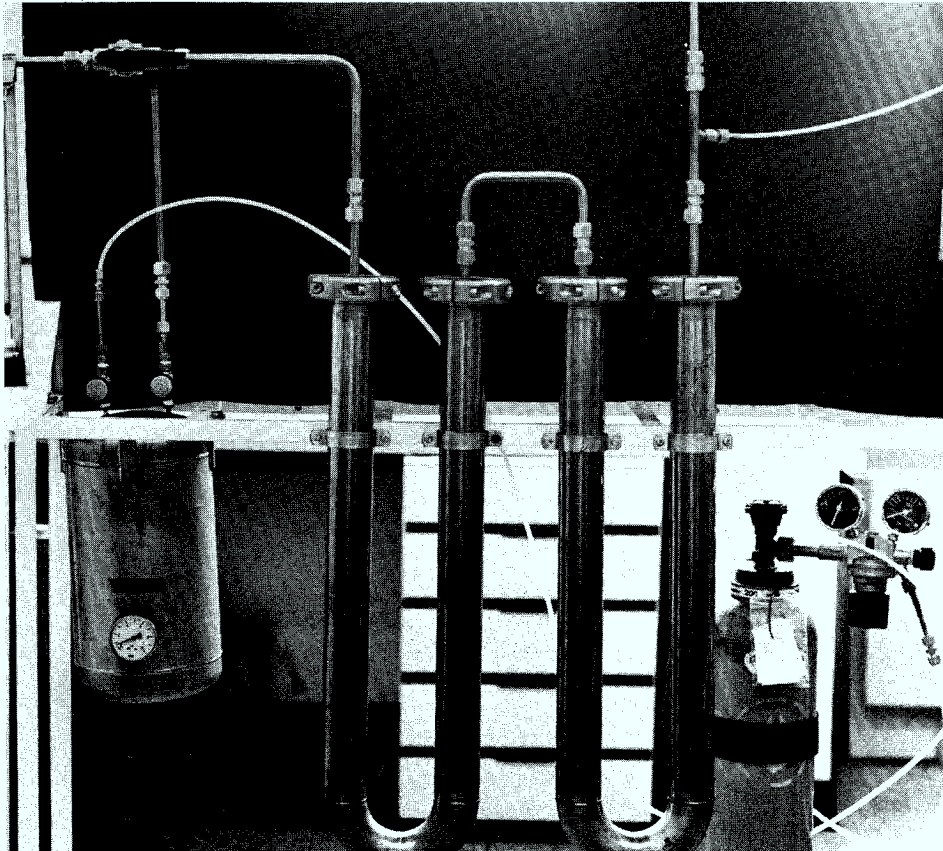


Abb. 26: Trennsäule (Innendurchmesser: 53mm)

So war es möglich für die einzelnen Versuchsreihen sowohl die Säulenlänge als auch den Säulendurchmesser zu variieren. An den Übergangsstellen von Rohrleitungen und einzelnen Säulenabschnitten war jeweils ein kleiner Filter aus Glaswolle eingebaut, um zu verhindern, daß Kohlestaub Ventile oder Gasanalysesystem verschmutzt.

Das Füllen der Säule erfolgte unter Verwendung einer Vibrier-einrichtung, um eine feste, homogene Packung zu erreichen. Der zu füllende Säulenabschnitt wurde dazu in axialer und radialer Richtung in Vibration versetzt, und die Aktivkohle währenddessen langsam eingefüllt.

5.1.2. Massenspektrometer zur Gasanalyse

Zur qualitativen und quantitativen Analyse des die Trennsäule verlassenden Gasstroms wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer QMG 112 der Firma Balzers eingesetzt. Die gesamte Analyseeinrichtung ist in Abb. 27 dargestellt. Die Kapillare und der Hochvakuumteil des Analysators ist auf der linken Seite des Bildes zu erkennen. Das Steuergerät und der Data Processor zur programmierten Steuerung, Datenerfassung und Verarbeitung in Verbindung mit dem Punktschreiber zur Dokumentation der Meßdaten ist auf der rechten Seite des Bildes zu sehen.

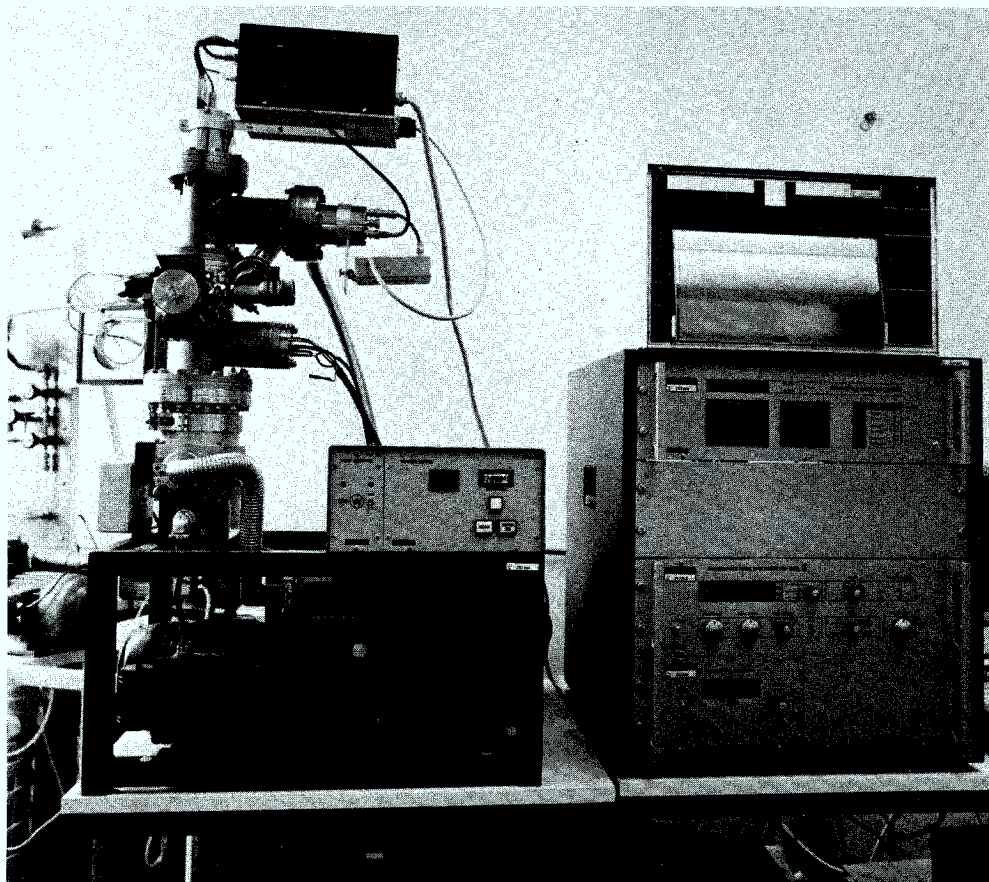


Abb. 27: Gesamtansicht des Massenspektrometers

Die Massenspektrometrie stellt eine Analyse­methode dar, mit deren Hilfe die Partialdrücke der verschiedenen Komponenten eines Gasgemisches gemessen werden können /33/. Das massenspektrometrische Partialdruckmeßgerät ist ein Ionisationsvakuummeter, mit der zusätzlichen Einrichtung, die die beim Ionisierungsprozeß entstandenen Ionenarten zuerst nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis (m/e) trennt, bevor sie nachgewiesen werden.

Durch eine Kapillare wird kontinuierlich aus dem die Säule verlassenden Gasgemisch ein kleiner Gasstrom angesaugt. Durch ein zweistufiges, entmischungsfrei arbeitendes Druckreduziersystem (Gaseinlaßsystem) gelangt das zu analysierende Gasgemisch in den Hochvakuumteil des Analysators. Durch Beschuß der in der Gasphase vorhandenen Atome oder Moleküle mit niederenergetischen Elektronen wird ein kleiner Teil in einen ionisierten Zustand übergeführt und in Richtung des Detektors beschleunigt. Das Quadrupol-Massenfilter trennt dann in einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld die Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis. Der Ionennachweis erfolgt mit einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher SEV, auf den die Ionen auftreffen und ihre Ladung abgeben. Der daraus resultierende Strom wird in ein proportionales Signal übergeführt und in einem Meßschrieb aufgezeichnet.

Das Massenspektrometer QMG 112 kann einen Massenbereich von 1 bis 200 erfassen. Der kleinste nachweisbare Partialdruck wird mit 5×10^{-14} mbar angegeben. Während die Nachweisgrenze bei dieser Anlage für Sauerstoff bei ca. 50 vpm und für Stickstoff bei ca. 200 vpm lag, konnte eine Kryptonkonzentration von < 1 vpm noch sicher nachgewiesen werden. Die höher liegende Nachweisgrenze für Stickstoff bzw. Sauerstoff ist vermutlich auf eine sehr kleine Leckrate im Hochvakuumteil des Analysators und des Druckreduziersystems zurückzuführen, durch die ständig geringste Luftmengen in die Ionenquelle gelangen können.

In Abb. 28 ist der Meßschrieb einer Kryptonabtrennung von Luft mit Hilfe von Aktivkohle und dem Trägergas Helium wiedergegeben. Aufgrund der hohen eingestellten Nachweisempfindlichkeit für die einzelnen Gemischkomponenten Stickstoff, Sauerstoff und Krypton

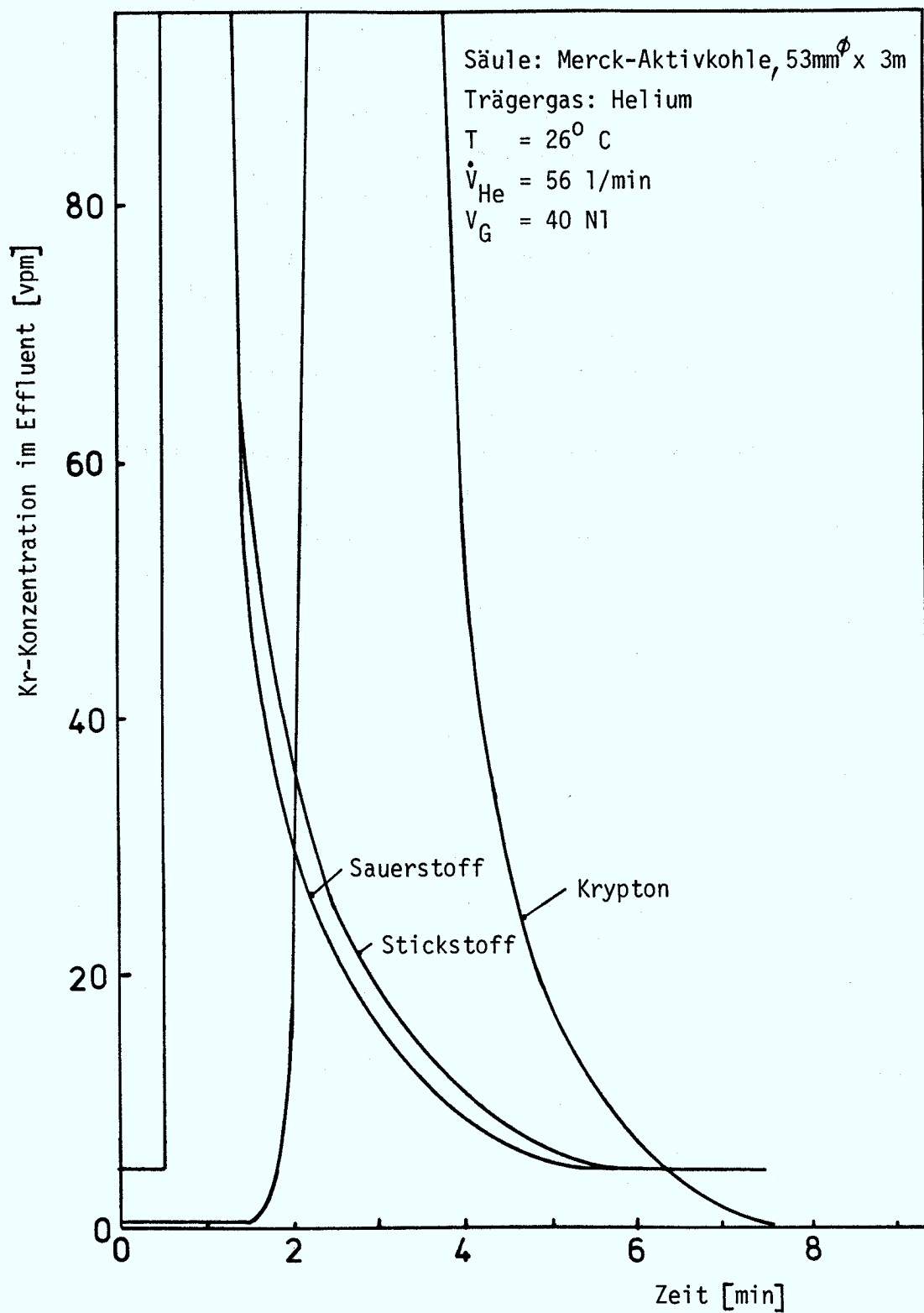


Abb. 28: Meßschrieb eines Massenspektrometers

kann der Luft- und Kryptonpeak im Gegensatz zum GC-Chromatogramm auf dem Meßschrieb nur teilweise abgebildet werden. Die Trennzyklusdauer wird durch den Beginn der Gasgemischdosierung und das Krypton-Peak-Ende definiert. Anhand der aus dem Meßschrieb bestimmten Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff zum Zeitpunkt des Kryptondurchbruchs kann die Verunreinigung des abgetrennten Kryptons durch die Luft berechnet werden.

Wegen der relativ schlechten Nachweisempfindlichkeit für Stickstoff und Sauerstoff wurden bei den Berechnungen der Kryptonreinheit γ_{Kr} (um auf der sicheren Seite zu liegen) hohe Luftanteile in der abgetrennten Kryptonfraktion zugrunde gelegt. Um die tatsächlich vorhandene Kryptonreinheit γ_{Kr} zu bestätigen, wurden Stichversuche mit Hilfe eines Massenspektrometers gemacht, dessen Nachweisempfindlichkeit für Luft ≤ 10 vpm war (s.Kap.6.1.3.).

Die Eichung des Massenspektrometers erfolgte arbeitstäglich mit Eichgasen.

5.2. Aktivkohle

Für die adsorptive Edelgasabtrennung von Luft ist das Adsorbens Aktivkohle am besten geeignet. Die heute im Handel erhältlichen verschiedensten Arten von Aktivkohle werden alle der Gruppe der mikrokristallinen Kohlenstoffe zugeordnet, deren einzelnen Gitterebenen zueinander wahllos verschoben sind und keine Ausrichtung um ihre gemeinsame Senkrechte aufweisen /26/.

Abb. 29 zeigt die Anordnung der Graphitkristallite in parallelen Kohlenstoffschichten. Die beiden Darstellungen zeigen jeweils drei übereinanderliegende Gitterebenen, die zur besseren Übersicht auseinander gezogen dargestellt sind.

In der wahllosen Anordnung von Graphitkristalliten und amorphem Kohlenstoff liegt der Grund für die außergewöhnliche Sekundärstruktur von Aktivkohlen. Zwischen den einzelnen Partikelchen liegen Spalten und Klüfte (Poren) von wenigen bis zu einigen Hundert Å Weite. Durch dieses Hohlraumssystem erfolgt der Stofftransport für alle Vorgänge an der inneren Oberfläche des Kohlenstoffs.

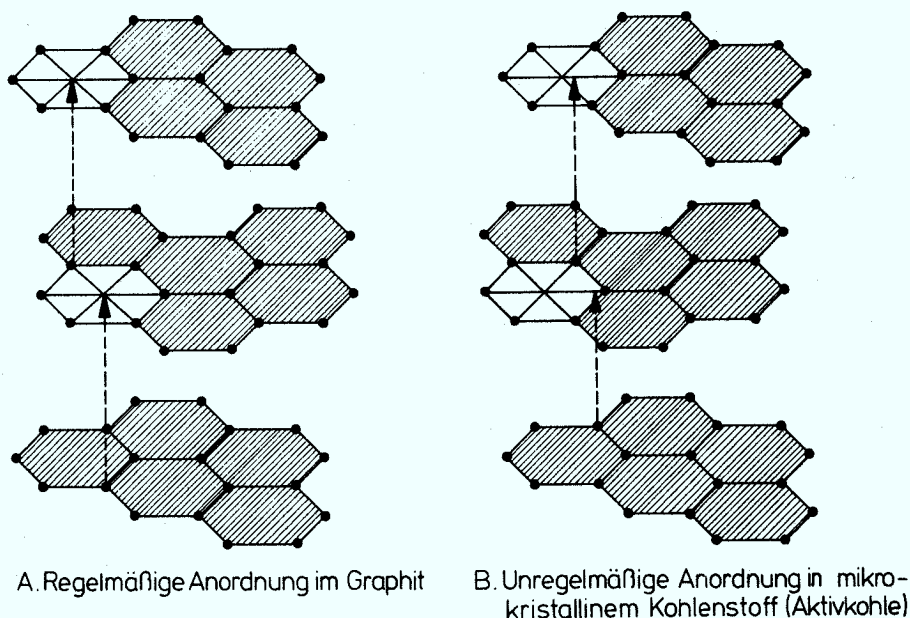


Abb. 29: Anordnung von Graphitschichten

Für die Herstellung von Aktivkohlen lassen sich eine Vielzahl kohlenstoffhaltiger Rohstoffe verwenden, die in unverkohlter Form oder als Kohlen bzw. Koks vorliegen können. Das Grundprinzip der Aktivierung besteht darin, einen Teil des Kohlenstoffs unter geeigneten Bedingungen selektiv abzubauen, wodurch zahlreiche Poren, Spalten und Risse entstehen. Die auf die Masseneinheit bezogene Oberfläche nimmt dadurch erheblich zu.

Die Eigenschaften der Aktivkohle werden vor allem durch die Auswahl des Rohstoffs, des Aktivierungsverfahrens und der Aktivierungsbedingungen beeinflusst. So entstehen die für jede Aktivkohlesorte spezifischen Faktoren wie die Körnung, die Größe der inneren Oberfläche (Porenvolumen), die Porenverteilung und die Art und Höhe der Verunreinigungen.

Experimente zur Brennbarkeit von mit Aktivkohle gefüllten Säulen wurden von ADAMS und BROWNING durchgeführt /32/. Sie fanden eine minimale Zündtemperatur von 290°C bei einer Spülung der Säule mit reinem Sauerstoff. Hatte der Spülgasstrom einen geringeren Sauerstoffgehalt, so stieg die Zündtemperatur auf mindestens 362°C an. Selbst nach längerer Glühdauer der Aktivkohle mit Temperaturen bis zu 1070°C konnte in jedem Falle der Glühvorgang durch eine Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr bzw. durch Einspeisen eines chemisch inerten Gases innerhalb

weniger Minuten vollständig gestoppt werden. In den Experimenten konnte weder eine sich selbst erhaltene Verbrennung oder sogar ein explosionsartiges Verbrennen der Aktivkohle festgestellt werden.

Selbst wenn man entgegen allen experimentellen Erfahrungen den Ausbruch eines Aktivkohlebrandes innerhalb einer adsorptiven Trennanlage unterstellt, ist in jedem Falle durch einfaches Nachspeisen des Trägergases Helium der Brand sofort unter Kontrolle zu bringen. Problematischer wäre eine starke Beladung der Aktivkohle mit leicht brennbaren Substanzen wie z.B. CH_4 . Dies muß im Betrieb ausgeschlossen werden.

5.3. Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung

In der Laboranlage zur Kryptonabtrennung von Luft wurden Trennsäulen mit einem Innendurchmesser von 4, 19 und 53mm eingesetzt. Das Volumen dieser mit Aktivkohle gefüllten Säulen betrug, für eine Länge von 3m, 38 cm^3 , 850 cm^3 und 6618 cm^3 . Die Untersuchung der verschiedenen Aktivkohlesorten wurde mit der 53-mm-Säule durchgeführt, da einige Aktivkohlen eine zu grobe Körnung aufweisen. Die für eine gute Trennleistung notwendige hohe Packungsdichte ist nur gewährleistet, wenn das Verhältnis von Säulennendurchmesser zu Korndurchmesser größer als 15 ist. Der Randeinfluß kann dann vernachlässigt werden.

Die Kryptonabtrennung wurde bei allen Experimenten unter Raumtemperatur durchgeführt. Geringe Temperaturdifferenzen von 2° bis 3° C bei einigen Versuchen zeigten keine Auswirkungen auf die Trenneigenschaften der Aktivkohle. Vor den einzelnen Versuchsreihen wurden die Trennsäulen mit Hilfe eines Heizbandes bei Temperaturen von 180° C unter gleichzeitiger Spülung mit Helium ausgeheizt.

Trotz der vielen notwendigen Säulenwechsel traten keine Leckageprobleme in der Trennanlage auf. Die Analyse des Trägergasspülstroms am Säulenende erbrachte immer nur die im Helium selbst vorhandene Verunreinigung mit Luft von ca. 20 vpm. Dieser Luftanteil in Helium bewirkte dann auch in der abgetrennten

Kryptonfraktion eine nicht zu vermeidende Verunreinigung. Die Trennanlage war, obwohl der Trägergasstrom nachts unterbrochen wurde, morgens nach einigen Minuten wieder in einem stationären Zustand.

Der Gasgemischdosierbehälter hatte bei Verwendung der 4- bzw. 19-mm-Säule ein Volumen von 1 dm^3 und bei Verwendung der 53-mm-Säule ein Volumen von 10 dm^3 . Das am Dosierbehälter installierte Druckmeßgerät erlaubte die Bestimmung des Druckabfalls im Behälter während der Gasgemischdosierung. Mit Kenntnis des Behältervolumens wurde so die jeweils dosierte Gasgemischmenge ermittelt. Die Kryptonkonzentration des Krypton-Luft-Gemisches betrug in allen Experimenten ca. 1%.

Der Durchsatz des vorgereinigten Auflöserabgases beträgt für den vorliegenden Fall der adsorptiven Kryptonabtrennung im letzten Reinigungsschritt ca. $2,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Ziel der Experimente mit der Laboranlage ist es, nachzuweisen, daß die Kryptonabtrennung von Luft durch Anwendung der präparativen Gaschromatographie für diesen Gasdurchsatz und unter den geforderten Randbedingungen möglich ist. Dazu ist es notwendig, gegenüber den in der analytischen Gaschromatographie üblichen Säulenabmessungen das Volumen der Trennsäule zu vergrößern bzw. den Trägergasstrom zu steigern. Dabei ist zu untersuchen, welchen Einfluß eine Variation der Säulenlänge oder eine Aufteilung der Säule in Vor- und Hauptsäule auf den Gasgemischdurchsatz hat. Der Maßstab für eine erfolgreiche Trennung der Gasgemischkomponenten ist die erforderliche Mindestreinheit der abgetrennten Kryptonfraktion von $> 90 \text{ vol\% Kr}$ und ein Dekontaminationsfaktor von > 100 .

5.4. Versuchsergebnisse und Diskussion

Unter Einsatz des zuvor beschriebenen Massenspektrometers wurde der Konzentrationsverlauf der Gasgemischkomponenten Stickstoff, Sauerstoff und Krypton, die am Säulenende mit dem Trägergas vermischt ausgespült werden, in einem Meßschrieb aufgezeichnet. Bei der Auswertung des Meßschriebs wurde die Trennzyklusdauer

durch den Beginn der Gasgemischdosierung und das Krypton-Peak-Ende bestimmt. Als Krypton-Peak-Ende galt eine Restkonzentration von 5 bzw. 10 vpm Krypton im Helium-Krypton-Gemisch. Zusammen mit der chargenweise zu dosierenden Gasgemischmenge konnte so der mittlere Gasdurchsatz $\dot{V}_G$ bestimmt werden.

Es wurden folgende Größen aus den Meßschrieben ermittelt:

W_e (min) gesamte Trennzyklusdauer, jeweils für ein Kryptonpeakende von 5 bzw. 10 vpm Krypton im Helium-Krypton-Gemisch.

V_G (ml) dosierte Gasgemischmenge.

$\dot{V}_G = \frac{V_G}{W_e}$ ($\frac{ml}{min}$) effektiver mittlerer Gasgemischdurchsatz

$\frac{\dot{V}_{He}}{\dot{V}_G}$ Verhältnis zwischen dem Volumenstrom des kontinuierlich einzugebenden Trägergases Helium und dem mittleren Volumenstrom des chargenweise zu dosierenden Gasgemisches.

r_{Kr} (%) Kryptonkonzentration im von Luft abgetrennten Kryptonpeak nach Abtrennen des Heliums.

$DF = \frac{V_{Kr \text{ abgetr.}}}{V_{Kr \text{ abgeg.}}}$ Dekontaminationsfaktor; Verhältnis des abgetrennten Kryptons zum zusammen mit der Luft in die Atmosphäre abgelassenen Kryptons.

5.4.1. Steigerung der dosierten Gasgemischmenge

Durch eine Steigerung der pro Trennzyklus chargenweise zu dosierenden Gasgemischmenge ist es möglich, den Durchsatz des zu trennenden Krypton-Luft-Gemisches zu erhöhen. Dies führt gegenüber der analytischen Gaschromatographie zu einer Überladung der Trennsäule, erkennbar an der Deformation der sonst einer Gauß-Verteilung angenäherten Peaks. Der Vergleich der erzielbaren Steigerung des Gasgemischdurchsatzes mit der einhergehenden Vergrößerung der gegenseitigen Verunreinigung der getrennten Gasgemischkomponenten liefert ein Kriterium, die Grenze der Überladungsfähigkeit einer Trennsäule zu bestimmen.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen zur Überladungsfähigkeit der unterschiedlichen Adsorbentien bei Verwendung eines Gaschromatographen (siehe auch Kap. 4.3.2.), ist es möglich, aus dem mit Hilfe des Massenspektrometers aufgezeichneten Meßschriebs die Reinheit der abgetrennten Kryptonfraktion zu berechnen.

Die Auswirkungen, hervorgerufen durch eine Steigerung der pro Trennzyklus dosierten Gasgemischmenge, werden hier anhand eines Beispiels untersucht. Die Versuche wurden mit der Merck-Aktivkohle und dem Trägergas Helium bei einer Temperatur von 26° C durchgeführt. Die Trennsäule hatte eine Länge von 3m und einen Innendurchmesser von 53mm. Als Trägergasdurchfluß wurde der doppelte Wert des optimalen Trägergasdurchflusses festgesetzt, der vorher unter Zuhilfenahme der graphischen Darstellung der van-Deemter-Gleichung bestimmt wurde (s. Kap. 4.2.3.). Die Gasgemischdosierung bei gleichzeitiger Unterbrechung des Heliumspülstroms erfolgte durch manuelles Schalten des Dreiwegehahns.

Der Einfluß einer Steigerung der dosierten Gasgemischmenge V_G auf den Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$, das Verhältnis des Heliumdurchsatzes zum Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{He}/\dot{V}_G$, die Kryptonreinheit γ_{Kr} und den Dekontaminationsfaktor DF ist in den Abb. 30 und 31 graphisch dargestellt. Die aus den Meßschrieben ermittelten Größen wurden für ein definiertes Krypton-Peak-Ende bei einer Restkonzentration von 5 bzw. 10 vpm Krypton bestimmt.

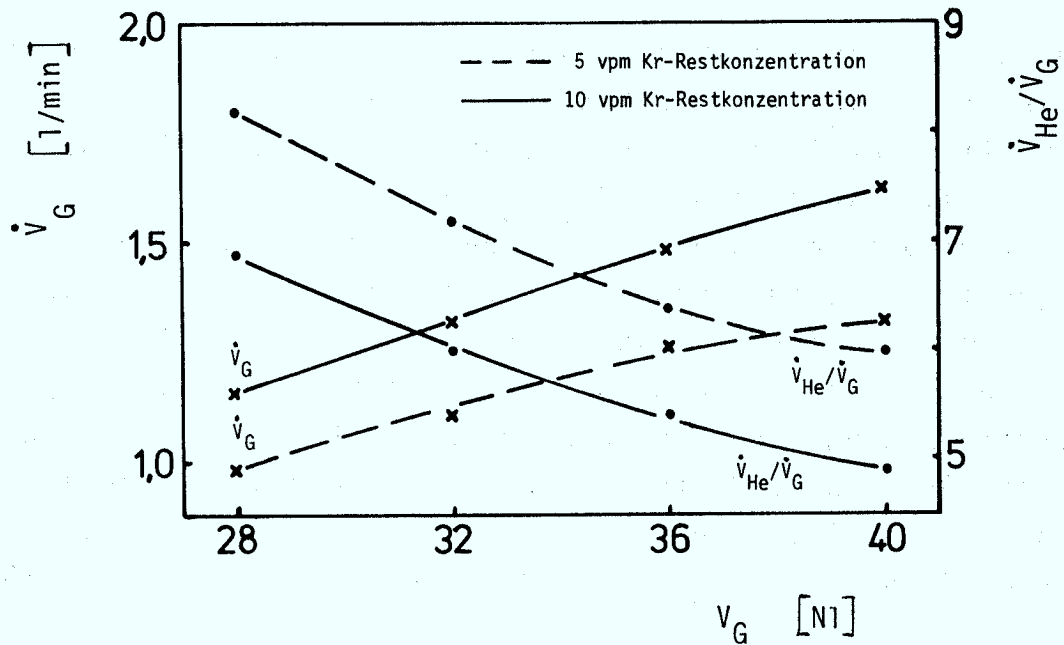


Abb. 30: Gasgemischdurchsatz und Verhältnis von Heliumdurchsatz zu Gasgemischdurchsatz in Abhängigkeit von dosierter Gasgemischmenge. (Säule: Merck-Aktivkohle: 53mm x 3m; $\dot{V}_{He} = 8$ l/min; $T = 26^\circ$ C)

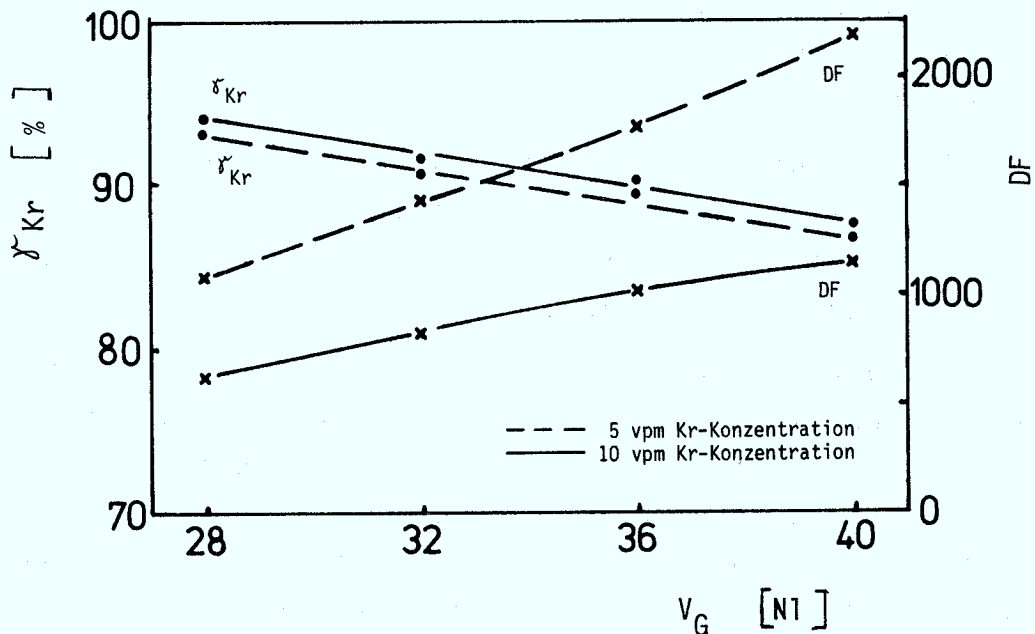


Abb. 31: Kryptonreinheit und Dekontaminationsfaktor in Abhängigkeit von dosierter Gasgemischmenge. (Säule: Merck-Aktivkohle: 53mm x 3m; $\dot{V}_{He} = 8$ l/min; $T = 26^\circ$ C)

Wie aus Abb. 30 ersichtlich, bewirkt eine Steigerung der dosierten Gasgemischmenge V_G eine Erhöhung des Gasgemischdurchsatzes $\dot{V}_G$ bei gleichzeitiger Erniedrigung des Verhältnisses von Heliumdurchsatz zum Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{He}/\dot{V}_G$. Die Ursache des asymptotischen Verlaufs der in Abb. 30 graphisch dargestellten Beziehungen ist eine zunehmende Verbreiterung des Kryptonpeaks bei Erhöhung von V_G . Dies bewirkt sowohl eine überproportionale Zunahme der Trennzyklusdauer W_e , als auch eine Vergrößerung der Verunreinigung der abgetrennten Kryptonfraktion durch Luft. Aus diesen Gründen wurde für einen DF von 1200 die maximal dosierbare Gasgemischmenge V_{Gmax} zu 40 Nl bestimmt bei einem $\dot{V}_{He}$ von 8 l/min, einem $\dot{V}_G$ von 1,63 l/min und einem γ_{Kr} von 88%.

5.4.2. Erhöhung des Trägergasspülstroms

Die Steigerung des Trägergasspülstroms $\dot{V}_{He}$ stellt eine weitere Möglichkeit dar, den Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ zu erhöhen. Das zu trennende Gasgemisch wird auf diese Weise schneller durch die Trennsäule gespült, was eine Verkürzung der Trennzyklusdauer W_e zur Folge hat. Den einzelnen Gasmolekülen bleibt weniger Zeit in das innere Porensystem des Adsorbenskorn zu adsorbieren und wieder zu desorbieren.

Ziel der Experimente ist es, anhand eines Beispiels darzulegen, inwieweit die bei steigendem Trägergasdurchsatz kontinuierlich abnehmende Trennleistung eines Adsorbens die Lösung dieser speziellen Trennaufgabe beeinflusst.

Die Versuche wurden mit der Merck-Aktivkohle und dem Trägergas Helium bei einer Temperatur von 26° C durchgeführt. Die Trennsäule hatte eine Länge von 3m und einen Innendurchmesser von 53mm. Als Ausgangspunkt zur Steigerung des Trägergasspülstroms wurde ein Heliumdurchsatz von 8 l/min festgesetzt. Dies war der doppelte Wert des mit Hilfe der graphischen Darstellung der van-Deemter-Gleichung bestimmten optimalen Trägergasdurchflusses (s. Kap. 4.2.3.). Der Einfluß einer Steigerung des Trägergasspülstroms $\dot{V}_{He}$ auf den Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$, das Verhältnis des Heliumdurchsatzes zum Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{He}/\dot{V}_G$, die

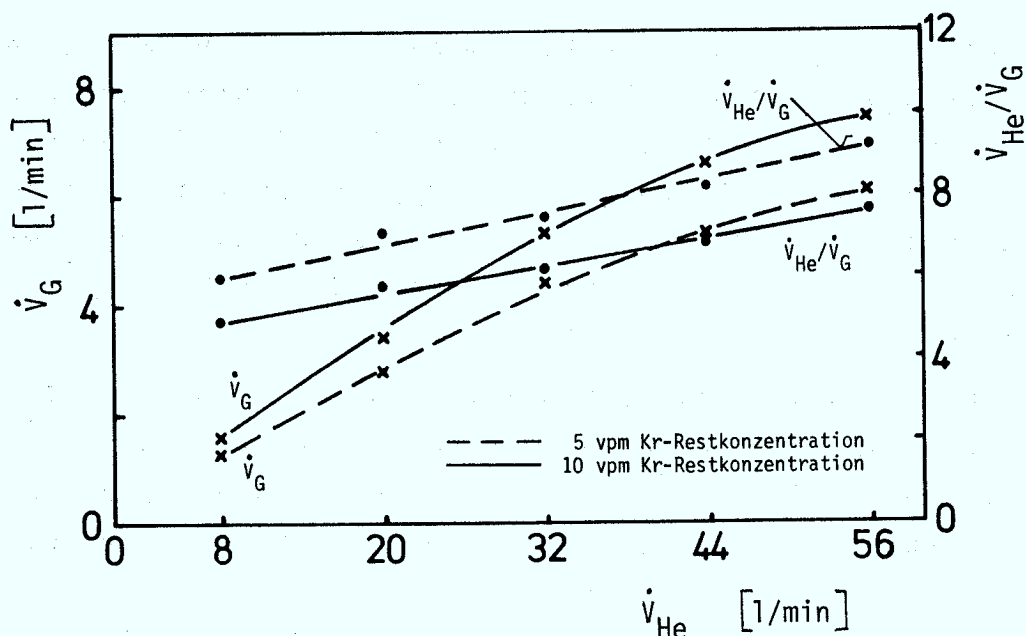


Abb. 32: Gasgemischdurchsatz und Verhältnis von Heliumdurchsatz zu Gasgemischdurchsatz in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz. (Säule: Merck-Aktivkohle: 53mm x 3m; $T=26^{\circ}\text{C}$; $V_G=40\text{ Nl}$)

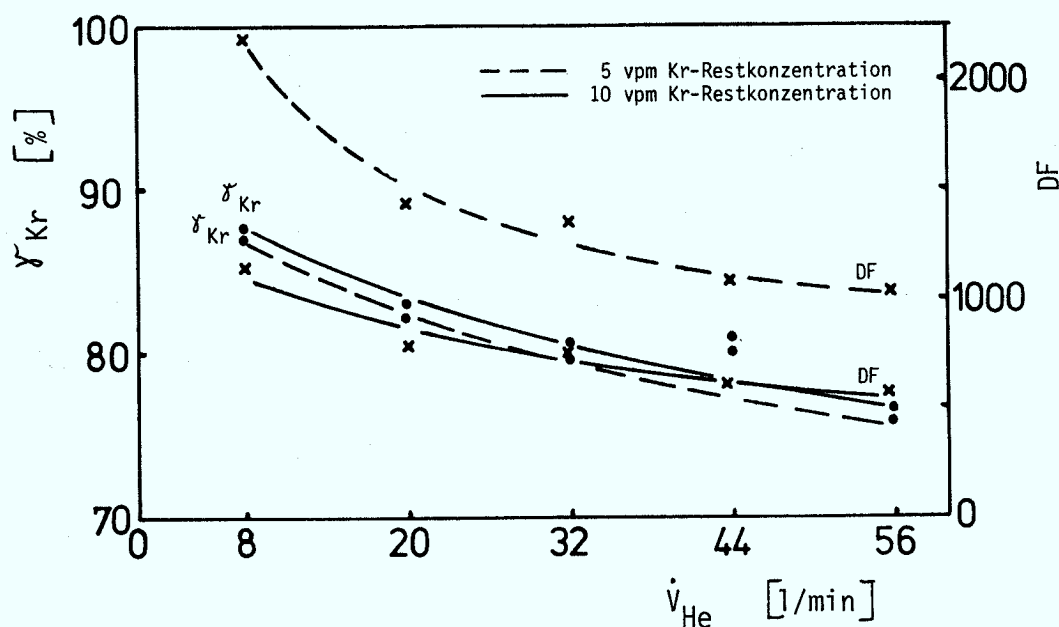


Abb. 33: Kryptonreinheit und Dekontaminationsfaktor in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz. (Säule: Merck-Aktivkohle: 53mm x 3m; $T=26^{\circ}\text{C}$; $V_G=40\text{ Nl}$)

Kryptonreinheit δ_{Kr} und den Dekontaminationsfaktor DF ist in den Abb. 32 und 33 graphisch dargestellt. Auch hier wurden die aus den Meßschrieben ermittelten Größen für ein definiertes Krypton-Peak-Ende von 5 bzw. 10 vpm Krypton-Restkonzentration bestimmt. Die pro Trennzyklus dosierte Gasgemischmenge V_G war in allen Versuchen konstant und entsprach dem in Kap. 5.4.1. ermittelten Wert V_{Gmax} von 40 Nl.

Wie aus Abb. 32 ersichtlich, bewirkt eine Steigerung des Trägergasspülstroms $\dot{V}_{He}$ eine Erhöhung des Gasgemischdurchsatzes $\dot{V}_G$ bei gleichzeitiger Steigerung des Verhältnisses von Heliumdurchsatz zum Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{He}/\dot{V}_G$. Der bei höheren Heliumdurchflüssen nicht mehr proportional zunehmende Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ ist auf eine merkliche Abnahme der Trennleistung der Säule zurückzuführen, die die Trennzyklusdauer W_e nicht der Heliumdurchflußsteigerung proportional abnehmen läßt. Da in den Versuchen, deren Ergebnisse in den Abb. 32 und 33 graphisch dargestellt sind, V_G konstant war, bewirkte eine abfallende Trennleistung ebenfalls eine zunehmende Überlappung des Krypton- und Luftpeaks. Dies führt (s. Abb. 33) zu einer Abnahme der Kryptonreinheit δ_{Kr} .

Helium- durchsatz $\dot{V}_{He}$ [l/min]	V_G [l]		$\dot{V}_G$ [l/min]		$\dot{V}_{He}/\dot{V}_G$	
	5 vpm Kr	10 vpm Kr	5 vpm Kr	10 vpm Kr	5 vpm Kr	10 vpm Kr
8	41	42	1,3	1,7	6,0	4,8
20	36	37	2,5	3,2	7,9	6,3
32	32	33	3,7	4,2	8,7	7,3
44	30	31	4,3	5,3	10,1	8,2
56	27	28	4,8	5,6	12,0	10,0

Tab. 7: Einfluß der Steigerung des Heliumdurchflusses bei konstanter Kryptonreinheit $\gamma_{Kr} = 87\%$

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß einer Steigerung des Trärgasspülstroms $\dot{V}_{\text{He}}$ auf den Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ und das Verhältnis des Heliumdurchsatzes zum Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{He}}/\dot{V}_G$ unter der Voraussetzung untersucht, daß die Reinheit der abgetrennten Kryptonfraktion von $\gamma_{\text{Kr}} = 87\%$ konstant bleibt. Diese Forderung führt, wie in Tab. 7 wiedergegeben, zu einer Reduzierung der von Versuch zu Versuch zu dosierenden Gasgemischmenge V_G . Die in der Tab. 7 aufgeführten Werte wurden jeweils für ein definiertes Krypton-Peak-Ende von 5 bzw. 10.vpm Krypton-Restkonzentration bestimmt.

Die entsprechenden Beziehungen sind in Abb. 34 graphisch dargestellt.

Ein Vergleich der Abb. 32 und 34 zeigt, daß bei einer Steigerung von $\dot{V}_{\text{He}}$, unter der Voraussetzung einer konstanten Kryptonreinheit γ_{Kr} , eine Erhöhung von $\dot{V}_G$ geringer ausfällt als bei konstantem V_G . Gleichzeitig ist unter diesen Bedingungen ein stärkeres Ansteigen des Verhältnisses $\dot{V}_{\text{He}}/\dot{V}_G$ zu beobachten.

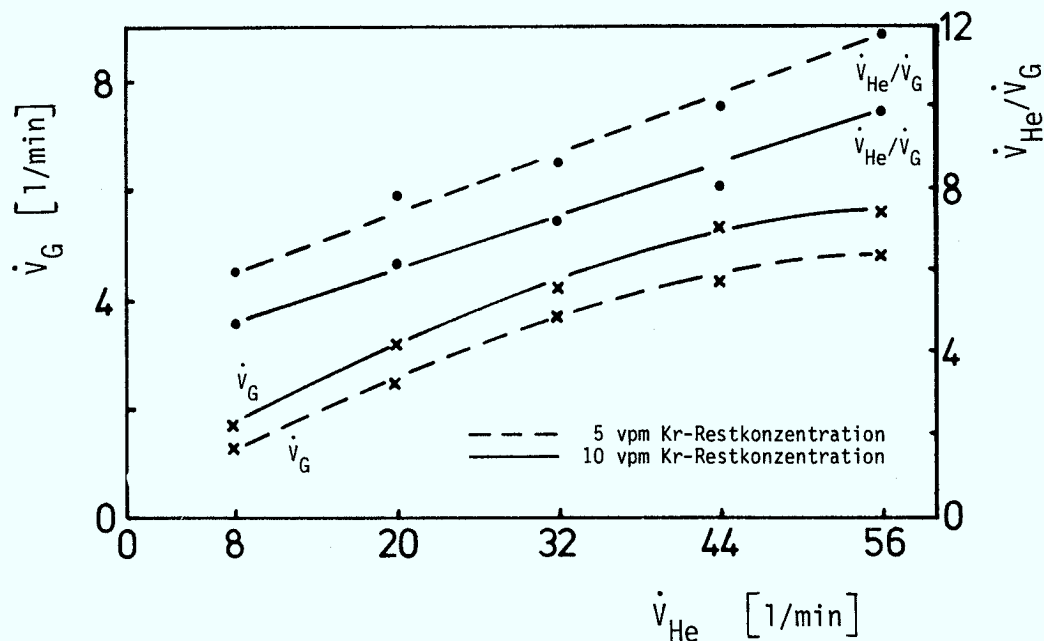


Abb. 34: Gasgemischdurchsatz und Verhältnis von Heliumdurchsatz zu Gasgemischdurchsatz in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz. (Säule: Merck-Aktivkohle: 53mm x 3m; $T=26^\circ \text{C}$; $V_G=40 \text{ Nl}$; $\gamma_{\text{Kr}}=87\%=\text{konst.}$)

Das Ziel der präparativen Gaschromatographie ist die Abtrennung einer Fraktion aus einem Stoffgemisch bei möglichst hohem Gemischdurchsatz und gefordertem Mindestreinheitsgrad. Deshalb ist es sinnvoll den Trägergasdurchfluß über den mit Hilfe der graphischen Darstellung der van-Deemter-Gleichung bestimmten optimalen Wert hinaus zu erhöhen. Zur Lösung der hier gegebenen Trennaufgabe ist eine Erhöhung dieses Wertes um den Faktor 8 bis 10 ein akzeptabler Kompromiß zwischen einer zwar leicht abfallenden Trennleistung, aber dafür um ein Vielfaches gestiegenen Gasgemischdurchsatzes.

5.4.3. Vergrößerung des Säulendurchmessers

Im letzten Verfahrensschritt der hier vorgestellten Kryptonabtrennanlage wird ca. $2,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ vorgereinigtes Auflöserabgas durchgesetzt. Diese Gasgemischmenge kann nur verarbeitet werden, wenn das Säulenvolumen gegenüber den in der analytischen Gaschromatographie üblichen Säulendimensionen beträchtlich vergrößert wird. Eine Vergrößerung des Innendurchmessers einer Trennsäule bei gleichbleibender Säulenlänge kann zu einer Abnahme der Trennleistung führen. Dies liegt darin begründet, daß beim Durchströmen des Adsorbens die einzelnen Gasmoleküle einen größeren Spielraum für Diffusionsvorgänge auch in radialer Richtung haben, was sich in einer zunehmenden Peakverbreiterung äußert.

Ziel der Experimente ist es zu untersuchen, ob bei gleichbleibender Trennsäulenlänge durch eine Vergrößerung des Säulendurchmessers eine der Volumenvergrößerung proportionale Steigerung des Gasgemischdurchsatzes $\dot{V}_G$ unter sonst gleichbleibenden Randbedingungen realisiert werden kann.

Die Versuche wurden mit der Merck-Aktivkohle und dem Trägergas Helium bei einer Temperatur von 26°C durchgeführt. Die Trennsäulen hatten jeweils eine Länge von 3m. Der Säuleninnendurchmesser d_i wurde in den einzelnen Versuchsreihen von 4mm über 19mm auf 53mm vergrößert. Das entsprechende Säulenvolumen

Säuleninnen- durchmesser [mm]	Säulen- volumen [l]	$\dot{V}_{\text{He}}$ (= $2\dot{V}_{\text{He opt}}$) [l/min]	$\dot{V}_{\text{He}}$ (= $8\dot{V}_{\text{He opt}}$) [l/min]	$\dot{V}_{\text{G}}$ [ml/min]			
				$2\dot{V}_{\text{He opt}}$		$8\dot{V}_{\text{He opt}}$	
				5 vpm Kr	10 vpm Kr	5 vpm Kr	10 vpm Kr
4	0,038	0,05	0,2	9	11	27	32
19	0,85	1,0	4,0	165	195	480	600
53	6,62	8,0	32,0	1050	1250	3600	4250

Tab. 8: Gasgemischdurchsatz für verschiedene Säuleninnen-
durchmesser ($\gamma_{\text{Kr}} = \text{konst.}$)

betrug 38 cm^3 , 850 cm^3 und 6618 cm^3 , so daß sich ein Vergrößerungs-
faktor von 22,5 bzw. 7,8 ergab.

In der Tab. 8 sind die für die verschiedenen Säuleninnendurch-
messer d_i ermittelten Werte des Gasgemischdurchsatzes $\dot{V}_{\text{G}}$
exemplarisch für den jeweils 2- bzw. 8-fachen Wert des optimalen
Trärgasdurchflusses $\dot{V}_{\text{He opt}}$ wiedergegeben. Die Kryptonreinheit
 γ_{Kr} war in allen Versuchen konstant. Die in Tab. 8 aufgeführten
Werte von $\dot{V}_{\text{G}}$ wurden jeweils für ein definiertes Krypton-Peak-
Ende von 5 bzw. 10 vpm Krypton-Restkonzentration bestimmt.

Der in Abb. 35 graphisch dargestellte Zusammenhang zwischen dem
Säuleninnendurchmesser d_i und dem Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{G}}$ verdeut-
licht, daß unter den gegebenen Bedingungen durch eine Vergrößerung
von d_i eine der Volumenvergrößerung proportionale Erhöhung von
 $\dot{V}_{\text{G}}$ realisiert wird.

Der Vergleich der Werte von $\dot{V}_{\text{G}}$ in Tab. 8 mit den jeweiligen
Vergrößerungsfaktoren des Säulenvolumens zeigt, daß aufgrund

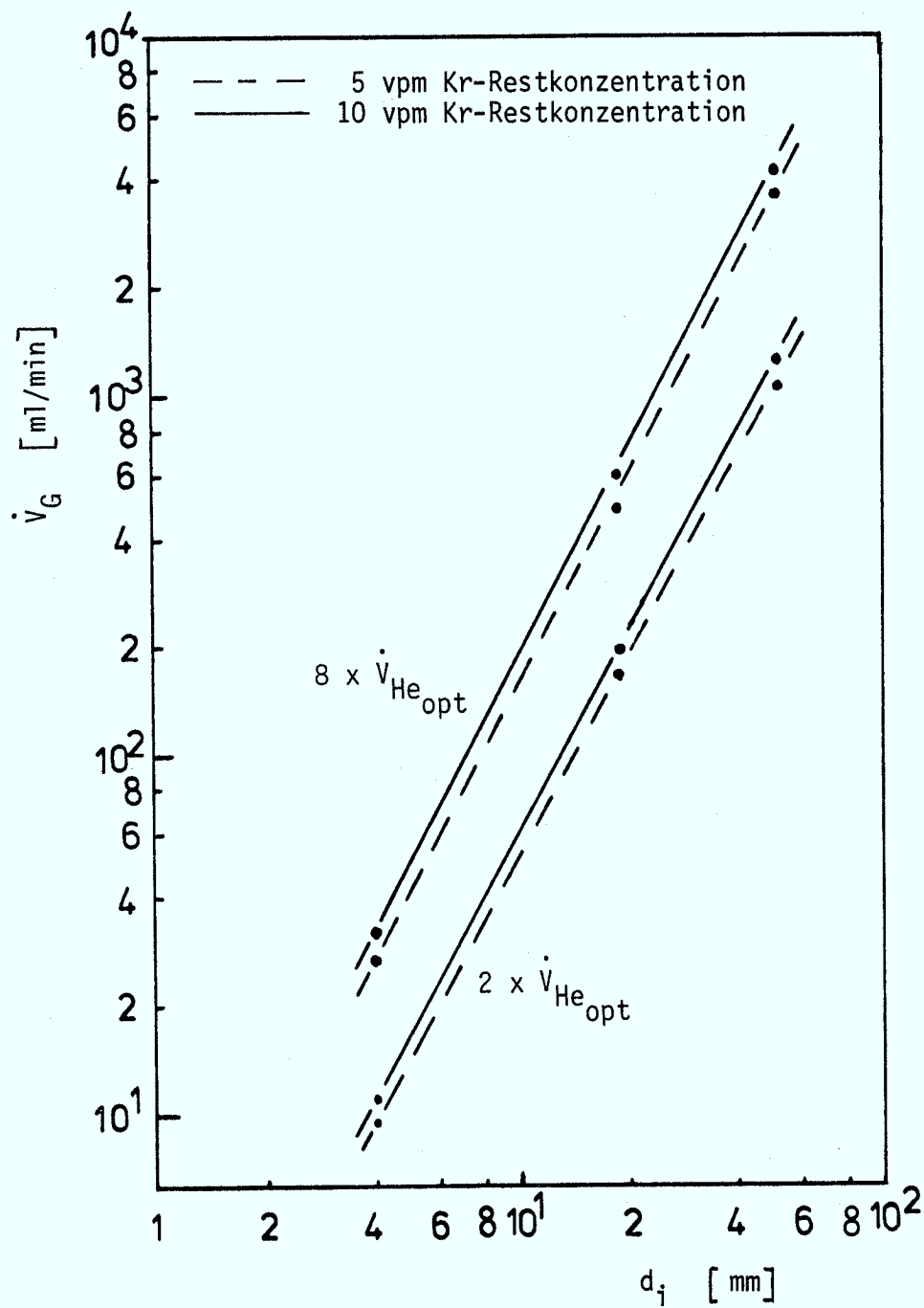


Abb. 35: Gasmischdurchsatz in Abhängigkeit vom Säuleninnendurchmesser. (Merck-Aktivkohle; Trägergas: Helium; $T=26^{\circ} \text{C}$; $\gamma_{Kr}=\text{konst.}$)

des Randeinflusses in den kleinen Säulen bei einer Steigerung des Säulendurchmessers von 4 auf 19mm die Erhöhung von $\dot{V}_G$ nicht ganz proportional ist. Erst die Erhöhung des Säulendurchmessers von 19 auf 53mm bringt eine der Volumenvergrößerung proportionale Steigerung von $\dot{V}_G$.

Es ist trotz Vergrößerung des Säuleninnendurchmessers d_i auf 53mm keine Abnahme der Trennleistung der Säule festzustellen. Inwieweit eine Trennsäule mit dem Innendurchmesser von 53mm den geforderten Gasgemischdurchsatz von $2,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ verarbeiten kann, wird in den folgenden Kapiteln näher untersucht.

5.4.4. Variation der Säulenlänge

Durch eine Variation der Trennsäulenlänge bei gleichbleibendem Säulendurchmesser wird das Adsorbensvolumen verändert. In der analytischen Gaschromatographie werden Säulenlängen von 3m bei Säuleninnendurchmessern von weniger als 4mm bevorzugt. Dieser Befund basiert auf umfangreichen Untersuchungen zu diesem Problemkreis, die ergeben haben, daß eine 3m lange Trennsäule zur Lösung von analytischen Trennaufgaben am vorteilhaftesten ist.

Durch eine Verlängerung der Trennsäule bei gleichbleibendem Säulendurchmesser bzw. Trägergasspülstrom verweilt das zu trennende Gasgemisch länger in der Säule. Auf diese Weise bleiben zwar die Transportmechanismen für die einzelnen Gasmoleküle im und am Adsorbenskorn unbeeinflusst, die Häufigkeit der pro Trennzyklus von den Gasmolekülen durchgeführten Adsorptions-Desorptions-Prozesse erhöht sich aber.

Die Auswirkung auf die Steigerungsfähigkeit der zu dosierenden Gasgemischmenge bei zunehmendem Trägergasdurchfluß für die 3 verschiedenen Säulenlängen wird anhand von Experimenten untersucht. Die Versuche wurden mit der Merck-Aktivkohle und dem Trägergas Helium bei einer Temperatur von 26°C durchgeführt. Die Trennsäulen hatten jeweils einen Innendurchmesser von 19mm. Die Säulenlänge wurde in den einzelnen Versuchsreihen von 1,5m über 3,0 auf 4,5m vergrößert. Die Bestimmung des optimalen

analytischen Trägergasdurchflusses ergab für alle 3 Säulenlängen einen Heliumdurchfluß von 0,5 l/min. Mit $\dot{V}_{\text{He}} = 2 \times \dot{V}_{\text{He-opt}}$ wurde als Ausgangspunkt für die Steigerung des Trägergasdurchflusses ein Heliumdurchsatz von 1,0 l/min festgesetzt.

Den Einfluß einer Variation der Säulenlänge bei zunehmendem Heliumdurchfluß auf die zu dosierende Gasgemischmenge V_G , die Trennzyklusdauer W_e , den Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ und das Verhältnis des Heliumdurchsatzes zum Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{He}}/\dot{V}_G$ ist in Tab. 9 wiedergegeben, jeweils für eine Säulenlänge von 1,5m, 3,0 und 4,5m. Die Zahlenwerte wurden für ein definiertes Krypton-Peak-Ende bei einer Restkonzentration von 10 vpm Krypton ermittelt.

Wie aus den in Tab. 9 aufgeführten Zahlenwerten von V_G ersichtlich, kann die zu dosierende Gasgemischmenge V_G gegenüber einer Vergrößerung des Säulenvolumens überproportional gesteigert werden. Dieser Effekt verstärkt sich noch bei höheren Heliumdurchflüssen. Die Trennzyklusdauer W_e dagegen erhöht sich proportional mit dem Säulenvolumen.

Somit ergibt sich bei der 4,5m langen Trennsäule eine größere Steigerungsfähigkeit des Gasgemischdurchsatzes $\dot{V}_G$ mit zunehmendem Heliumdurchfluß, die noch durch ein geringeres Anwachsen des Verhältnisses von Heliumdurchsatz zu Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{He}}/\dot{V}_G$ gekennzeichnet ist. Die Beziehung zwischen einer Steigerung des Gasgemischdurchsatzes $\dot{V}_G$, bzw. des Verhältnisses von Heliumdurchsatz zum Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{He}}/\dot{V}_G$ und einer Erhöhung des Heliumdurchflusses ist in den Abb. 36 und 37 für die jeweilige Säulenlänge graphisch dargestellt.

Die unterschiedliche Ausprägung des asymptotischen Verlaufs der in Abb. 36 dargestellten Kurvenverläufe zeigt, daß bei gleichbleibendem Säulendurchmesser für eine längere Säule die Steigerungsfähigkeit von $\dot{V}_G$ bei einer Erhöhung des Trägergasdurchflusses $\dot{V}_{\text{He}}$ größer ist.

Eine Verlängerung der Trennsäule über die in der analytischen Gaschromatographie üblichen Säulenlängen von 3m hinaus ist für die Zielsetzung der präparativen Gaschromatographie von Vorteil.

Helium- Durchfluß $\dot{V}_{\text{He}}$ [l/min]	v_G [l]			W_e [min]			γ_{Kr} [%]	$\dot{V}_G$ [ml/min]			$\dot{V}_{\text{He}}/\dot{V}_G$		
	1,5m	3,0m	4,5m	1,5m	3,0m	4,5m		1,5m	3,0m	4,5m	1,5m	3,0m	4,5m
1,0	1,5	4,2	6,5	10,5	23,7	35,0	93	140	180	180	7,1	5,6	5,0
2,0	1,5	4,2	7,2	5,8	13,5	21,0	90	270	330	340	7,5	5,9	5,8
3,0	1,5	4,2	7,2	4,2	8,2	15,4	87	350	470	490	8,3	6,3	6,2
4,0	1,5	4,2	9,2	3,2	7,5	12,8	81	470	550	720	8,4	7,3	5,6
5,5	1,5	4,2	8,8	2,6	6,6	10,4	81	590	640	860	8,8	7,5	6,4
7,0	1,3	4,2	9,0	2,2	5,6	8,8	81	550	750	1025	13,0	9,0	6,8

Tab. 9: Variation der Säulenlänge (Säuleninnendurchmesser = 19mm)

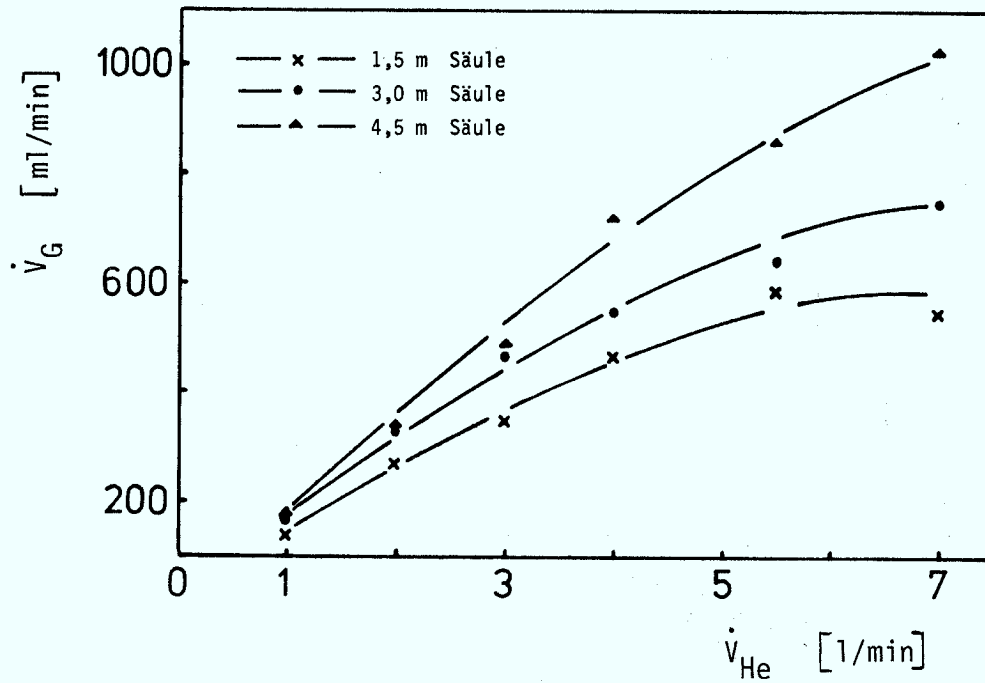


Abb. 36: Gasgemischdurchsatz in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz bei Variation der Säulenlänge. (Merck-Aktivkohle; Trägergas: Helium; $T=26^{\circ}C$)

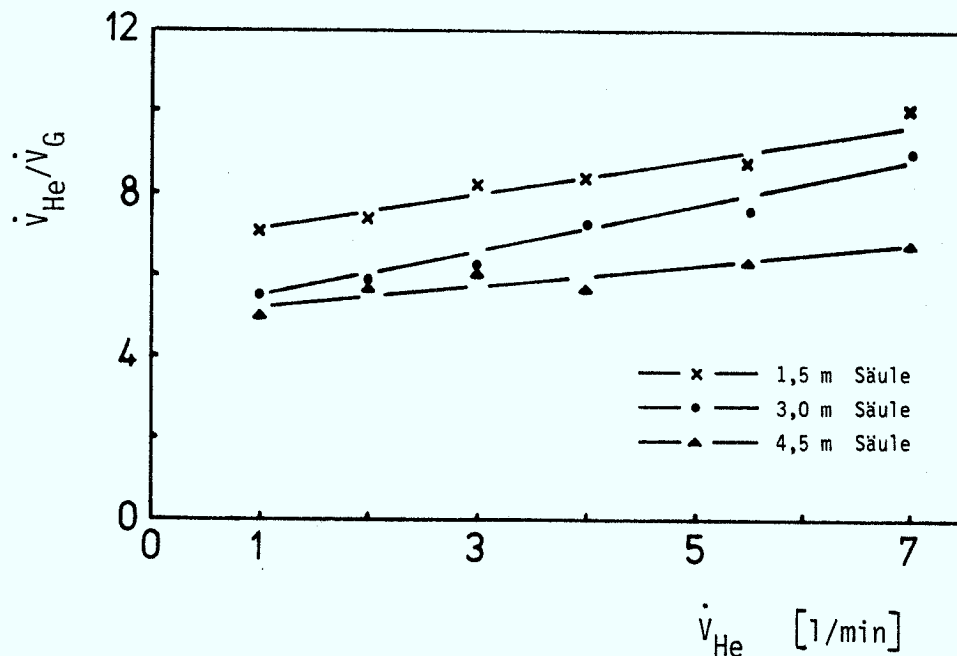


Abb. 37: Verhältnis von Heliumdurchsatz zu Gasgemischdurchsatz in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz bei Variation der Säulenlänge. (Merck-Aktivkohle; Trägergas: Helium; $T=26^{\circ}C$)

Die so hervorgerufene Zunahme der Trennkapazität einer Säule mit einem bestimmten Durchmesser kann dazu verhelfen, entweder den Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ bei gleichbleibender Kryptonreinheit x_{Kr} zu erhöhen, oder die Reinheit der von Luft abgetrennten Kryptonfraktion bei gleichbleibendem Gasgemischdurchsatz zu verbessern. Der durch eine Säulenverlängerung hervorgerufene höhere Druckverlust in der Säule ist vernachlässigbar, da in allen Fällen ein $\Delta p < 0,1$ bar gemessen wurde.

5.4.5. Untersuchung verschiedener Aktivkohlesorten

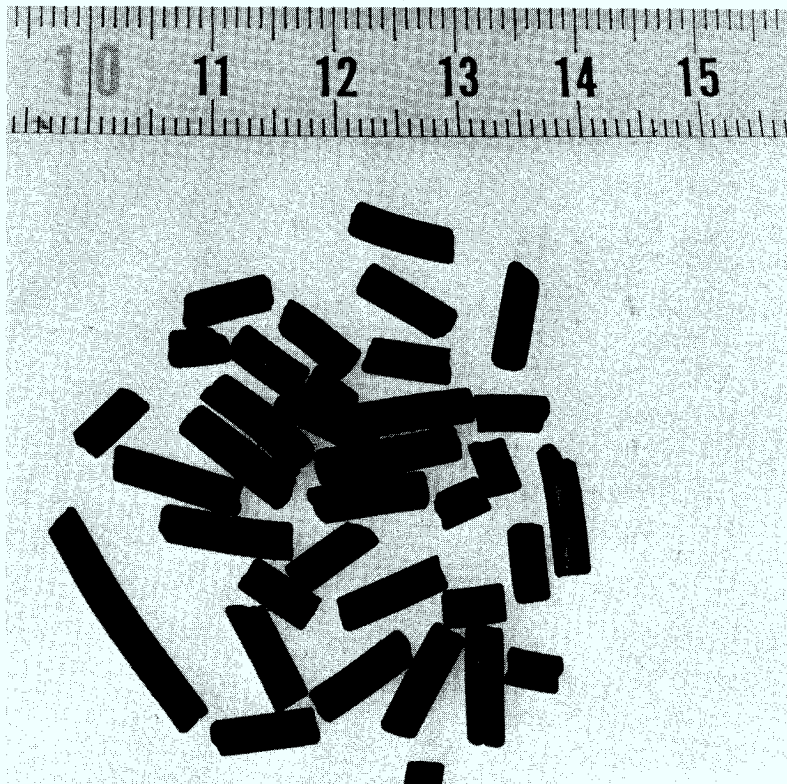
Im Handel sind heute mehr als 100 verschiedene Aktivkohlesorten für die unterschiedlichsten Anwendungszwecke erhältlich. Aus diesem großen Angebot wurden 6 Aktivkohlen mit verschiedenen Spezifikationen ausgewählt. Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen über Aktivkohlen beschränken sich fast ausschließlich auf die Bestimmung der Adsorptionskapazität von Gasen im Gleichgewichtszustand bei einer Variation der Versuchsbedingungen, wie z.B. Druck oder Temperatur.

Wird nun ein zu trennendes Gasgemisch zusammen mit einem Trägergas durch eine mit Aktivkohle gefüllte Trennsäule gespült, so ist für den Ablauf der Adsorptions-Desorptions-Prozesse einzelner Gasmoleküle die Adsorptionskinetik entscheidend. Sie hängt von dem Transportprozeß des Adsorptivs im und am Adsorbenskorn einer bestimmten Aktivkohlesorte ab, und beeinflusst so die Trennfähigkeit dieser Aktivkohle.

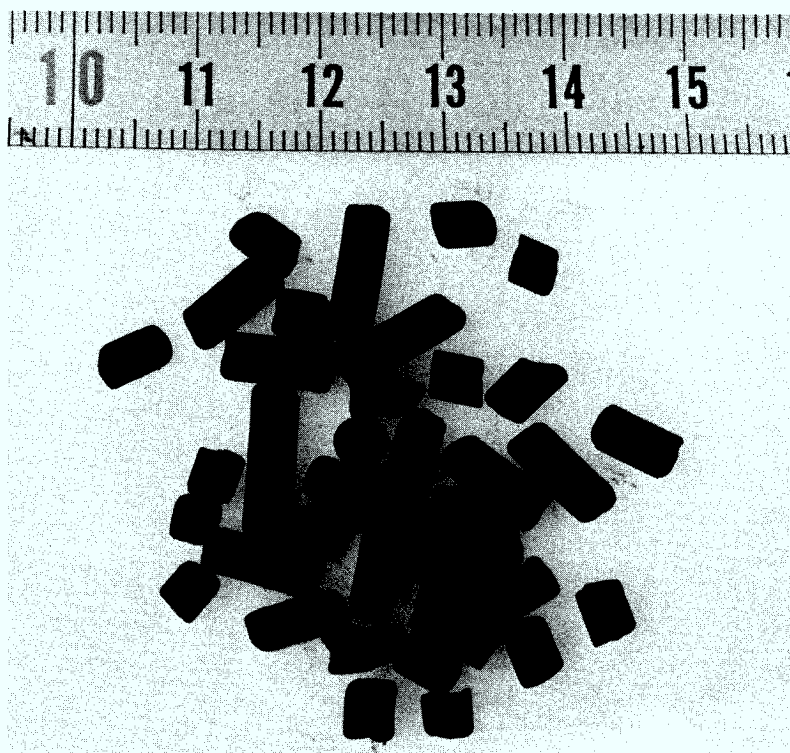
In Tab. 10 sind die Strukturdaten der untersuchten Aktivkohlen beschrieben, die eine große Varianz der inneren Oberfläche bzw. Körnung aufweisen. In den Abb. 38 - 40 sind jeweils eine kleine Menge von jeder einzelnen Aktivkohlesorte abgebildet. Auf diesen Bildern sind die unterschiedlichen Korngrößen besonders gut zu sehen.

Aktivkohle	Norit R 2030 Fa. Norit	Sorbonorit B 4 Fa. Norit	Norit R 1 Extra Fa. Norit	VRG 1-3 Bergbauf. Essen	VRG 0,5-1 Bergbauf. Essen	Merck (Art.Nr.:9426) Fa. Merck
Lieferant						
Schüttgewicht [g/l]	520	405	380	520 + 20	538 + 5	440
Abbrand [%]	-	-	-	30 + 5	25 + 5	-
Aschegehalt [%]	4	5 - 8	5 - 8	3	-	-
Porosität [%]	34,8	40,5	39,5	-	-	-
Körnung	3	3 - 4	-	1 - 3	0,5 - 1	0,5 - 0,75
Oberfläche [m ² /g]	700	1100	1250	-	-	1050

Tab. 10: Strukturdaten der verwendeten Aktivkohlen

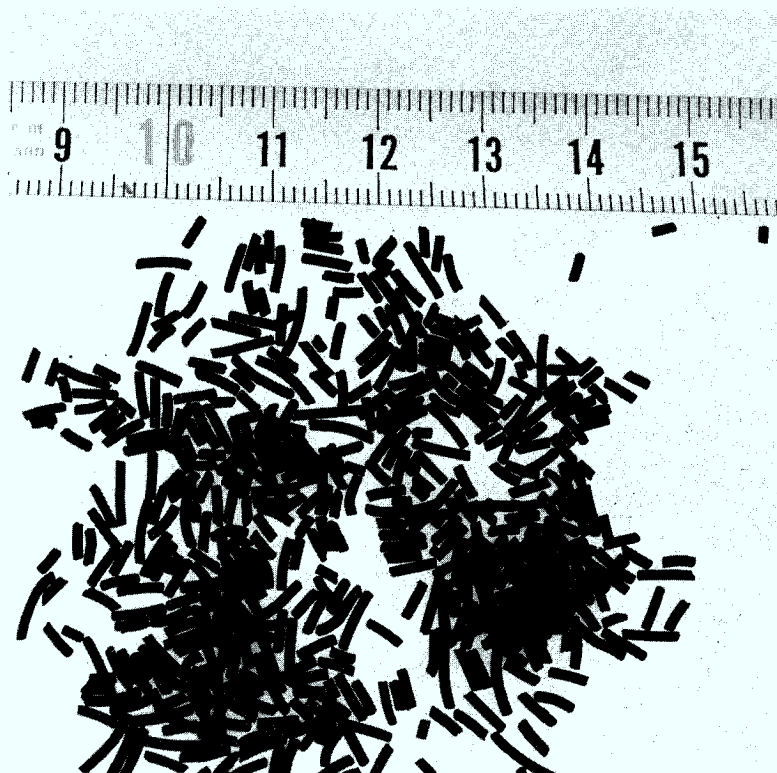


Aktivkohle: Norit R 2030

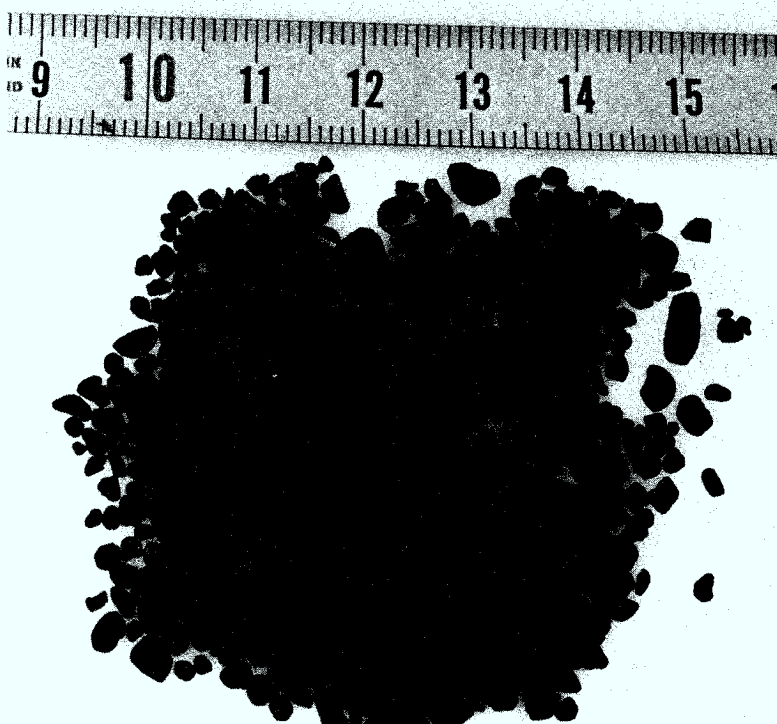


Aktivkohle: Sorbonorit B 4

Abb. 38: Abbildungen einer kleinen Menge der untersuchten Aktivkohlesorten

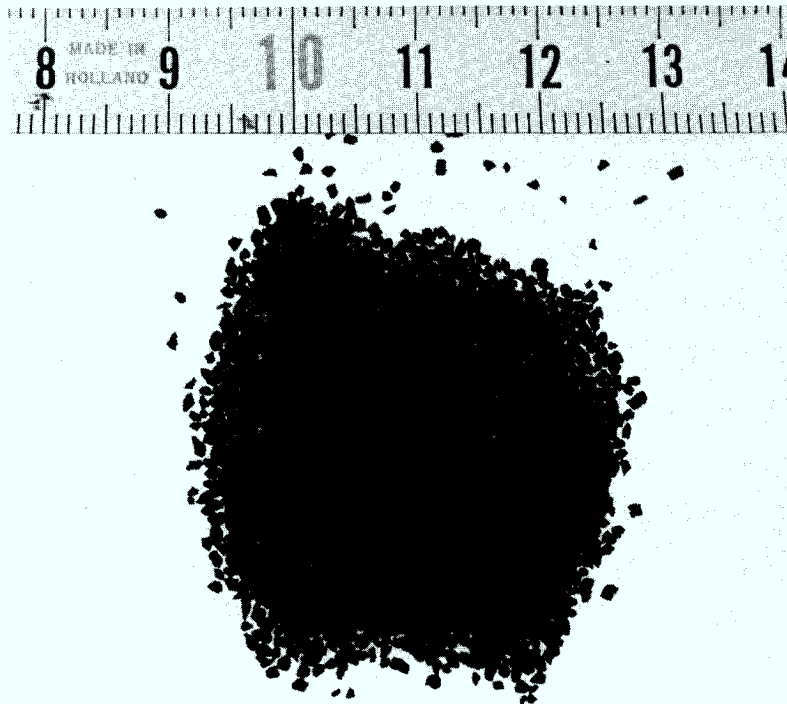


Aktivkohle: Norit R 1 Extra



Aktivkohle: VRG 1-3

Abb. 39: Abbildungen einer kleinen Menge der untersuchten Aktivkohlesorten



Aktivkohle: VRG 0,5-1



Aktivkohle: Merck

Abb. 40: Abbildungen einer kleinen Menge der untersuchten Aktivkohlesorten

Die Trennsäulen wurden mit den verschiedenen Aktivkohlen selbst gefüllt. Die Säulen hatten bei einer Länge von 3m jeweils einen Innendurchmesser von 53mm. So konnte die für eine gute Trennleistung notwendige hohe Packungsdichte auch bei den Aktivkohlen mit einer groben Körnung gewährleistet werden. Die Versuche wurden unter Verwendung des Trägergases Helium bei einer Temperatur von 26° C durchgeführt.

Mit Hilfe der graphischen Darstellung der van-Deemter-Gleichung wurde für jede Aktivkohlesäule der Wert für den optimalen analytischen Trägergasdurchfluß $\dot{V}_{\text{He-opt}}$ bestimmt. Ausgehend von diesem Wert wurde der Heliumdurchfluß in gleichmäßigen Intervallen bis zum maximal 15-fachen gesteigert, und der so für jede Aktivkohlesorte unter sonst gleichen Versuchsbedingungen erzielbare Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ bestimmt. Die aus den Meßschriften ermittelten Zahlenwerte wurden für ein definiertes Krypton-Peak-Ende von 5 bzw. 10 vpm Krypton-Restkonzentration bestimmt.

In Tab. 11 sind die für die Aktivkohlesorten Norit R 2030 und Sorbonorit B 4 ermittelten Zahlenwerte wiedergegeben.

Für diese beiden Aktivkohlesorten ergab sich ein unter den gegebenen Bedingungen niedriger optimaler Heliumdurchfluß $\dot{V}_{\text{He-opt}}$ von 0,5 l/min. Auch die pro Trennzyklus maximal dosierbare Gasgemischmenge $V_{G\text{max}}$ war, wie aus Tab. 11 ersichtlich, für das Säulenvolumen von 6,618 dm³ im Vergleich zu den anderen Aktivkohlesorten gering, und bewirkte einen niedrigen Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$. Die Aktivkohlen Norit R 2030 und Sorbonorit B 4 sind damit als Adsorbens für die adsorptive Trennung eines Krypton-Luft-Gemisches weniger geeignet.

Die für die Aktivkohlen Merck, VRG 0,5-1, VRG 1-3 und Norit R 1 Extra ermittelten Zahlenwerte für $\dot{V}_{\text{He-opt}}$ und $V_{G\text{max}}$ sind in der Tab. 12 aufgeführt.

Ein Vergleich der Zahlenwerte in den Tab. 11 und 12 zeigt, daß diese 4 Aktivkohlesorten nicht nur einen höheren optimalen Trägergasdurchfluß $\dot{V}_{\text{He-opt}}$, sondern auch die Dosierung einer größeren Gasgemischmenge $V_{G\text{max}}$ ermöglichen. Der Einfluß einer

	$\dot{V}_{He_{opt}}$ [l/min]	$V_{G_{max}}$ [Nl]	$\dot{V}_G$ [l/min]		$\dot{V}_{He}/\dot{V}_G$					
			$2 \times \dot{V}_{He_{opt}}$ 5 vpm Kr 10 vpm Kr		$10 \times \dot{V}_{He_{opt}}$ 5 vpm Kr 10 vpm Kr		$2 \times \dot{V}_{He_{opt}}$ 5 vpm Kr 10 vpm Kr		$10 \times \dot{V}_{He_{opt}}$ 5 vpm Kr 10 vpm Kr	
Norit R 2030	0,5	15	0,1	0,13	0,26	0,29	21	19	21	19
Sorbonorit B4	0,5	12	0,1	0,13	0,21	0,25	23	20	24	21

Tab. 11: Versuchsergebnisse: Aktivkohlesorten

	Merck	VRG 0,5-1	VRG 1-3	Norit R1 Extra
$\dot{V}_{He_{opt}}$ [1/min]	4,0	4,0	2,0	3,0
$V_{G_{max}}$ [N1]	40	55	30	25

Tab. 12: Versuchsergebnisse: Aktivkohlesorten

Steigerung des Trägergasdurchflusses $\dot{V}_{\text{He}}$ auf den Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{G}}$, das Verhältnis des Heliumdurchsatzes zum Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{He}}/\dot{V}_{\text{G}}$, die Kryptonreinheit γ_{Kr} und den Dekontaminationsfaktor DF ist für die jeweilige Aktivkohlesorte in den Abb. 41 - 45 graphisch dargestellt.

Mit der Aktivkohle Merck war, wie aus den Abb. 41, 42 und 43 ersichtlich, der höchste Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{G}}$ mit dem kleinsten Verhältnis des Heliumdurchsatzes zum Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{He}}/\dot{V}_{\text{G}}$ bei zunehmendem Trägergasdurchfluß $\dot{V}_{\text{He}}$ realisierbar. Die Aktivkohle VRG 0,5-1 erlaubte zwar die Dosierung der größten Gasgemischmenge $\dot{V}_{\text{G}}$ (s. Tab. 12), der entsprechende Trennzyklus dauerte aber im Vergleich zur Aktivkohle Merck länger, so daß der Gasgemischdurchsatz niedriger war. So ergab sich z.B. für einen Heliumdurchfluß von 44 l/min und einem definierten Krypton-Peak-Ende von 10 vpm Krypton-Restkonzentration für das Adsorbens VRG 0,5-1 eine Trennzyklusdauer W_e von 10,2 min und für die Aktivkohle Merck ein W_e von 6,1 min.

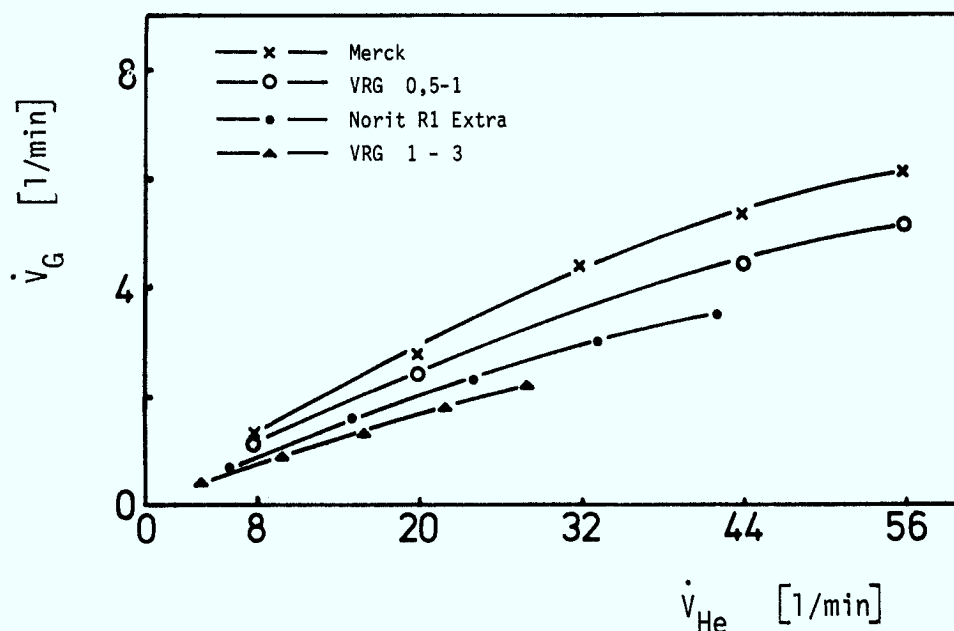


Abb. 41: Gasgemischdurchsatz in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz.
(Säule: 53mm x 3m; $T=26^{\circ}\text{C}$; Kr-Restkonzentration: 5 vpm)

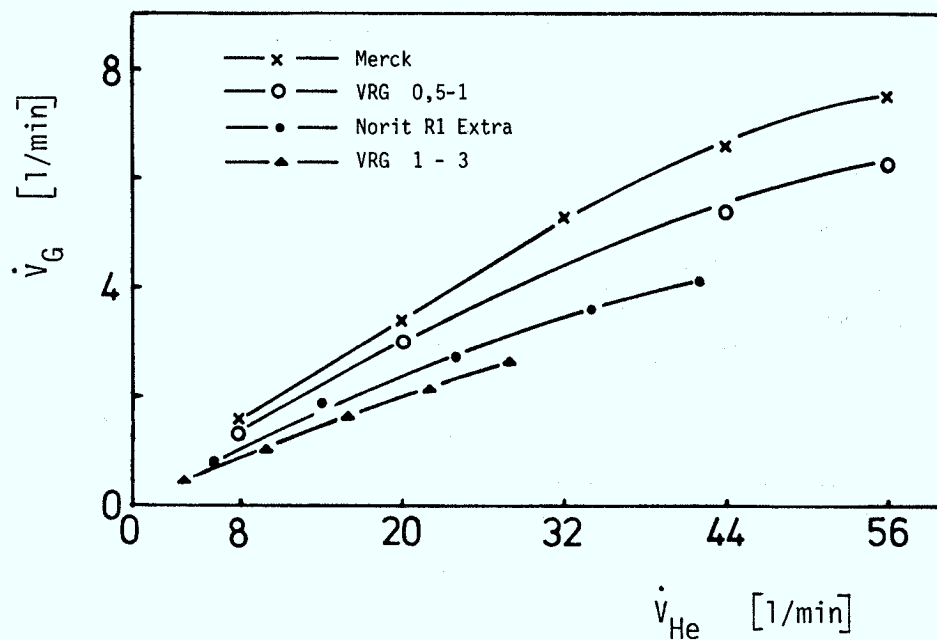


Abb. 42: Gasgemischdurchsatz in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz.
(Säule: 53mm x 3m; $T=26^{\circ}$ C; Kr-Restkonzentration: 10 vpm)

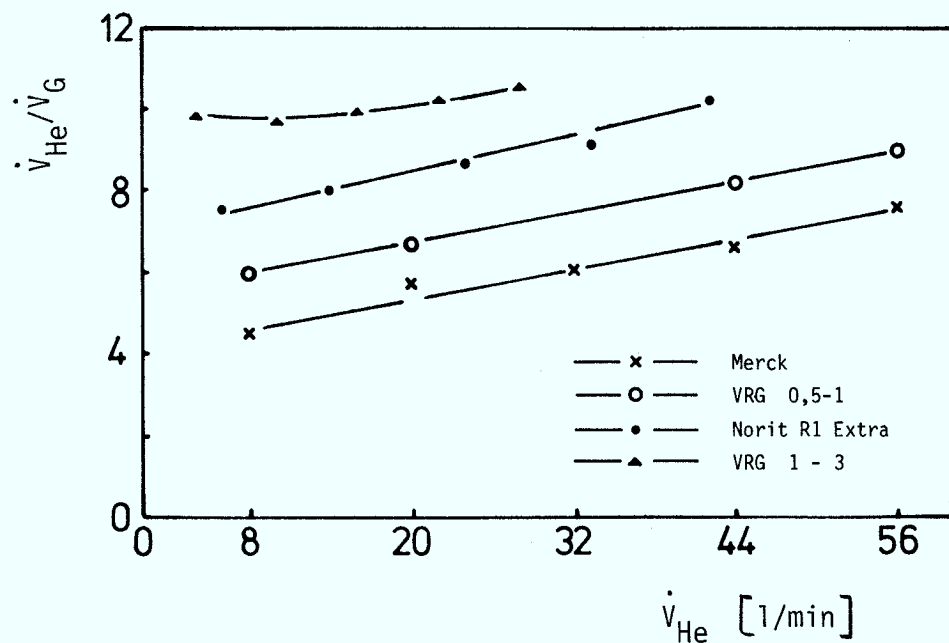


Abb. 43: Verhältnis des Heliumdurchsatzes zum Gasgemischdurchsatz in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz.
(Säule: 53mm x 3m; $T=26^{\circ}$ C; Kr-Restkonzentration: 10 vpm)

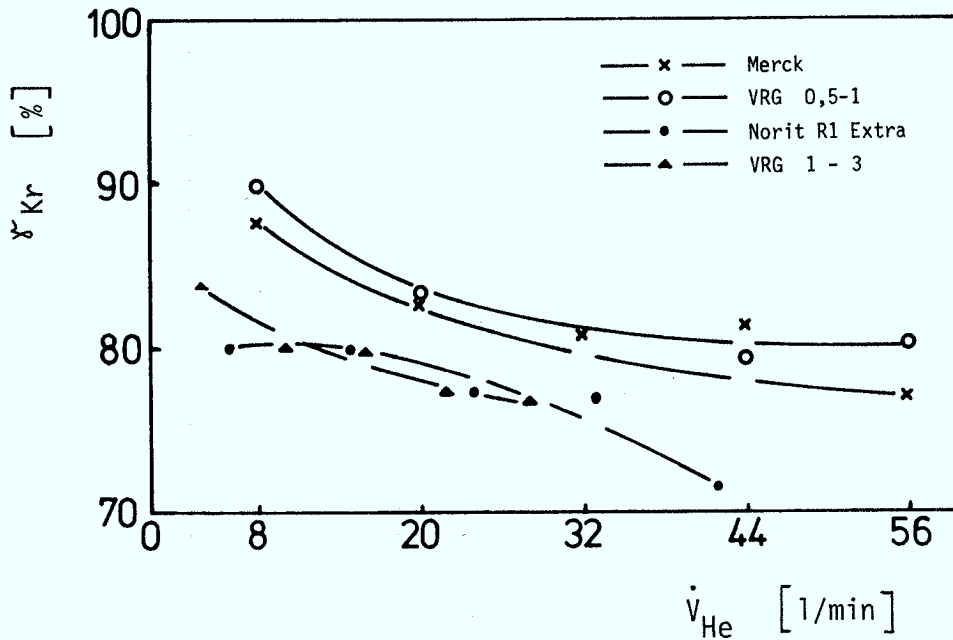


Abb. 44: Kryptonreinheit in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz.
(Säule: 53mm x 3m; $T=26^{\circ}$ C; Kr-Restkonzentration: 10 vpm)

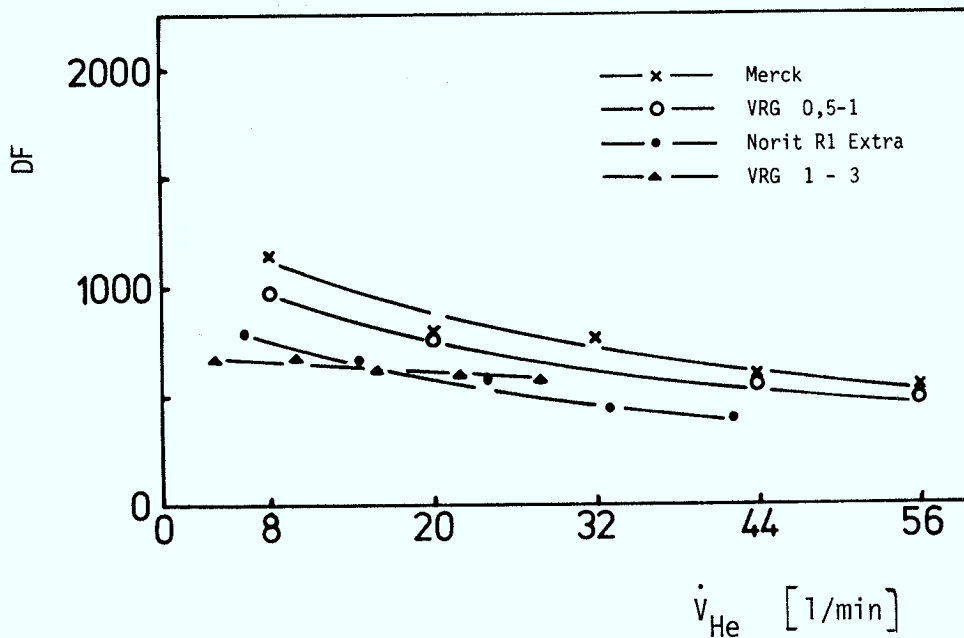


Abb. 45: Dekontaminationsfaktor in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz.
(Säule: 53mm x 3m; $T=26^{\circ}$ C; Kr-Restkonzentration: 10 vpm)

Für die beiden Adsorbentien Norit R 1 Extra und VRG 1-3 wurde, wie aus den Abb. 41 und 42 ersichtlich, ein niedrigerer Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ ermittelt. Dies ist unter anderem auf eine geringere Eignung zurückzuführen, auch größere Krypton-Luft-Gemischmengen zu trennen, wie die in Tab. 12 wiedergegebenen Werte für V_{Gmax} belegen.

Die Kryptonreinheit γ_{Kr} war, wie in Abb. 44 dargestellt, für die Adsorbentien Merck und VRG 0,5-1 nahezu identisch und ergab günstigere Werte als für die Aktivkohlen Norit R 1 Extra bzw. VRG 1-3.

Aus Abb. 45 sind die mit der jeweiligen Aktivkohlesorte erzielbaren Dekontaminationsfaktoren ablesbar. Eine Steigerung des Heliumdurchflusses $\dot{V}_{He}$ bewirkte bei jedem Adsorbens eine leichte Abnahme des Dekontaminationsfaktors. Auch hier konnten mit der Aktivkohle Merck im Vergleich zu den anderen Aktivkohlen die besten Ergebnisse erzielt werden.

Die Untersuchung sechs verschiedener Aktivkohlesorten mit unterschiedlichen Spezifikationen zeigte, daß mit der Aktivkohle Merck nicht nur der höchste Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ bei geringstem Heliumverbrauch, sondern auch der höchste Dekontaminationsfaktor erreicht wurde. Die Merck-Aktivkohle ist somit von den sechs Aktivkohlen am besten geeignet, die Trennung eines Krypton-Luft-Gemisches unter Anwendung der präparativen Gaschromatographie durchzuführen.

Vergleicht man die Spezifikationen der verschiedenen Aktivkohlesorten, die in Tab. 10 aufgeführt sind, miteinander, so ermöglicht eine hohe Adsorptionskapazität, die sich in einer großen inneren Oberfläche des Adsorbens widerspiegelt, nicht gleichzeitig einen hohen Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$. Vielmehr wird der Ablauf der Adsorptionskinetik bei der präparativen Gaschromatographie durch die Größe des Adsorbenskorn beeinflusst. Je kleiner die einzelnen Adsorbenskörner sind, umso größer wird die gesamte für eine bestimmte Säulengröße vorhandene Fläche des Grenzfilms, den jedes Adsorbenskorn umgibt. Im weiteren wird der Transportweg im kleinen Korn kürzer und damit der Transportwiderstand geringer. Eine Verkleinerung der Adsorbenskorngröße kommt einer Vergrößerung der fiktiven Trennstufenanzahl und damit einer Erhöhung der Trennleistung gleich.

5.4.6. Trennung mit Vorsäule

Die Auswertung der Chromatogramme, wie sie in Kap. 4.5. beschrieben ist, ergab, daß die maximal dosierbare Gasgemischmenge V_{Gmax} und der effektive Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ durch einen von 11% auf 1,9% reduzierten Kryptongehalt in Luft nicht beeinflußt wird. Die Trennkapazität des Adsorbens Aktivkohle für eine bestimmte Gasgemischmenge scheint in diesem speziellen Fall vom Luftpeak begrenzt zu werden. Demnach müßte der für eine bestimmte Trennsäule erzielbare Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ noch steigerungsfähig sein, wenn es gelingt, durch eine Vortrennung einen Teil der Luft abzutrennen, bevor die restliche Krypton-Luft-Gemischmenge in die Trennsäule dosiert wird.

Um den apparativen Aufwand, den die Installation einer zusätzlichen Säule vor der eigentlichen Trennsäule in Verbindung mit den notwendigen Ventilen und Regeleinrichtungen mit sich bringt, zu umgehen, wurde in Experimenten versucht, eine Vortrennung der Gasgemischkomponenten unter Zuhilfenahme des Dosierbehälters, der mit Aktivkohle gefüllt war, durchzuführen. Der Dosierbehälter mußte in diesem Falle allerdings während der Trennung ebenfalls mit dem Trägergas gespült werden. Ein mit Aktivkohle gefüllter Dosierbehälter, der im folgenden als Vorsäule bezeichnet wird, weist dazu mehrerer Vorteile auf.

Bei der Beladung der Vorsäule mit der pro Trennzyklus dosierbaren Gasgemischmenge gelten die Gesetzmäßigkeiten der Adsorption unter Gleichgewichtsbedingungen. Die Kryptonmoleküle, die eine höhere Adsorptionsfähigkeit als Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle aufweisen, können bis in die tiefsten Poren des Adsorbens diffundieren. Der während der Dosierung einhergehende Druckabfall in der Vorsäule läßt die Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle wegen ihrer geringeren Adsorptionsfähigkeit zuerst desorbieren. Die Analyse des die Vorsäule verlassenden Gasgemischstromes zeigte, daß bis zum vollständigen Druckabbau in der Vorsäule das Krypton im Adsorbens zurückgehalten wird, d.h., bei der Beladung der Vorsäule war die Kr-Front noch nicht bis zum Säulenausgang durchgebrochen. Erst durch Spülen der Vorsäule mit dem Trägergas Helium gelangte das Krypton zusammen mit dem restlichen Stickstoff und Sauerstoff aus der

Vorsäule in die Trennsäule. Die auf diese Weise vor der Trennsäule abgetrennte Luft konnte direkt in die Atmosphäre abgelassen werden, und damit die Trennsäule entlasten.

Ein weiterer Vorteil eines Aktivkohle gefüllten Dosierbehälters besteht darin, daß durch die Adsorption an der Aktivkohle der Behälterdruck um den Faktor 3 gesenkt wird.

Abb. 46 zeigt das Fließbild der Laboranlage zur Kryptonabtrennung von Luft unter Anwendung einer Vortrennung der Gemischkomponenten. Die Versuche wurden mit der Merck-Aktivkohle und dem Trägergas Helium bei einer Temperatur von 26°C durchgeführt. Sowohl die Trennsäule, als auch die Vorsäule hatten bei einer Länge von 1,5m einen Innendurchmesser von 19mm. Wie aus Abb. 46 ersichtlich, konnte die unter Einsatz der Vorsäule vorher abgetrennte Luft durch einen By Pass unter Umgehung der Trennsäule direkt zur Gasanalyse geleitet werden.

Zur Beladung der Vorsäule wurde der Trägergasstrom unterbrochen. Durch Absperren des Ventils (2) und gleichzeitigem Umlegen des Dreiwegehahns (1) strömte die für eine Dosierung benötigte Gasgemischmenge V_G aus dem Gasgemischvorratsbehälter in die

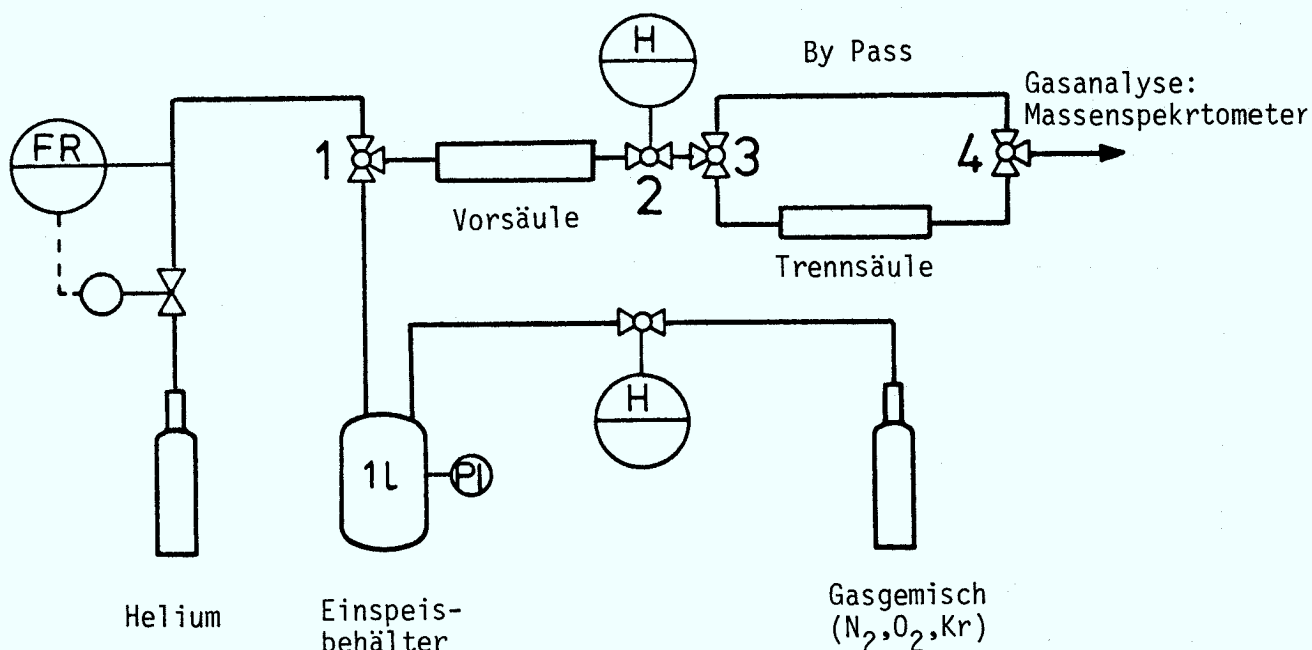


Abb. 46: Fließbild der Laboranlage zur Kryptonabtrennung von Luft

Vorsäule. Der Trennzyklus wurde durch das Öffnen des Ventils (2) und Freigabe des Heliumspülstroms (1) eingeleitet. Bis zum ersten Durchbruch des Kryptons aus der Vorsäule gelangte das Helium-Luft-Gemisch über den By Pass direkt in die Atmosphäre. Die eigentliche Dosierung der restlichen Krypton-Luft-Gemischmenge in die Trennsäule erfolgte durch gleichzeitiges Umlegen der Dreiwegehähne (3) und (4).

Da die in dieser Versuchsreihe gegebene Anordnung von Vorsäule und Trennsäule der Aufteilung einer 3m langen Trennsäule in zwei gleich lange Teilstücke mit einem zusätzlichen Auslaß hinter dem ersten Teilstück entspricht, wurden die aus den Meßschrieben ermittelten Zahlenwerte mit denen einer 1,5m bzw. 3,0m langen Trennsäule, die ebenfalls einen Durchmesser von 19mm hatte und mit Merck-Aktivkohle gefüllt war, verglichen. Die Ergebnisse werden jeweils für ein definiertes Krypton-Peak-Ende von 10 vpm Krypton-Restkonzentration wiedergegeben.

In Tab. 13 sind die ermittelten Zahlenwerte für den optimalen analytischen Trägergasdurchfluß $\dot{V}_{\text{He-opt}}$ und die pro Trennzyklus maximal dosierbare Gasgemischmenge V_{Gmax} dargestellt. Da für die jeweilige Anordnung der Trennsäulen die in der Aktivkohle ablaufenden Adsorptionsprozesse nicht beeinflußt werden, war der ermittelte Zahlenwert für $\dot{V}_{\text{He-opt}}$ in den drei betrachteten Fällen identisch. Wie aus den in Tab. 13 aufgeführten Werten für V_{Gmax} ersichtlich, konnte durch eine Vortrennung die maximal pro Zyklus zu trennende Gasgemischmenge V_{Gmax} beträchtlich gesteigert

	Vortrennung	1,5m Säule	3,0m Säule
$\dot{V}_{\text{He-opt}}$ [l/min]	0,5	0,5	0,5
V_{Gmax} [Nl]	8,0	1,5	4,5

Tab. 13: Optimaler analytischer Heliumdurchsatz und dosierte Gasgemischmenge für verschiedene Säulen

werden und übertraf den für eine 3m lange, ungeteilte Trennsäule ermittelten Wert um nahezu das Doppelte.

Der Einfluß einer Steigerung des Trägergasdurchflusses $\dot{V}_{\text{He}}$ auf den Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{G}}$, das Verhältnis des Heliumdurchsatzes zum Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{\text{He}}/\dot{V}_{\text{G}}$, die Kryptonreinheit γ_{Kr} und den Dekontaminationsfaktor DF ist für die jeweilige Säulenordnung in den Abb. 47 - 50 graphisch dargestellt.

Mit einer Vortrennung des Krypton-Luft-Gemisches durch eine Aufteilung der Säule in zwei gleiche Teilstücke ist, wie aus den Abb. 47 und 48 ersichtlich, nicht nur eine Steigerung des Gasgemischdurchsatzes $\dot{V}_{\text{G}}$ über die mit Hilfe einer ungeteilten Trennsäule ermittelten Werte hinaus möglich, sondern auch eine Senkung des entsprechenden Heliumverbrauchs. Diese Tendenz verstärkt sich mit zunehmendem Heliumdurchfluß $\dot{V}_{\text{He}}$. Die unterschiedliche Ausprägung des asymptotischen Verlaufs der in Abb. 47 dargestellten graphischen Beziehungen läßt vermuten, daß bei Einsatz der in Abb. 46 dargestellten Versuchsanordnung noch höhere Gasgemischdurchsätze $\dot{V}_{\text{G}}$ durch eine weitere Erhöhung des Heliumdurchflusses über den 14-fachen Wert von $\dot{V}_{\text{He-opt}}$ hinaus realisierbar sind.

Diese Ergebnisse sind insofern bemerkenswert, da im weiteren mit Hilfe der Vortrennung, wie aus den Abb. 49 und 50 ersichtlich, zusätzlich eine größere Kryptonreinheit γ_{Kr} in Verbindung mit einem höheren Dekontaminationsfaktor DF erreicht wurden. Die berechnete Kryptonkonzentration im von Luft abgetrennten Kryptonpeak betrug in allen Versuchen ca. 90% und der mit steigendem Heliumdurchfluß $\dot{V}_{\text{He}}$ leicht abfallende Dekontaminationsfaktor DF war größer als 1200 (s. auch Kap. 6.1.3.).

Da sowieso ein Gasgemischdosierbehälter erforderlich ist, wird der apparative Mehraufwand im Vergleich zu einer ungeteilten Säule gering. Wie bereits erwähnt, hat der mit Adsorbens gefüllte Dosierbehälter auch den sicherheitstechnischen Vorteil einer Druckreduzierung.

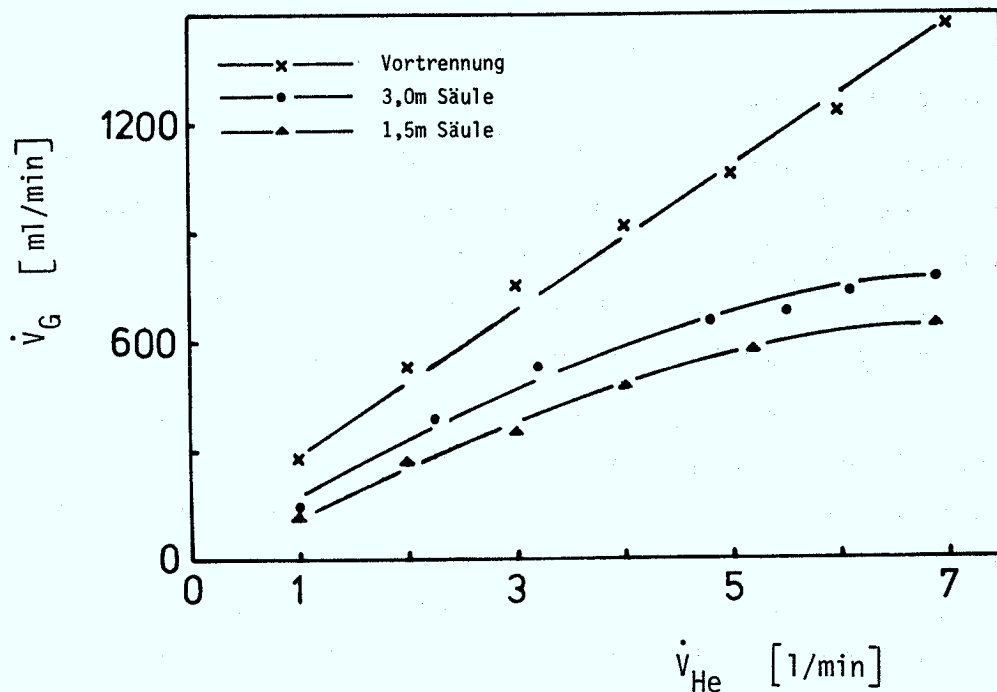


Abb. 47: Gasgemischdurchsatz in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz. (Säuleninnendurchmesser: 19mm; $T=26^{\circ}$ C; Kr-Restkonzentration: 10 vpm)

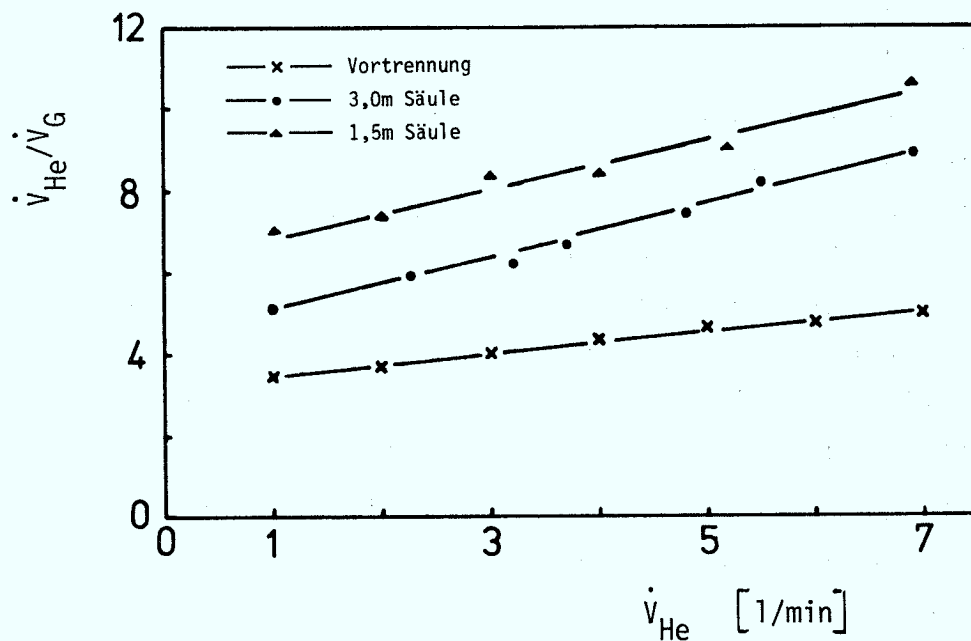


Abb. 48: Verhältnis von Heliumdurchsatz zu Gasgemischdurchsatz in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz. (Säuleninnendurchmesser: 19mm; $T=26^{\circ}$ C; Kr-Restkonzentration: 10 vpm)

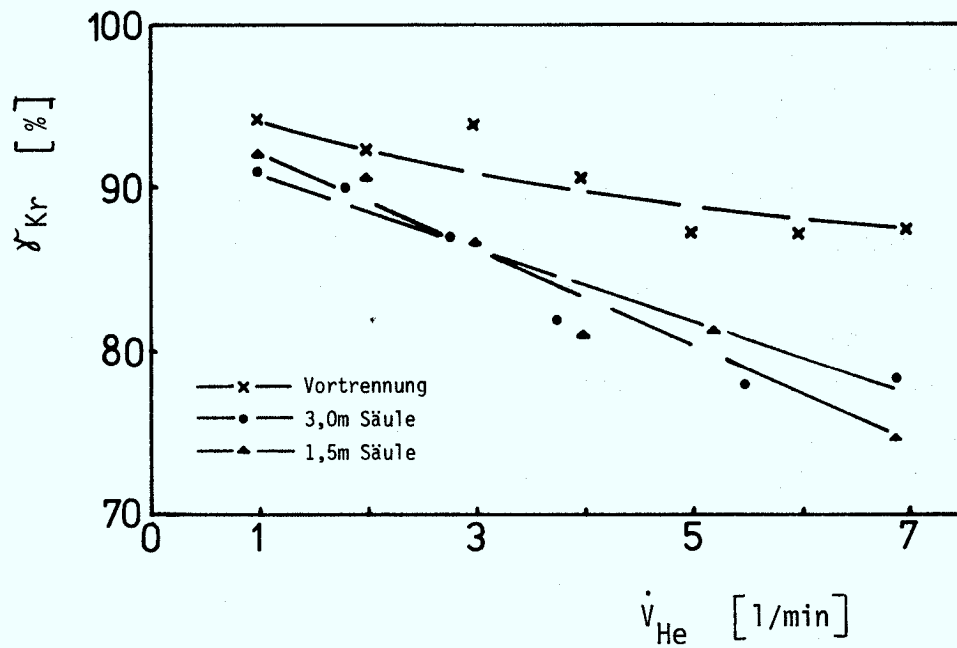


Abb. 49: Kryptonreinheit in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz.
(Säuleninnendurchmesser: 19mm; $T=26^{\circ}$ C; Kr-Restkonzentration: 10 vpm)

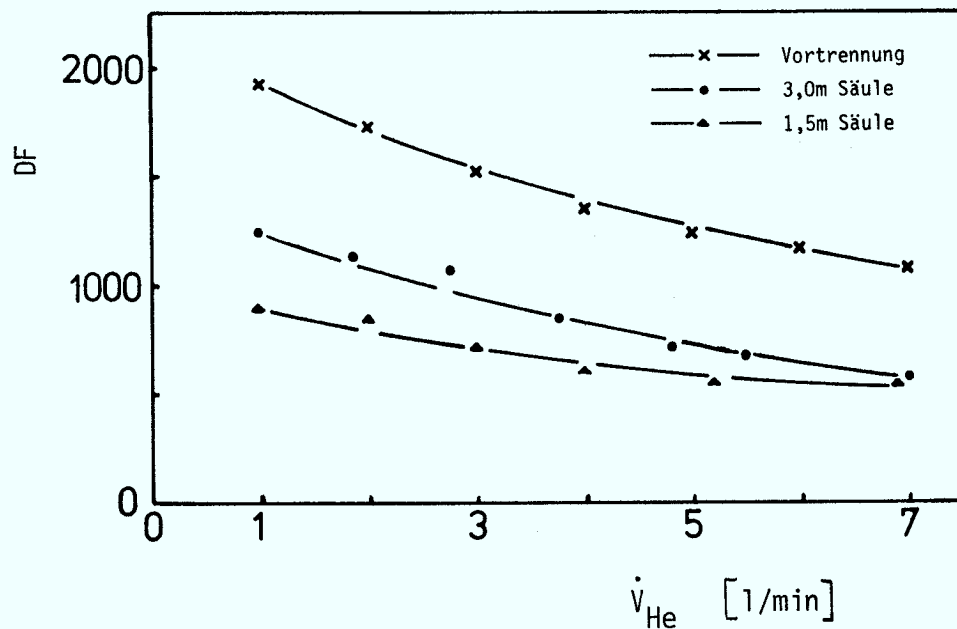


Abb. 50: Dekontaminationsfaktor in Abhängigkeit vom Heliumdurchsatz.
(Säuleninnendurchmesser: 19mm; $T=26^{\circ}$ C; Kr-Restkonzentration: 10 vpm)

6. Konzept einer Anlage zur Kryptonabtrennung aus dem vorgereinigten Auflöserabgas

Im letzten Verfahrensschritt einer Reinigungsanlage für das Auflöserabgas werden die Edelgase Krypton und Xenon mittels adsorptiver Trennverfahren aus dem vorgereinigten Abgas abgetrennt. In der letzten Stufe dieser adsorptiven Trennanlage wird aus dem verbliebenen Abgasstrom von ca. $2,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$, der etwa zu 99% aus Luft und zu 1% aus Krypton besteht, die Kryptonkomponente nach dem Prinzip der präparativen Gaschromatographie abgetrennt.

Aufgrund der Unabhängigkeit des Gasgemischdurchsatzes $\dot{V}_G$ gegenüber einem in Grenzen veränderten Kryptongehalt im Abgas (siehe Kap. 4.5.) können die beim Schneiden und Auflösen des abgebrannten Brennstoffs /35/ diskontinuierlich freigesetzten Spalteredelgase (siehe Abb. 51) den kontinuierlichen Betrieb einer adsorptiven Trennanlage nicht beeinträchtigen. Ausgehend von den Versuchsergebnissen wird das Konzept einer Anlage zur Kryptonabtrennung aus dem vorgereinigten Auflöserabgas entwickelt.

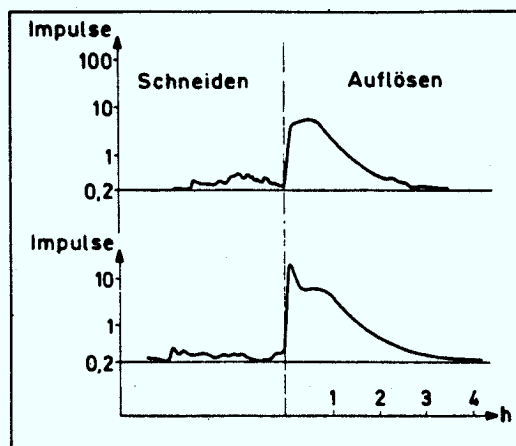


Abb. 51: Freisetzung von Kr-85 beim Schneiden und bei der Auflösung.

6.1. Entwurf und Dimensionierung der Kryptonabtrennanlage

6.1.1. Fließbild der Kryptonabtrennanlage

Abb. 52 zeigt das Fließbild einer Anlage zur Kryptonabtrennung aus dem vorgereinigten Auflöserabgas.

Trennsäule (11) und Dosierbehälter (4;5) sind u-förmig gebogene Rohre, um die Verbindungsleitungen so kurz wie möglich zu halten. Sie sind mit dem gleichen Adsorbens gefüllt und werden vom gleichen Trägergas gespült. Je nach Bedarf durchströmt der Trägergasstrom durch Schalten der Ventile jede Säule einzeln, oder in Reihenschaltung eine Vorsäule und die Trennsäule nacheinander.

Das zu trennende Gasgemisch wird alternierend in die jeweilig leere Vorsäule gepumpt. Während der Beladung der Vorsäule wird der die Säule durchströmende Trägergasstrom durch Schalten des Dreiwegehahns (2 bzw. 3) unterbrochen, und das Absperrventil (6 bzw. 7) geschlossen.

Die Vortrennung des Krypton-Luft-Gemisches wird durch Öffnen des entsprechenden Absperrventils (6 bzw. 7) bei gleichzeitiger Freigabe des Heliumspülstroms (2 bzw. 3) eingeleitet. Die mit Hilfe der Vorsäule abgetrennte Luft gelangt bis zum Kryptondurchbruch direkt in die Atmosphäre (8 bzw. 10). Die eigentliche Dosierung des vorgetrennten Gasgemisches in die Trennsäule erfolgt durch Umlegen der Dreiwegehähne (8 bzw. 10 und 9) bei Kryptondurchbruch, so daß die jeweilige Vorsäule und die Trennsäule in Reihe geschaltet sind. Durch Zuspeisen des Trägergases wird die noch in der Vorsäule befindliche Krypton-Luft-Gemischmenge in die Trennsäule gespült. Die Beladung der jeweiligen Vorsäule mit der nächsten Gasgemischcharge kann alternierend bei Unterschreiten einer bestimmten Krypton-Restkonzentration im ausgespülten Kryptonpeak erfolgen, parallel zu dem ablaufenden Trennzyklus in der Trennsäule.

Die Trennung der restlichen Gasgemischmenge erfolgt in der Trennsäule (11). Der Luftpeak wird auch hier bis zum Durchbruch des Kryptons direkt in die Atmosphäre abgelassen. Das mit Trägergas stark verdünnte Krypton gelangt durch Schalten des Dreiwegehahns (12)

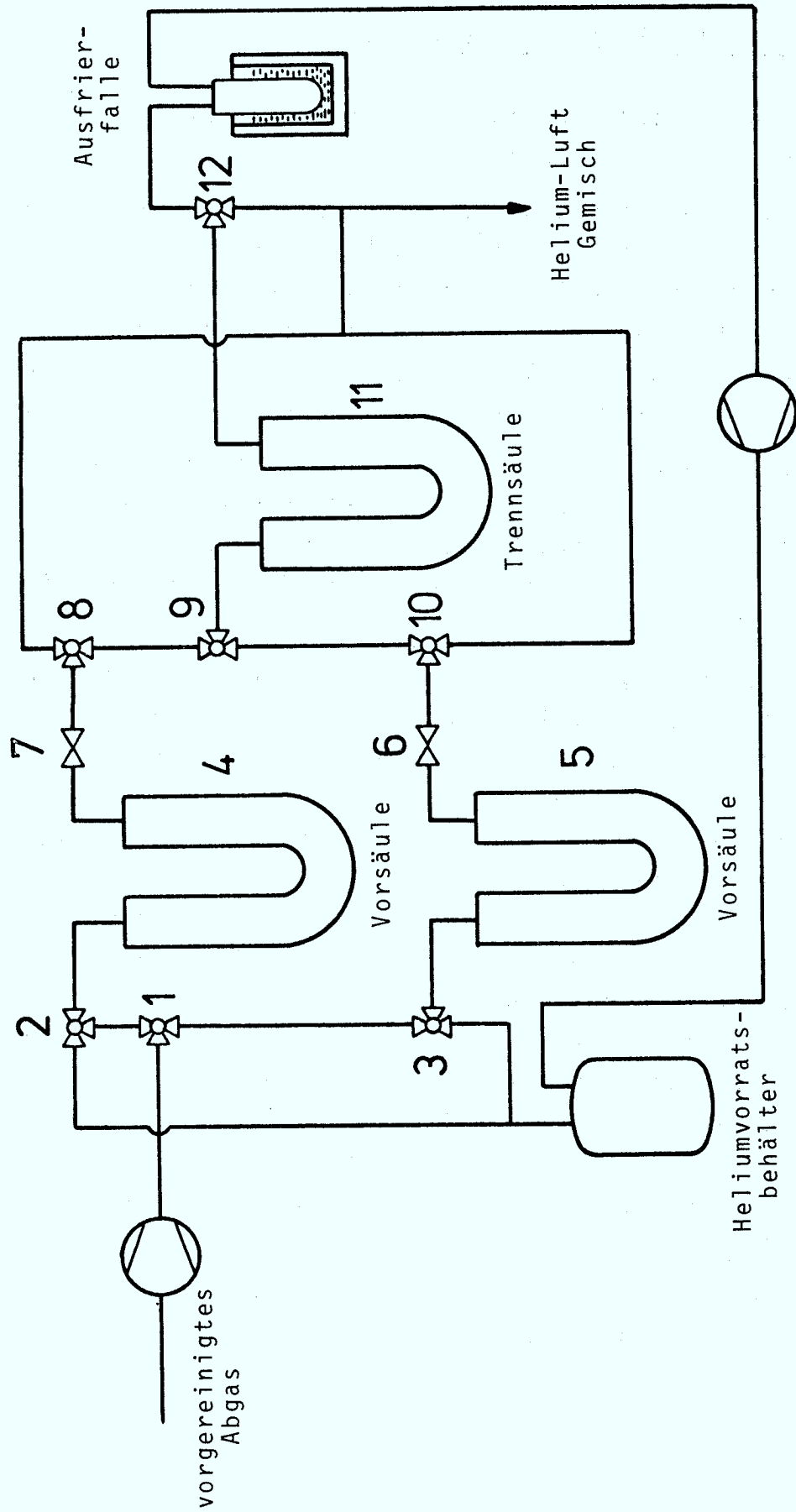


Abb. 52: Fließbild einer Anlage zur Kryptonabtrennung aus dem vorgereinigten Auflöserabgas.

zur Kryptonabscheideeinrichtung, in der das Krypton in einer Lagerflasche, die mit Aktivkohle gefüllt ist, bei tiefen Temperaturen sorbiert. Das in der Kryptonabscheideeinrichtung gereinigte Trägergas steht wieder zur Spülung der Säulen zur Verfügung.

6.1.2. Auslegungsdaten

Ausgehend von den in den Experimenten ermittelten Werten ergeben sich für das Konzept einer Anlage zur Kryptonabtrennung aus dem vorgereinigten Auflöserabgas folgende Auslegungsdaten, die in Tab. 14 zusammengefaßt wiedergegeben sind.

Vorsäule und Trennsäule sind mit Aktivkohle gefüllt, die möglichst feinkörnig sein muß. Als Trägergas kommt Helium zur Anwendung. Die Trennsäulentemperatur beträgt 20°C . Die Dosierung des Gasgemisches bzw. die Spülung der Säulen mit dem Trägergas erfordert jeweils einen geringen Überdruck in den entsprechenden Vorratsbehältern von max. 3 bar gegenüber dem drucklosen Trennsäulende. Ein Rohrleitungsdurchmesser von mindestens 15 cm verhindert den Aufbau eines zu großen Druckgefälles in den Leitungen.

Um eine Gasgemischmenge von $2,5\text{ Nm}^3/\text{h}$ trennen zu können, haben Dosierbehälter und Trennsäule jeweils ein Volumen von 20 dm^3 . Die beiden Säulen sind damit bei einem Innendurchmesser von 100mm jeweils 2m lang. Wie in Kap. 5.4.2. beschrieben, konnte mit einer Trennsäule, die bei einer Länge von 3m einen Innendurchmesser von 53mm hatte, eine Gasgemischmenge von $0,44\text{ Nm}^3/\text{h}$ getrennt werden. Durch eine Aufteilung dieser Trennsäule in zwei Teilstücke ist eine Durchsatzverdoppelung auf ca. $0,9\text{ Nm}^3/\text{h}$, analog den Ergebnissen aus Kap. 5.4.6, realistisch.

Durch eine Erhöhung des Adsorbensvolumens um den Faktor 3, d.h., eine Verdoppelung des Säulenninnendurchmessers bei gleicher Länge, kann dann der geforderte Gasgemischdurchsatz erreicht werden. In den im Kap. 5.4.3. beschriebenen Experimenten wurde eine proportionale Zunahme des Gasgemischdurchsatzes bei einer Erhöhung des Adsorbensvolumens bis zu einem Säulendurchmesser von

Trennsäule:	Länge	2 m
	Durchmesser	100 mm
Vorsäule:	Länge	2 m
	Durchmesser	100 mm
Adsorbens		Aktivkohle
Trärgas		Helium
Betriebstemperatur		20° C
Rohrleitung:	Durchmesser	15 mm
Gasgemischdurchsatz		2,5 Nm ³ /h
Heliumdurchsatz		12,5 Nm ³ /h
Heliumverbrauch (falls keine He-Reinigung)		4,2 Nm ³ /h

Tab. 14: Daten für das Konzept einer Anlage zur Kryptonabtrennung aus dem vorgereinigten Auflöserabgas.

53mm nachgewiesen. Diese Proportionalität kann auch bei einer weiteren Vergrößerung des Durchmessers um den Faktor 2 vorausgesetzt werden.

Eine zusätzliche Verlängerung der beiden Säulenteilstücke von 1,5m auf 2,0m erhöht bei gleichem Durchsatz die Kryptonreinheit (s. Kap.5.4.4.), so daß eine Kryptonkonzentration im von Luft abgetrennten Kryptonpeak nach Beseitigung des Heliums von über 90% gewährleistet ist. Die in den Experimenten ermittelten Werte für die Kryptonreinheit γ_{Kr} wurden unter Zugrundelegung der gemessenen Restkonzentrationen von Stickstoff und Sauerstoff im ausgespülten Kryptonpeak berechnet. Die Asymptote des aufgetragenen Ende des Luftpeaks wurde bei der Bestimmung der mittleren Restkonzentrationen der Einfachheit halber durch eine Gerade ersetzt. Somit stellen die berechneten Werte für die Kryptonreinheit γ_{Kr} untere Grenzwerte dar (s. Kap. 6.1.3.).

Ausgehend von den im Kap. 5.4.6. beschriebenen Versuchen, bei denen ein maximales Verhältnis von Heliumdurchsatz zu Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_{He}/\dot{V}_G$ von 5 ermittelt wurde, muß mit einem Heliumspülstrom für die Trennsäulen von ca. $12,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ gerechnet werden.

6.1.3. Kryptonabscheideeinrichtung

Das von der Luft abgetrennte und mit dem Trägergas Helium verdünnte Krypton wird in der Kryptonabscheideeinrichtung aus dem Trägergasstrom ausgefroren bzw. adsorptiv abgetrennt. Die Abscheidung des Kryptons findet bei tiefen Temperaturen direkt in der Zwischen- bzw. Endlagerflasche statt, die zu diesem Zweck mit Aktivkohle gefüllt ist. Den prinzipiellen Aufbau eines Behälters für die Kryptonabscheidung und Lagerung des Kryptons zeigt Abb. 53.

Die mit Aktivkohle gefüllte Lagerflasche besteht aus einem Edelstahlzylinder mit ventillosen, verschraubbaren Anschlüssen. Das Helium-Krypton-Gemisch wird durch den oberen, seitlichen Anschluß in die Flasche eingeleitet. Das reine Helium verläßt die Flasche durch das innere, zentrale Abzugsrohr.

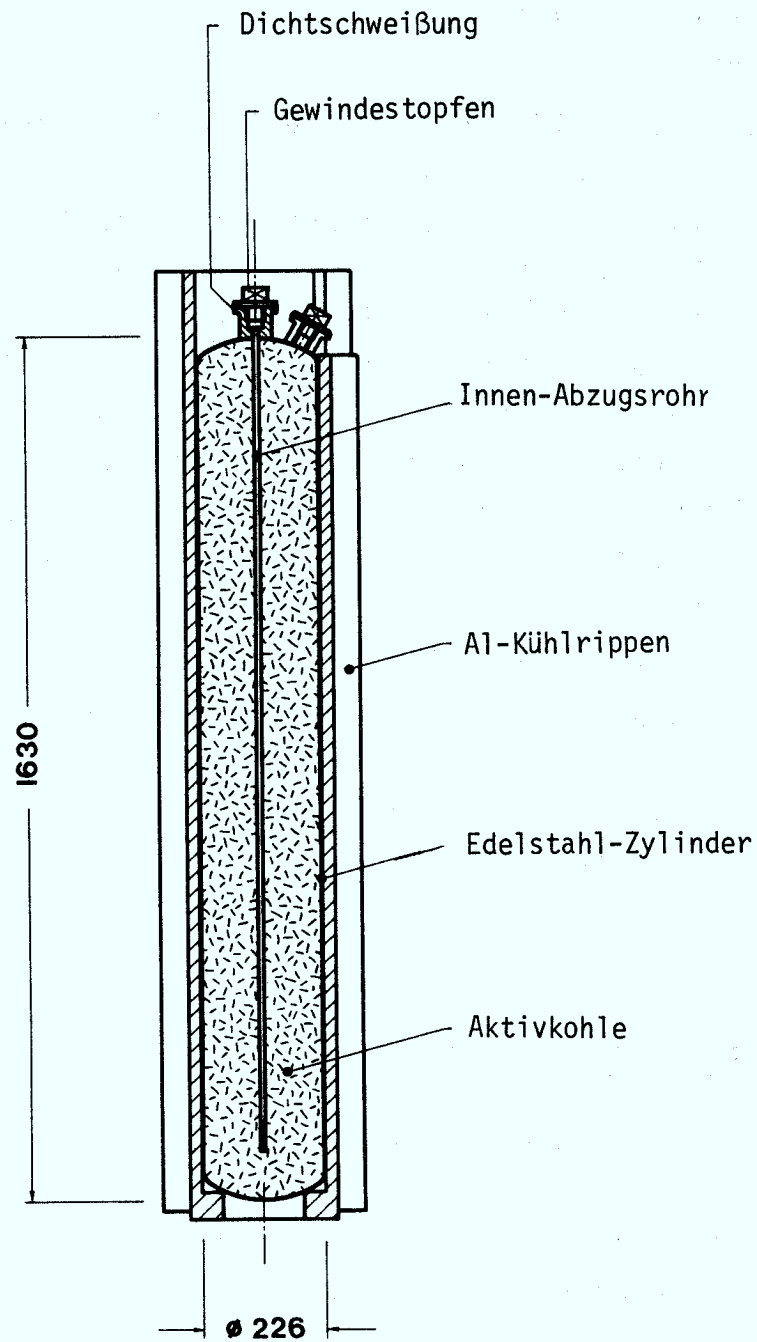


Abb. 53: Prinzipieller Aufbau eines Behälters für die Abtrennung des Kryptonanteils aus einem Helium-Trägergasstrom und die Lagerung des Kryptions.

Während der Beladung wird die Flasche tiefgekühlt (z.B. mit LN_2), und das Krypton sorbiert vollständig an der Aktivkohle. Nachdem die gewünschte Menge Krypton in der Flasche adsorbiert ist, wird die Zuführung beendet, und die Anschlüsse mit einem Gewindestopfen verschraubt. Das Dichtschweißen der Gewindestopfen gewährleistet den sicheren Einschluß des radioaktiven Kryptons.

Entsprechend einem früheren Laborexperiment /12/ wurde die Abscheidung des Kryptons unter den gewünschten Bedingungen untersucht. In Abb. 54 ist die dazu verwendete Abscheideflasche dargestellt.

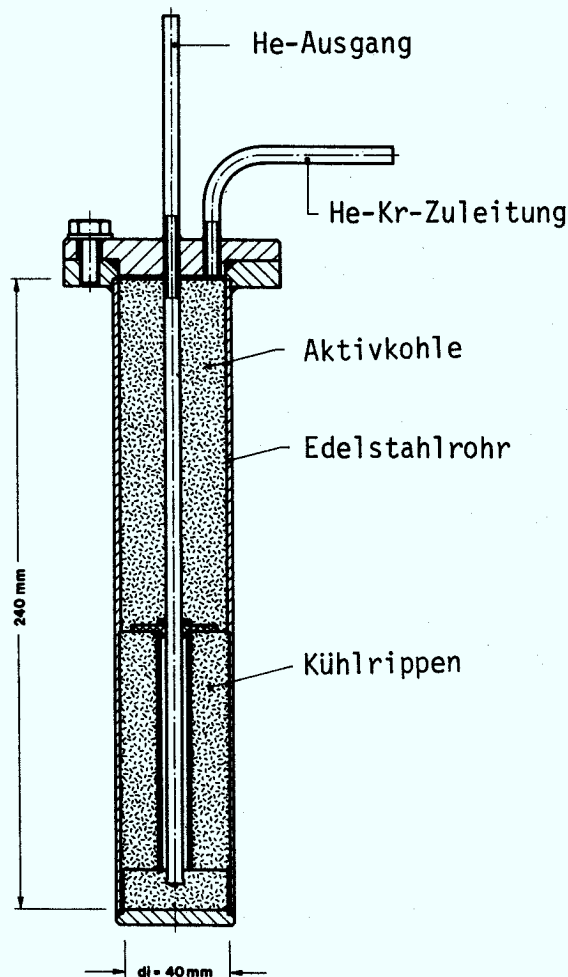


Abb. 54: Behälter für die experimentelle Untersuchung der Abscheidung von Krypton aus einem Heliumstrom.

Die Flasche war mit 100 g der Aktivkohle Merck gefüllt. Durch das Zentralrohr wurde ein Heliumgasstrom, der 5% Krypton enthielt, eingeleitet. Während eines Zeitraums von 100 min konnten 130 Nl des Gasgemisches durchgesetzt werden. Eine Verstopfung des inneren Zuführungsrohres ließ den Differenzdruck von 0,1 bar auf 3,0 bar ansteigen. Durch eine Analyse des die Abscheideflasche verlassenden Gasstroms in Abständen von 5min mit Hilfe eines Gaschromatographen wurde neben geringen Spuren von O_2 - N_2 -Verunreinigungen kein Krypton nachgewiesen. Die Nachweisempfindlichkeit lag in diesem Experiment bei 1 vpm. Die gesamte Kryptonmenge von 6,4 Nl wurde in der Flasche abgeschieden und eine Beladung der Aktivkohle von 27 Nl Krypton/l Aktivkohle erreicht. Nach /34/ wird z.B. lediglich eine Beladung von 15 Nl Kr/l Ak angestrebt.

Wegen der Verstopfungsgefahr des inneren Zuführungsrohres wird die Strömungsrichtung des Gasgemisches beim Beladen einer Lagerflasche gegenüber der in dem Experiment erfolgten Fließrichtung umgekehrt.

Um die tatsächlich vorhandene Kryptonreinheit γ_{Kr} in der von Luft abgetrennten Kryptonfraktion zu bestimmen, wurden Ausfrierversuche gemacht. Die Analyseeinrichtung bestand aus einem Massenspektrometer mit einer verbesserten Nachweisempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff <5 vpm und Stickstoff <10 vpm. Die Trennung des Krypton-Luft-Gemisches wurde mit der Merck-Aktivkohle und dem Trägergas Helium bei einer Temperatur von 26^0 C durchgeführt. Die Trennsäule hatte bei einer Länge von 3m einen Innendurchmesser von 19mm. Die für eine Gasgemischmenge von 4,5 Nl und einem Heliumdurchfluß von 7,0 l/min errechnete Kryptonreinheit γ_{Kr} betrug 81% (s. Kap. 5.4.4.).

Nach der Sorption der mit dem Trägergas Helium vermischten Kryptonfraktion in der tiefgekühlten Kryptonabscheideflasche wurde diese verschlossen und 1 Stunde auf 120^0 C erhitzt. Das vorher in der Abscheideflasche sorbierte Krypton-Luft-Gemisch konnte so desorbieren und verursachte einen Druckanstieg in der Flasche von ca. 1 auf 11 bar. Die Messung des ausströmenden Krypton-Luft-Gemisches erbrachte eine tatsächliche Kryptonreinheit γ_{Kr} von 96%. Diese Messung zeigt, daß die Werte für die

berechnete Kryptonreinheit (wie erwähnt) alle auf der sicheren Seite liegen. Der so gewonnene Spielraum kann dazu benutzt werden, den Gasgemischdurchsatz $\dot{V}_G$ zu erhöhen. Ein Kontrollversuch ergab dann auch bei einem Heliumdurchfluß von 7,0 l/min und einer Gasgemischmenge von 7,0 Nl eine gemessene Kryptonreinheit γ_{Kr} von 92%.

6.1.4. Heliumreinigung

Durch die Reinigung des Heliums in der Kryptonabscheideeinrichtung ist es möglich, das Trägergas für den Trennprozeß wiederzuverwenden. Dazu wird das Helium nach Verlassen der Kryptonlagerflasche in den Heliumvorratsbehälter zurückgepumpt.

Die Reinigung des mit der abgetrennten Luft ausgespülten Heliums kann dagegen mit einer handelsüblichen Helium-Reinigungsanlage erfolgen. Solche Anlagen arbeiten ebenfalls nach dem Prinzip der Adsorption der Verunreinigungen an Adsorbentien und sind Stand der Technik. Nach diesem Prinzip werden z.B. Verunreinigungen des Kühlmittels Helium des AVR-Reaktors (KFA-Jülich) in einer speziell konstruierten Helium-Reinigungsanlage beseitigt.

Da jedoch die Ausspülung der abgetrennten Luft nur etwa ein Drittel der Trennzyklusdauer in Anspruch nimmt, wäre der Durchsatz in einer Helium-Reinigungsanlage maximal $4,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Bei einem auch für die Zukunft realistischen Heliumpreis von ca. 15 DM für 1 Nm^3 scheint es überlegenswert zu sein, auf eine Reinigung des mit der Luft ausgespülten Heliums ganz zu verzichten, und das Helium-Luft-Gemisch in die Atmosphäre abzulassen.

6.2. Sicherheitsbetrachtungen

Störfälle, die die Sicherheit der Kryptonabtrennanlage gefährden können, sind:

1. Brennen der Aktivkohle.
2. Ausfall von Anlagenkomponenten bei der Vorreinigung.
3. Ausfall der Stromversorgung.
4. Nachlassen der Trennleistung der Aktivkohle.

Zu 1. Das Entzünden der Aktivkohle in den Trennsäulen ist wegen der Betriebstemperatur von 20°C sehr unwahrscheinlich. Sollte dennoch durch äußere Einwirkungen die Zündtemperatur von ca. 360°C in den Trennsäulen erreicht werden, ist ein Glimmen der Aktivkohle durch einfaches Spülen der Säulen mit dem Trägergas Helium sofort zu stoppen. Ein schlagartiges Abbrennen bzw. Ausbrennen der Aktivkohle in den Säulen ist selbst unter reiner Sauerstoffatmosphäre nicht möglich.

Zu 2. Ein Ausfall von Anlagenkomponenten bei der Vorreinigung des Auflöserabgases würde einen verstärkten Eintrag von Verunreinigungen in die Kryptonabtrennanlage zur Folge haben. Das Auftreten höherer Konzentrationen einiger Bestandteile des ungereinigten Auflöserabgases (z.B. CO_2 oder NO_x) führt nach kurzer Zeit zu einer Abnahme der Trennleistung der Aktivkohle. In diesem Falle wäre ein Austausch der Säulenfüllung notwendig.

Zu 3. Ein Ausfall der Stromversorgung führt zu einer Unterbrechung der Gaszuführung in die Vorsäule bzw. den Heliumvorratsbehälter, die beide einen Überdruck von maximal 3 bar haben. Ein gerade ablaufender Trennzyklus kann aufgrund des vorhandenen Überdrucks im Heliumbehälter zu Ende geführt werden, so daß sich nach dem Trennzyklus keine relevanten Mengen an radioaktivem Krypton in den Trennsäulen befinden.

Zu 4. Ein Nachlassen der Trennleistung der Aktivkohle konnte in den ca. 200 Trennzyklen mit der Merck-Aktivkohle nicht festgestellt werden. Industrieanlagen, die Aktivkohle zu adsorptiven Trennverfahren einsetzen, berichten übereinstimmend von sehr langen Standzeiten /26/. Sollte die Trennleistung unterhalb eines vorgegebenen Wertes abfallen, bereitet ein Austausch der Säulenfüllung keine besonderen Probleme.

6.3. Vergleich alternativer Edelgasabtrennanlagen

Es werden drei alternative Verfahren zur Kryptonrückhaltung aus dem vorgereinigtem Auflöserabgas miteinander verglichen /9/:

- Die kryogene Rektifikation.
- Die drucklose Edelgaswäsche mit R-12.
- Die adsorptive Abtrennung unter Anwendung der präparativen Gaschromatographie.

Die drei genannten Verfahren weisen einen unterschiedlichen Entwicklungsstand auf. Hier sollen nur die wesentlichsten Kriterien diskutiert werden.

Kr-85-Inventare

Die Kr-85-Inventare in den jeweiligen Abtrennanlagen sind, wie aus Tab. 15 ersichtlich, sehr unterschiedlich. Die angegebenen Zahlenwerte gelten für eine 350-jato-Wiederaufarbeitungsanlage mit einer Auflöserspülluftmenge von $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Als Konsequenz eines großen Kr-85-Inventars in einer Trennanlage ergeben sich z.B.: eine hohe Personendosis bei Freisetzungsfällen, eine aufwendige Strahlenabschirmung, eine inventarproportionale thermische Kr-85-Nachzerfallswärmeleistung, sowie eine inventarproportionale Kr-85 induzierte Radiolyse. Verfahren mit kleinen radioaktiven Inventaren, wie die Edelgaswäsche bzw. die adsorptive Kryptonabtrennung, sind aus sicherheitstechnischen Gründen vorzuziehen. Die kryogene Rektifikationsanlage bedarf wegen ihres hohen Kryptoninventars eines hohen apparativen Aufwands.

	Kryogene Rektifikation	Edelgaswäsche	adsorptive Trennung
Das Kr-85 Inventar ist in grober Näherung	proportional dem Abgasfluß, unabhängig vom Tagesdurchsatz	unabhängig vom Abgasfluß, proportional dem Tagesdurchsatz	proportional dem Abgasfluß, proportional dem Tagesdurchsatz
Kr-85 Anlageninventar	600.000 Curie	1.000 Curie	2.000 Curie
mittlere Verweilzeit	1 Monat	1 Stunde	2 Stunden
Zeitdauer bis zum stationären Betriebszustand	3 Monate	3 Stunden	2 Stunden

Tab. 15: Kr-85-Inventare in Kryptonabtrennanlagen für 350-jato-WAA

Energieverbrauch

Der Energieverbrauch steigt bei allen drei Verfahrensalternativen in erster Näherung proportional zum Abgasdurchfluß. Bei der Abschätzung des Gesamtenergiebedarfs muß zwischen der Vorreinigung und dem eigentlichen Trennprozeß unterschieden werden. Da die kryogene Rektifikation und die drucklose Edelgaswäsche bei Temperaturen unterhalb von -150°C durchgeführt werden, bedarf es einer aufwendigen Vorreinigung des Abgases von ausfrierbaren Bestandteilen. So ist z.B. bei der kryogenen Rektifikationsanlage der Energieverbrauch bei der Vorreinigung ca. 8 mal höher als der Energieverbrauch der eigentlichen Trennkolonnen und ca. 4 mal höher als bei der Vorreinigung der Edelgaswäsche. Insgesamt wird der Energieverbrauch einer kryogenen Rektifikationsanlage um 50% höher veranschlagt als bei der Edelgaswäsche.

Der Energieverbrauch für die adsorptive Kr-Abtrennung dürfte ähnlich wie bei diesen beiden Verfahren sein. Im Vergleich mit der Edelgaswäsche wird durch den diskontinuierlichen Betrieb der Adsorptionssäulen für die Xe-Vorabtrennung und die Kr-Anreicherung eine höhere Heiz- und Kühleistung erforderlich sein. Dieser höhere Energieverbrauch dürfte aber durch die bessere Adsorptionskapazität der Aktivkohle gegenüber der Adsorptionskapazität des Freons zum Teil ausgeglichen werden.

Der Energieverbrauch der eigentlichen präparativen Gaschromatographie ist gering, da der Trennprozeß bei Raumtemperatur stattfindet.

Radiolyse und Korrosion

Die Bildungsrate von Radiolyseprodukten durch Strahleneinwirkung ist proportional dem Kryptoninventar der jeweiligen Anlage, sowie der Konzentration von radiolysierbaren Verunreinigungen. So ist z.B. die Anreicherung von aus O_2 gebildetem O_3 (Ozon) in der kryogenen Rektifikationsanlage bedenklich, da unter bestimmten Bedingungen Explosionsgefahr besteht. Weiterhin ist die Bildung von Radiolyseprodukten vom verfahrenstechnischen Standpunkt her betrachtet problematisch, da diese sich im Sumpf der Rektifizierkolonnen ansammeln und zu Verstopfungen führen können. Interventionen zur Reinigung der Anlage sind dann unvermeidlich.

Die Bildungsrate von Radiolyseprodukten ist bei der Edelgaswäsche bzw. adsorptiven Kryptonabtrennung wegen des niedrigen Krypton-Inventars gering. In den beiden Verfahren treten bei Vorhandensein geringer Mengen von Verunreinigungen keine Störungen des Abtrennvorgangs auf. Der Gefahr einer Korrosion von Apparateteilen kann durch eine entsprechende Materialauswahl begegnet werden.

Reinheit des abgetrennten Kryptons

Die Reinheit des abgetrennten Kryptons ist bei der kryogenen Rektifikation größer als 99%, und sowohl bei der Edelgaswäsche als auch bei der adsorptiven Kryptonabtrennung größer als 90%. Mit allen drei Verfahren werden Dekontaminationsfaktoren weit über 100 erreicht. Die in den entsprechenden Laboranlagen gemessenen Kryptonreinheiten lassen sich für die Edelgaswäsche und die adsorptive Kryptonabtrennung verbessern, wenn durch eine entsprechende Kolonnenauslegung die Trennstufenanzahl erhöht wird (s. Kap. 5.4.4.).

Anfälligkeit für Betriebsstörungen

Die Wahrscheinlichkeit von Betriebsstörungen steigt mit der Komplexität eines Systems. Durch die aufwendigere Meß-, Steuer- und Regeltechnik des kryogenen Verfahrens bzw. der Edelgaswäsche werden diese Trennanlagen komplex. Aus diesen Gründen muß man die Zuverlässigkeit und damit auch die Verfügbarkeit der kryogenen Rektifikationsanlage weniger vorteilhaft einschätzen. Die Zuverlässigkeit der einfachen Kaltwäsche und der Betrieb von Heizern, Kühlern und redundanten Umwälzpumpen bei einer R-12 Wäsche wird günstiger beurteilt /9/.

Der einfache Anlagenaufbau in Verbindung mit einer einfachen Steuerung (es müssen keine bestimmten dem Gasdurchsatz angepaßten Flußverhältnisse in den Trennsäulen eingestellt und geregelt werden) lassen die Anfälligkeit einer adsorptiven Trennanlage für Betriebsstörungen gegenüber den zum Vergleich herangezogenen

Verfahrensvarianten günstiger erscheinen. Der unter einem geringen Druckgefälle bei Raumtemperatur ablaufende Trennprozeß und das geringe Kryptoninventar sind in Bezug auf die Betriebssicherheit ein Vorteil der adsorptiven Kryptonabtrennanlage.

Kostenabschätzung

Eine detaillierte Kostenberechnung wurde für alle drei Verfahrensalternativen nicht ausgeführt. Hier sollen nur die einzelnen, die Kosten beeinflussenden, Kriterien genannt werden. Nach /9/ wurde vor etwa 10 Jahren eine Studie zur kryogenen Abtrennung und Freonwäsche durchgeführt. Sie setzt etwa vergleichbare Trennkolonnenkosten ein. Wegen der komplexen und energieintensiven Vorreinigung, der erforderlichen Abschirmung des hohen Kryptoninventars, sowie der zusätzlichen Sicherheitsmaßnahmen aufgrund des Druckbetriebs wird die kryogene Abtrennung den höchsten technischen Aufwand und damit auch die höchsten Kosten verursachen. Eine Kostenschätzung für eine Anlage zur Edelgaswäsche mit R-12 ergibt eine günstigere Kostensituation als bei der kryogenen Rektifikation.

Die geringsten Gesamtkosten werden für eine adsorptive Trennanlage veranschlagt. Da die Höhe der Investitionskosten unter anderem von der Komplexität der Anlage, der notwendigen Abschirmung des vorhandenen Kryptoninventars und evtl. erforderlichen Spezialkonstruktionen abhängt, wird der Bau einer adsorptiven Trennanlage die vergleichsweise geringsten Investitionskosten verursachen.

7. Zusammenfassung

Im letzten Verfahrensschritt einer Reinigungsanlage für das Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage soll das radioaktive Nuklid Kr-85 von der Luft abgetrennt werden, um es anschließend in sicherer Weise bis zu einer Weiterbenutzung bzw. -verwendung zwischengelagern zu können. Die Kryptonabtrennung kann unter Anwendung der präparativen Gaschromatographie durchgeführt werden. Dabei wird das Gasgemisch zunächst an geeigneten Festkörpern gemeinsam adsorbiert, und danach durch einen Trägergasstrom eine Auftrennung in die einzelnen Fraktionen durch selektive Desorption erzwungen.

In einem ersten Verfahrensschritt der adsorptiven Trennanlage soll durch teilweise Rezyklierung der vorgereinigten Spülluft in den Auflöser die Abgasmenge für die eigentliche Edelgasabtrennanlage auf evtl. die Hälfte verringert werden. Gleichzeitig wird dabei das restliche NO_x aus dem Abgas an Molsieb zurückgehalten und ebenfalls in den Auflöser zurückgeleitet. Im zweiten Verfahrensschritt wird das Xenon aus dem Abgas mittels Adsorption an Aktivkohle abgetrennt und gleichzeitig das Krypton im Abgas angereichert. In der dritten und letzten Verfahrensstufe wird die restliche Abgasmenge, die praktisch das gesamte Krypton enthält, unter Anwendung der präparativen Gaschromatographie in ihre Bestandteile Luft und Krypton aufgetrennt. Dazu wird das Abgas chargenweise mittels eines Trägergases durch eine mit einem Adsorbens gefüllte Trennsäule gespült und chromatographisch in die Komponenten zerlegt. Aus dem die Trennsäule verlassenden Trägergasstrom, der die Kryptonfraktion enthält, wird dann das Krypton direkt in mit Aktivkohle gefüllte Lagerflaschen abgeschieden.

In Laborexperimenten wurde zunächst mit Hilfe eines Gaschromatographen untersucht, welche Kombination von Adsorbens und Trägergas den größten Abgasdurchsatz zuläßt. Die optimalen Betriebsparameter für jede Paarung Adsorbens-Trägergas wurden in orientierenden Vorversuchen unter Bedingungen, wie im analytischen Betrieb üblich, bestimmt, und dann auf den präparativen Betrieb übertragen. Durch die Bestimmung der maximal dosierbaren Gasgemischmenge pro Trennzyklus, bei der Krypton noch vollständig von der Luft abgetrennt wird, wurde der mittlere Abgasdurchsatz errechnet.

Die Untersuchung von zehn verschiedenen Adsorbentien ergab, daß nur fünf Säulenmaterialien geeignet für einen präparativen Betrieb sind. Der höchste Gasgemischdurchsatz wurde mit der Kombination Aktivkohle-Helium erzielt. Die Trenntemperatur von ca. 30°C erwies sich als optimal. Tieferen Temperaturen lassen noch einen höheren Durchsatz erwarten, wurden hier aber nicht näher untersucht.

Um die in der letzten Verfahrensstufe der Auflöserabgasreinigung anfallende Spülluftmenge von $2,5\text{ Nm}^3/\text{h}$ verarbeiten zu können, muß das Volumen der Trennsäule gegenüber den in der analytischen Gaschromatographie üblichen Säulen um ein Vielfaches vergrößert werden. Durch Experimente mit einer für diesen Zweck gebauten Kryptonabtrennanlage wurde die günstigste Säulengeometrie unter Berücksichtigung einer Maßstabsvergrößerung ermittelt, sowie ein dem Durchsatz angepaßtes Gasgemischdosiersystem. Durch eine Aufteilung der Trennsäule in zwei Teilstücke mit einem zusätzlichen Auslaßventil nach dem ersten Teilstück konnte der Durchsatz durch eine Vortrennung des Gasgemisches vor der eigentlichen Dosierung in die Trennsäule bei gleichem Adsorbensvolumen verdoppelt werden.

Das Konzept für eine chromatographische Kryptonabtrennanlage für einen Abgasdurchsatz von $2,5\text{ Nm}^3/\text{h}$ sieht ein Adsorbensvolumen von 40 dm^3 vor, das auf zwei Säulenteilstücke, die jeweils bei einer Länge von 2m einen Innendurchmesser von 100mm haben, verteilt sind. Das Adsorbens Aktivkohle sollte möglichst feinkörnig sein. Der für den Betrieb dieser Säulen erforderliche Heliumvolumenstrom ist etwa fünfmal größer als der Abgasstrom. Die erzielbare Kryptonreinheit ist größer 90% bei einem Dekontaminationsfaktor von größer 1000.

Die Abschätzung von Störfallmöglichkeiten und deren Auswirkungen zusammen mit einer Kostenschätzung führte im Vergleich zu den bestehenden Verfahrensalternativen zu einer positiven Bewertung einer adsorptiven Kryptonabtrennanlage.

8. Nomenklatur

b_H	Peakbreite in halber Höhe
D_{eff}	Diffusionskoeffizient
d_i	Säuleninnendurchmesser
DF	Dekontaminationsfaktor
H	Trennstufenhöhe
k_f	Stoffübergangskoeffizient
n	Trennstufenanzahl
n_{ads}	adsorbierte Menge
$\dot{n}_{ads}$	Geschwindigkeit des Adsorptionsvorgangs
r	Retention
R	Auflösung
S	Trennschärfe
T	Trennsäulentemperatur
t_r	Retentionszeit
t_{dr}	Gesamtretentionszeit
t_d	Totzeit
u	Trägergasgeschwindigkeit
$u_{präp}$	Trägergasgeschwindigkeit bei präp. Versuchen
u_{opt}	Trägergasgeschw. bei opt. analytischen Bedingungen
V_G	dosierte Gasgemischmenge
$\dot{V}_G$	Gasgemischdurchsatz
$\dot{V}_{He}$	Heliumdurchsatz
$\dot{V}_T$	Trägergasdurchsatz
We	Trennzykluszeit
γ_{Kr}	Kryptonkonzentration
ε	Porosität
σ	Streuung

9. Litaraturverzeichnis

- /1/ H. Fischerhof
Atomgesetz mit Verordnungen
8. Auflage, Nomos Verlagsgesellschaft, Baden-Baden (1978)
- /2/ E. Henrich und W. Weinländer
Behandlung des Scheren- und Auflöserabgases,
in: Chemie der Nuklearen Entsorgung, Thiemig-Taschenbücher
Band 66, Teil II (1978), 110-141
- /3/ D. Richter
Beseitigung radioaktiver Gase aus Kernanlagen,
Kernenergie 15, 9 (1972), 293-302
- /4/ H. Ringel, M. Barnert-Wiemer, E. Zimmer
Zurückhaltung der flüchtigen radioaktiven Spaltprodukte,
Chemie der Entsorgung von Kernkraftwerken,
Jül-Conf- 33 (1979), 21-23
- /5/ H. Geiß, M. Paschke
Radioökologie - Die Emission von Radionukliden und ihr
Verhalten in der Nahrungskette und im menschlichen Körper,
in: Tatsachen über Kernenergie, Giradet Verlag (1980)
204-224
- /6/ P.C. Schmidt
Alternativen zur Verminderung der C-14-Emission bei der
Wiederaufarbeitung von HTR- Brennelementen
Jül-1567, (1979)
- /7/ F. Hilbert
Erzeugung und Freisetzung von radioaktiven Krypton- und
Xenonisotopen durch Kernreaktionen und Wiederaufarbeitungs-
anlagen und die voraussichtliche radiologische Belastung
bis zum Jahr 2000.
Bericht KFK 2035, (1974)

- /8/ D. Niephaus
Sicherheitstechnische Untersuchungen und Störfallanalysen
zu Beseitigungsmethoden des aus dem Auflöserabgas einer
Wiederaufarbeitungsanlage für LWR-Kernbrennstoffe abge-
trennten Krypton-85.
Jül-1765, (1982)
- /9/ E. Henrich, R.v. Ammon, K.H. Ebert
Beschreibung und Vergleich von zwei Verfahren zur Spalt-
kryptonrückhaltung bei der Wiederaufarbeitung.
Primärbericht KFK, Institut für heiße Chemie, (März 1982)
- /10/ H. Jüntgen et al.
Versuche zur adsorptiven Abtrennung von Edelgasen aus dem
Abgas einer Wiederaufarbeitungsanlage.
Kerntechnik 20, 10 (1978), 450-456
- /11/ Empfehlungen der Strahlenschutzkommission,
Bundesanzeiger Nr. 132, vom 23.07.1975
- /12/ H. Ringel
Verfahrenskonzept zur Abtrennung des radioaktiven Kryptons
aus dem Auflöserabgas mittels Adsorption.
Jül-1733, (1981)
- /13/ D.T. Pence
Critical review of noble gas treatment systems,
16 th DOE Nuclear Cleaning Conference, San Diego (1980)
- /14/ "Bericht über das in der Bundesrepublik Deutschland ge-
plante Entsorgungszentrum für ausgediente Brennelemente
aus Kernkraftwerke".
Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Wieder-
aufarbeitung von Kernbrennstoffen m.b.H. Hannover (1977)
- /15/ R. Böhnert
Die Behandlung flüchtiger Radionuklide in Wiederaufar-
beitungsanlagen für Kernbrennstoffe.
Jül-1089-CT, (1974)

- /16/ S.A. Stern, S.-C. Wang
Permeation Cascades for the separation of Krypton and Xenon
from Nuclear Reactor Atmospheres.
AIChE Journal, (Vol 26, No. 6), (1980), 891-901
- /17/ C. Slansky
Separation process for noble gas fission products from
Off-gas of fuel-reprocessing plants.
International Atomic Energy Agency (1969)
- /18/ R.v. Ammon et al.
Trennung von Edelgasgemischen durch Tieftemperatur-Rek-
tifikation: Entwicklung für die Kerntechnische Abgas-
reinigung
Ber. Bunsen ges. Phys. Chem. 83, (1979), 1143-1147
- /19/ R.v. Ammon et al.
Steady state operation of the first cryogenic column in
a Krypton separation system.
16 th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego (1980)
- /20/ D.T. Pence
Noble gas separation from nuclear reactor effluents using
selective adsorption with inorganic Adsorbents.
16 th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego (1980)
- /21/ D.M. Ruthven, T.S. Sridhar
Removal of Kr from N₂ by selective Adsorption
16 th DOE Nuclear Air cleaning Conference, San Diego (1980)
- /22/ D.T. Pence
Noble gas separation with the use of inorganic adsorbents.
15 th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego (1978)
- /23/ H.Jüntgen et al.
Versuche zur adsorptiven Abtrennung von Edelgasen aus dem
Abgas einer Wiederaufarbeitungsanlage.
Kerntechnik 20. Jahrgang, 10, (1978), 450-456

- /24/ H. Ringel
Auslegung einer Versuchsanordnung zur adsorptiven
Krypton-Abtrennung.
KFA-Interner Bericht, KFA-ICT-IB-461/81, (1981)
- /25/ G.L. Haag
Carbon-14 Immobilization via the $\text{CO}_2\text{-Ba(OH)}_2$ Hydrate
Gas-Solid Reaction.
16 th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego (1980)
- /26/ H.van Kienle, E. Bäder
Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung.
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1980)
- /27/ H. Jüntgen
Physikalische-chemische und verfahrenstechnische Grundlagen
von Adsorptionsverfahren.
Haus der Technik, Essen, Vortragsveröffentlichungen 404,
(1978)
- /28/ H. Jüntgen
Grundlagen der Adsorption.
Staub-Reinhaltung der Luft 36, Nr.7, (1976), 281-287
- /29/ E. Leibnitz, H.G. Struppe
Handbuch der Gaschromatographie.
Verlag Chemie GmbH (1970)
- /30/ K.I. Sokodynsky, S.A. Volkov
Optimierung der Trennung in der präparativen Chromato-
graphie.
Wiss. Zeitschrift der Karl-Marx-Univ., Leipzig 26(4), (1977),
401-410
- /31/ M. Pointet et al.
Bedeutung der Gaschromatographie steigt durch neue Ver-
fahrensentwicklungen.
Chemische Industrie 10, (1980)

- /32/ R.E. Adams, W.E. Browning
Estimate of the probability and Consequences of Ignition
of the HRT Charcoal beds.
USAEC Report CF-58-6-6, Oak Ridge National Laboratory,
- /33/ H. Kienitz
Massenspektrometrie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße
(1968)
- /34/ Y. Yamamoto, Y. Sawado, B. An
Long-term Storage of Radioactive Krypton Using Adsorbent
and a Double Cylinder.
16 th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego (1980)
- /35/ D. Gründler
Kosten-Nutzen-Analysen zur Rückhaltung von Tritium,
C-14 und Kr-85 aus Wiederaufarbeitungsanlagen für LWR-Brenn-
elemente, Dissertation TH Aachen, (1981)

Danksagung

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

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. E. Merz, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, für anregende Diskussionen und die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. R. Schulten, Inhaber des Lehrstuhls für Reaktortechnik der RWTH Aachen, danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Ringel gilt mein herzlicher Dank für kollegiale Zusammenarbeit, gute Ratschläge und Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Weiter gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung, die mich immer tatkräftig unterstützten.

