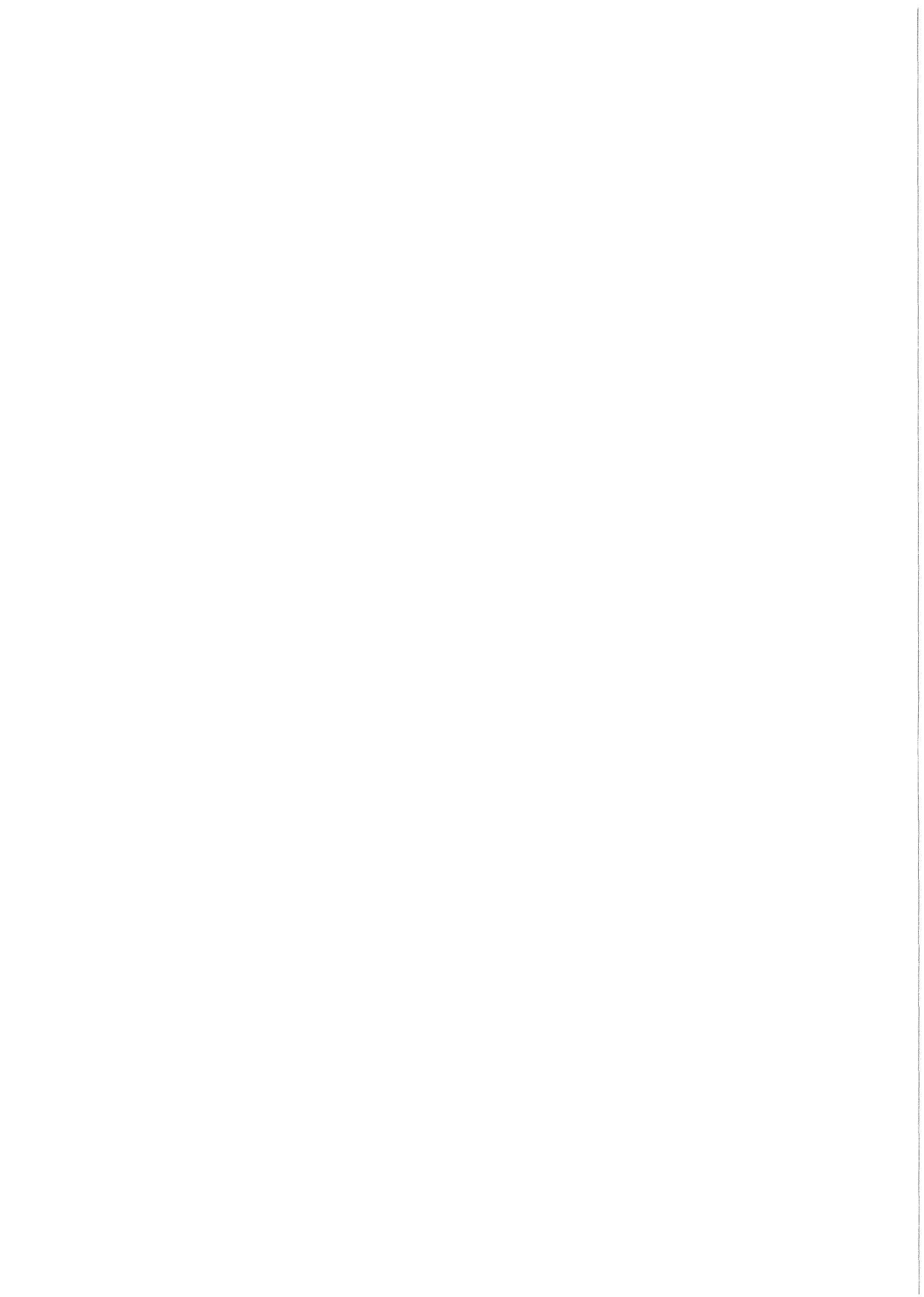


KfK 4095
August 1986

Sorptionsverhalten und thermische Freisetzung von Spaltprodukten aus beladenen Metalloxydaustauschern

J. Bürck
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4095

Sorptionsverhalten und thermische Freisetzung von
Spaltprodukten aus beladenen Metalloxidaustauschern +

Jochen Bürck

+ Von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Basierend auf der in den meisten Mo-99-Separationsprozessen üblichen abschließenden Sublimation des Produkts als Molybdän(VI)-oxid wurde ein neues Verfahren zur Mo-Konzentrierung und -endreinigung entwickelt. Durch Kombination der chromatographischen Mo-Fixierung an SnO_2 -Austauscher mit der direkten thermischen Desorption aus der festen Phase wird eine spürbare Straffung und Vereinfachung der Prozeßführung ermöglicht.

In statischen Experimenten wurden die Mo-Rückhalteeigenschaften der anorganischen Austauscher Al_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 und Sb_2O_5 in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration, der Mo-Aufgabeladung und -konzentration sowie der Kontaktzeit zwischen flüssiger und fester Phase untersucht.

Es konnte ein deutlicher Einfluß der spezifischen Oberfläche, Kristallinität und Oxidacidität auf die erreichbaren Mo-Rückhaltekapazitäten festgestellt werden.

Al_2O_3 und SnO_2 mit Kapazitäten von 30 und 4,7 mg Mo/g Austauscher erwiesen sich aufgrund ihrer guten Mo-Sorptionseigenschaften, schnellen Sorptionskinetik und wesentlich besseren Abriebfestigkeit gegenüber MnO_2 und Sb_2O_5 als überlegen.

Ein besonderer Vorteil ist die von der HNO_3 -Konzentration weitgehend unabhängige Mo-Sorption an SnO_2 .

Im Al_2O_3 -System hingegen treten drastische Kapazitätsverluste bei einer Erhöhung der Säuremolarität auf.

Vergleichende Austauschexperimente mit den prozeßrelevanten Spaltprodukten Ce, I, Ru, Sn, Te und Zr ergaben eine in recht unterschiedlichem Ausmaß erfolgende Mitsorption an beiden Oxiden, die sich auch durch eine Erhöhung der HNO_3 -Molarität nicht völlig unterdrücken läßt.

Ausgehend von den erhaltenen Rückhaltedaten konzentrierten sich die Molybdän(VI)-oxid-desorptionsuntersuchungen auf die bei den Verteilungsexperimenten bewährten Adsorber Al_2O_3 und SnO_2 . Hierzu wurden die Mo-Sublimationsausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur, Sublimationszeit, Trägergasatmosphäre, Mo-Beladung der Matrix und der Austauscherkorngröße untersucht.

Die Annahme, daß sich durch H_2O -haltiges Trägergas eine Steigerung der Mo-Ausbeuten pro Zeiteinheit erreichen läßt, wurde in beiden Systemen bestätigt.

Beim Al_2O_3 ergab sich aufgrund seiner stark porösen Struktur eine durch die Mo-Diffusion im Korninneren kontrollierte Freisetzung; Diffusionskoeffizienten von $3,4 \times 10^{-11}$ - $5,1 \times 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ treten hier bei Temperaturen von 960° - 1250°C auf.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wurde eine Aktivierungsenergie von $221 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bestimmt.

Deutlich überlegen für einen praktischen Einsatz erwies sich das weniger poröse SnO_2 , das bei 1250°C unter $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Trägergasatmosphäre innerhalb 30 Minuten eine vollständige und von der Mo-Beladung der Matrix unabhängige Freisetzung erlaubt.

Die Gegenwart von O_2 im Trägergasstrom ist notwendig, um die Entstehung von SnO zu unterbinden. Zinn(II)-oxid bewirkt eine teilweise Reduktion des Molybdäns zu nichtflüchtigen niederen Oxiden.

Experimente zum Verflüchtigungsverhalten der an SnO_2 mitfixierten Spaltprodukte ergaben folgende Dekontaminationsfaktoren:

1,5 für Tellur, 40 für Ruthenium und $\gg 100$ für die Elemente Zinn und Zirkonium.

Behavior of sorption and thermal desorption of fission products from loaded metal oxide exchangers

Abstract

A new sublimation method for the concentration and purification of ^{99}Mo , produced by the fission of ^{235}U with thermal neutrons, has been developed to replace the present final decontamination steps in the various well established ^{99}Mo separation processes. A distinct simplification and shortening of the actual procedure is obtained by combining the chromatographic sorption on the SnO_2 -exchanger with the direct thermal desorption of the Mo product from the oxide.

In batch distribution experiments the influence of parameters like nitric acid concentration, molybdenum concentration, molybdenum loading and contact time between liquid and solid phase on the Mo retention properties of the inorganic exchangers Al_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 and Sb_2O_5 have been investigated. It has been confirmed that the retention capacity -as expected- depends strongly on the specific area, crystallinity and acidity of the oxide. Al_2O_3 and SnO_2 with capacities of 30 and 4.7 mg Mo/ g exchanger, respectively, proved to be superior to MnO_2 and Sb_2O_5 owing to their good sorption properties, fast exchange kinetics and better stability against abrasion. A major advantage of SnO_2 -exchanger compared to Al_2O_3 is its constant Mo sorption over a wide range of acid concentration.

In a series of distribution experiments using Al_2O_3 - and SnO_2 -exchanger the sorption of relevant fission products like Ce, I, Ru, Sn, Te and Zr have been determined. The capacities are - Sn excepted- very much smaller than those for Mo. However it is evident, that a certain contamination of the molybdenum retained on the exchanger cannot be prevented if the elements Ru, Sn, Te and Zr are present in the molybdate solutions getting in contact with the exchanger.

In the following experiments it has been demonstrated that a thermal desorption of the Mo species from these two oxides is possible. The influence of temperature, sublimation time, Mo-loading, carrier gas atmosphere and grain size of the oxide particles on the sublimation yields has been determined. The assumption that water vapor present in the carrier gas applied during the volatilization would lead to a drastic increase of the molybdenum(VI)-oxide yields was confirmed for both oxides. The release of molybdenum(VI)-oxide from the porous Al_2O_3 -exchanger was found to be in good agreement with the bulk diffusion mechanism based on Fick's law. In the temperature range of 960-1250°C diffusion coefficients from 3.4×10^{-11} - $5.1 \times 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ were obtained. The diffusion coefficient varied with temperature in compliance with Arrhenius' relation and an activation enthalpy of $221 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ was calculated.

SnO₂-exchanger demonstrated a distinct superiority for practical applications. Heated to 1250°C in presence of a O₂/H₂O- carrier gas, this less porous oxide permits quantitative Mo yields within 30 minutes. Furthermore there is no need of adding molybdenum carrier to obtain these volatilisation yields, so that high specific activities of the ⁹⁹Mo product are possible. In order to prevent the formation of SnO, which leads to a partial reduction of the molybdenum(VI)-oxide to non volatile oxides, the presence of oxygen in the carrier gas is necessary.

Sublimation experiments with the other fission products retained on the SnO₂-exchanger resulted in the following decontamination factors:

1.5 for Te, 40 for Ru and >>100 for Sn and Zr.

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	Seite
1.0 EINLEITUNG	1
1.1 Allgemeine Problematik	1
1.2 Aufgabenstellung	6
2.0 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	8
2.1 Ionenaustausch	8
2.2 Wasserhaltige Metalloxide und ihre Sorptionseigenschaften	11
2.3 Chemie des Molybdäns und der relevanten Spaltprodukte Ce, I, Ru, Sn, Te und Zr im HNO ₃ -Medium	14
2.4 Einfluß von Wasserdampf und Mischoxidbildung auf das Sublimationsverhalten von Molybdän(VI)-oxid	22
2.5 Verflüchtigungsverhalten der mitfixierten Spaltprodukte	25
3.0 EXPERIMENTELLER TEIL	29
3.1 Reagenzien und Ionenaustauscher	29
3.2 Herstellung der Spaltproduktlösungen	31
3.3 Durchführung der Austauschexperimente	32
3.4 Aufbau der Sublimationsapparatur und Beschreibung der Verflüchtigungsexperimente	34
3.5 Analytik	39
3.5.1 γ -Spektrometrie	39
3.5.2 β -Flüssigszintillationsmessungen	42
3.5.3 Röntgendiffraktometrie	44
3.5.4 BET-Oberflächenbestimmung	45
3.5.5 Siebanalyse	46
3.5.6 Rasterelektronenmikroskop	47
3.6 Fehlerbetrachtung	47

	Seite
4.0 VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION	54
4.1 Statisches Austauschverhalten von Molybdän- spezies an wasserhaltigen Metalloxiden	54
4.1.1 Mo-Rückhaltekapazitäten von Al_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 und Sb_2O_5 im HNO_3 -Medium	54
4.1.2 Einfluß der Aufgabebelastung und der Mo-Konzentration auf die Sorptions- kinetik	64
4.1.3 Einfluß des pH-Wertes und der Mo-Kon- zentration auf die Molybdänverteilungs- koeffizienten bei Al_2O_3 - und SnO_2 -Aus- tauschern	68
4.2 Statisches Sorptionsverhalten partiell anionisch vorliegender Spaltprodukte an Al_2O_3 - bzw. SnO_2 -Adsorbern	73
4.2.1 Rückhaltewerte von Ce, I, Ru, Sn, Te und Zr im HNO_3 -Medium	73
4.2.2 Vergleich der Sorptionsgeschwindigkeit von Molybdän mit der von Ru, Sn, Te und Zr im SnO_2 -System	83
4.3 Thermische Molybdän(VI)-oxid-desorption aus Mo-beladenen Al_2O_3 - bzw. SnO_2 -Adsorbermatrizes	85
4.3.1 Einfluß der Parameter Sublimationstem- peratur, -zeit, Trägergasatmosphäre und Mo-Beladung auf die Verflüchtigungsaus- beuten im Al_2O_3 -System	85
4.3.2 Beschreibung der diffusionskontrollier- ten Mo-Desorption beim Al_2O_3	92
4.3.3 Abhängigkeit der Mo-Ausbeuten von der Sublimationstemperatur, -zeit, Träger- gasatmosphäre und der Mo-Beladung im SnO_2 -System	106
4.4 Begleitende Freisetzung der an SnO_2 zurück- gehaltenen Spaltproduktspezies	114

	Seite
4.4.1 Thermische Desorptionsausbeuten der mitfixierten Spaltprodukte bei der optimalen Prozeßtemperatur in Ab- hängigkeit von der Trägergasatmosphäre	114
4.4.2 Möglichkeiten der Mo-Dekontamination durch Kombination der chromatogra- phischen Sorption mit der thermischen Desorption im SnO ₂ -System	118
5.0 SCHLUSSBETRACHTUNG	121
6.0 LITERATURVERZEICHNIS	126
7.0 TABELLENANHANG	131

1.0 EINLEITUNG

1.1 ALLGEMEINE PROBLEMATIK

Anorganische Metalloxidaustauscher haben aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber oxidierenden und reduzierenden Medien sowie ihrer Strahlenresistenz ausgedehnte Anwendung bei der radiochemischen Separationstechnik und als stationäre Phasen der weltweit eingesetzten Radionuklidgeneratoren gefunden /1/.

Die Generatortechnik beruht auf der chromatographischen Fixierung der längerlebigen Mutter auf der stationären Phase und der Elution des nachgebildeten, an sich gewünschten Tochter-nuklids mit einer geeigneten dynamischen Phase, wobei das Mutternuklid möglichst quantitativ auf der chromatographischen Säule fixiert bleiben sollte.

Das Haupteinsatzgebiet der Radionuklidgeneratoren ist die Nuklearmedizin. Hier ist es möglich, unter Nutzung der beschriebenen Technik organspezifische und aufgrund ihrer kurzen Halbwertszeit radiotoxisch vertretbare Nuklide direkt vor ihrem Einsatz aus dem Mutter/Tochtergleichgewicht abzutrennen und somit sehr kostspielige Schnelltransporte der kurzlebigen Isotope zu umgehen.

Der mit großem Abstand am meisten benutzte Generator ist der Technetium-99m-Generator. Dieses Nuklid verfügt wegen seiner niedrigen, jedoch für eine Radioszintigraphie völlig ausreichenden γ -Energie von 140,5 keV und seiner Halbwertszeit von 6,02 Stunden über alle genannten Vorzüge.

Die weltweite Ausbreitung des Tc-99m-Generators setzte erst nach der Auffindung geeigneter Austauscher für das Mutternuklid Molybdän-99 ($T_{1/2} = 2,75$ Tage) ein, das in zunehmendem Maß aufgrund der hier möglichen extrem hohen spezifischen Aktivitäten aus speziell dafür bestrahlten, kurz abgekühlten UAl_x -Brennelementtargets isoliert wird /2,3/.

Als stationäre Phase in den Technetiumgeneratoren bewährten sich hydratisierte Metalloxide, vor allem saures Aluminiumoxid / 4 , 5 , 6 /. Es vermag Molybdatanionen aus schwach sauren Lösungen mit hohen Rückhaltegraden zu fixieren, während das sich im Gleichgewicht befindliche bzw. nachgewachsene Technetium durch die Kolonne wandert und mittels physiologischer NaCl-Lösung eluiert wird.

In verschiedenen Entwicklungsarbeiten wurde versucht, unter Nutzung der günstigen Rückhalteeigenschaften und der Strahlenresistenz anorganische Austauschere, insbesondere Aluminiumoxid bei der Spaltpolybdänreinigung und Konzentrierung durch Optimieren der Prozeßbedingungen einzusetzen.

Die bisher erzielten Ergebnisse führten dazu, daß anorganische Austauscherkolonnen zu einem festen Bestandteil in den meisten Molybdänseparationsprozessen geworden sind.

In Abbildung 1 ist ein schematisches Fließschema des im Institut für Radiochemie entwickelten und demonstrierten Verfahrens zur Spaltpolybdän-99-Abtrennung / 7 , 8 / und der zugehörigen Kernbrennstoffrezyklisierung dargestellt.

Die Brennelementtargets bestehen aus einer Uran-Aluminium-Legierung der ungefähren Zusammensetzung UAl_3 , die wegen der oft unterschiedlichen Aluminiumanteile meist mit UAl_x bezeichnet wird.

Um während der Reaktorbestrahlung eine Freisetzung von gasförmigen Spaltprodukten zu vermeiden und eine gute Wärmeableitung bei Neutronenflüssen von $1 \times 10^{14} \frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ zu gewährleisten, werden die plattenförmigen Targets mit einer Aluminiumabdeckung gasdicht umhüllt.

Das eingesetzte Uran ist ca. 90 - 93% an U-235 angereichert, um hohe Mo-Spaltausbeuten zu erhalten. Die Platten werden fünf bis zehn Tage im Reaktor unter Zwangskühlung bestrahlt und anschließend nach eintägiger Abkühlzeit zur Produktionsanlage transportiert.

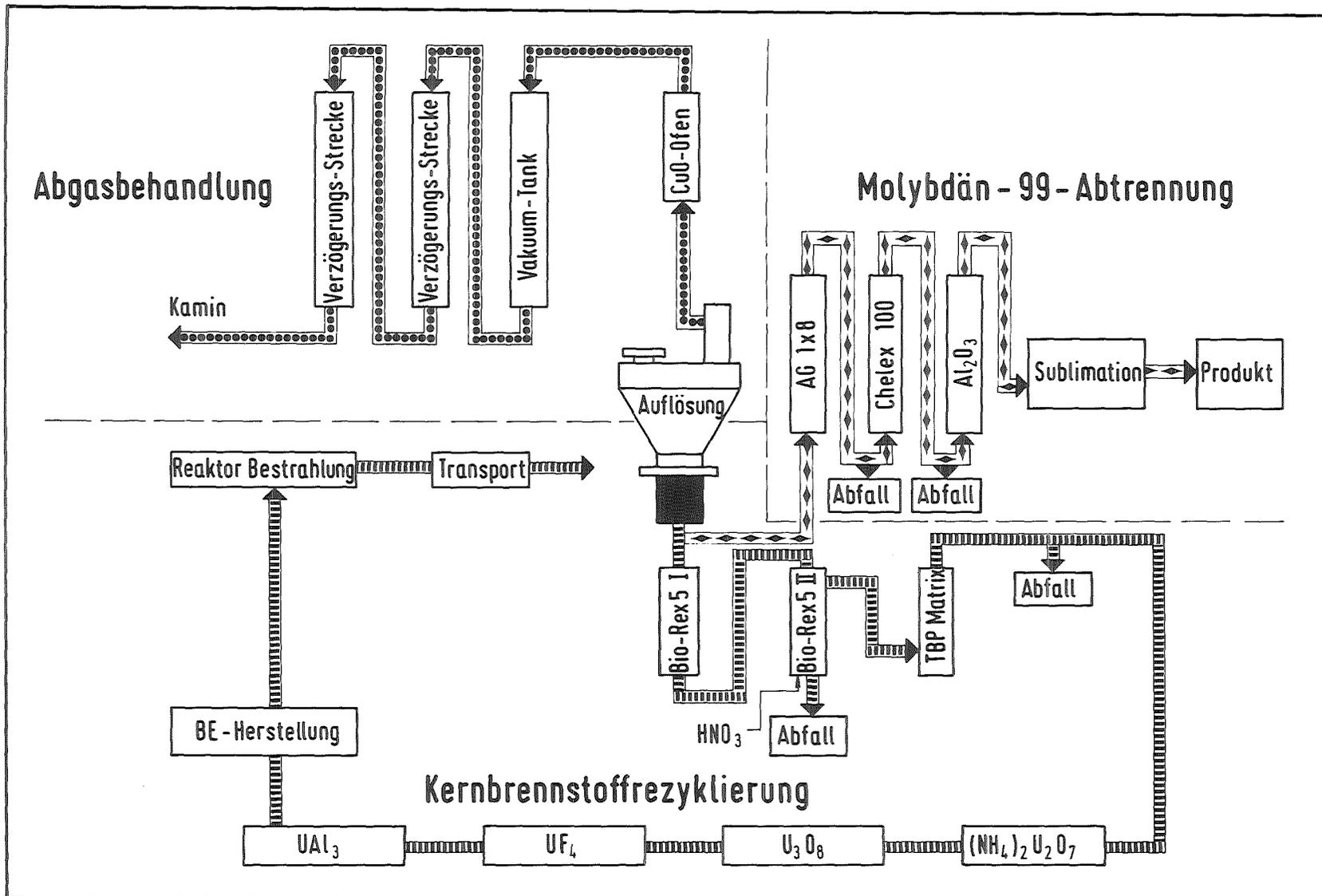


Abb.1: Fließschema des Mo-99-Produktionsprozesses und der zugehörigen Kernbrennstoffzyklisierung

Nach dem Auflösen der Platten in 3 - 6 M NaOH gehen der Hauptbestandteil Aluminium und die in basischem Medium löslichen Spaltprodukte wie Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Iod, Tellur, Zinn und Molybdän in Lösung.

Gemeinsam mit diesen löslichen Elementen befinden sich geringe Mengen schwerlöslicher Elemente wie Ce, Ru und Zr in der NaOH-Lösung. Nach einer Filtration, bei der das als UO_2 bzw. $Na_2U_2O_7$ ausgefallene Uran und die unlöslichen Spaltproduktspezies abgetrennt werden, wird das Molybdän anschließend durch Ionenaustauschchromatographie in hoher chemischer Reinheit isoliert.

Neben Iodid-, Tellurit- und Stannatanionen sind die Elemente Ce, Ru und Zr mögliche Kontaminationsverursacher.

Aufgrund ihrer Neigung zur Bildung anionischer komplexer Spezies, die in gewissem Grad molybdänähnliches Verhalten an den nachgeschalteten Anionenaustauschersystemen aufweisen, können sie im Prozeß verschleppt werden.

Der bei der Auflösung der Platten entstehende Wasserstoff und die flüchtigen Spaltprodukte wie Xe-133, Xe-135, Kr-85 und I-131 verlassen von einem N_2 -Trägergasstrom kontinuierlich, angetrieben über einen Rückflußkühler, den Auflöser.

In einem CuO-Ofen wird der Wasserstoff bei $400^\circ C$ zu Wasser oxidiert und die Spaltgase werden in vorevakuierten Edeltank bis zum Abklingen ihrer zumeist kurzlebigen Aktivität einige Wochen zwischengelagert. Danach wird das Gas über eine Verzögerungsstrecke mit Aktivkohleschüttbettfiltern, die Spaltgasreste zurückhalten, gereinigt zum Kamin weitergeleitet.

Auf das teilweise speziell entwickelte Verfahren zur Kernbrennstofffrezyklierung / 9, 10/ soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die chromatographische Feinreinigung des Mo-99 von den anderen in Lösung befindlichen Spaltprodukten wird in mehreren Sorptions-, Wasch- und Elutionsschritten mittels der organischen Austauscherharze AG 1 x 8 und CHELEX-100 durchgeführt.

Bei der abschließenden Feinstreinigung wird das Molybdän an einer Al_2O_3 -Kolonne konzentriert, gewaschen, nach der Elution mit Ammoniaklösung bis zur Trockene eingedampft und bei ca. 1000°C als Molybdän(VI)-oxid sublimiert.

Der Verflüchtigungsschritt dient vor allem zur Entfernung eventuell vorhandener organischer Verunreinigungen aus den Austauscherharzen. Die chromatographische Reinigung an Al_2O_3 und die Sublimation sind auch Bestandteil anderer Mo-99-Separationsprozesse / 3 /. Das sublimierte hochreine Endprodukt wird schließlich zum Versand an die Radiopharmakaindustrie in Natronlauge gelöst.

Die Prozeßdurchführung erfolgt mit Rücksicht auf die vorherrschenden hohen Strahlendosen ausschließlich fernbedient in schwer abgeschirmten Anlagen. Besonders die abschließenden Schritte erweisen sich aufgrund der hier notwendigen relativ komplizierten Hantierungsoperationen als manipulationsintensiv und somit zeitraubend.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals versucht, durch Kombination der Mo-Fixierung an hydratisierten Metalloxidaustauschern mit der anschließenden direkten Sublimation des Molybdäns aus der Adsorbermatrix eine Straffung des Prozesses herbeizuführen. Ein Gelingen dieser Variante würde zu einer deutlichen Reduzierung des personellen und zeitlichen Aufwandes der jeweiligen Produktionskampagnen führen sowie eine Verringerung der anfallenden radioaktiven Abfalllösungen ermöglichen, ohne dabei Qualitätseinbußen am Endprodukt hinnehmen zu müssen.

Ein wichtiger Aspekt bei der Auswahl der einzusetzenden stationären Phasen ist die Vermeidung der Bildung schwer zersetzlicher Mischoxide des Molybdäns mit dem Adsorber. Die quantitative Freisetzung des Molybdäns aus solchen Verbindungen dürfte erheblich höhere Temperaturen benötigen. Mit Rücksicht auf die Umsetzung der angestrebten Entwicklung auf echte Produktionsprozesse sollte die Verflüchtigung bei möglichst niederen Tempera-

turen ablaufen können. Ein entscheidender Fortschritt in dieser Richtung könnte durch die Nutzung des bei niedriger Temperatur flüchtigen Molybdänoxidhydroxids erreicht werden; $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ ist eine gasförmige Verbindung, die im reinen MoO_3 -Wasserdampf-System bei Temperaturen um 650°C beobachtet wurde /11/.

Weiterhin sollte die Adsorbermatrix eine gute Rückhaltekapazität besitzen und eine schnelle Mo-Sorption bzw. Verflüchtigung ermöglichen.

Ein wünschenswerter Nebeneffekt wäre die Erzielung einer zusätzlichen Dekontamination von den aufgeführten Spaltprodukten durch Optimierung der Austausch- und thermischen Desorptionsbedingungen.

1.2 AUFGABENSTELLUNG

Ziel der Arbeit war es, durch die Entwicklung eines leistungsfähigen Verfahrens zur Mo-Konzentrierung und -endreinigung eine Straffung und Vereinfachung der bisher üblichen abschließenden Verfahrensschritte des Mo-99-Separationsverfahrens zu erhalten.

Dies sollte durch Kombination der Mo-Sorption an einem Metalloxidaustauscher mit der direkten Verflüchtigung des fixierten Molybdäns aus der stabilen stationären Phase erreicht werden. Folgende Daten waren hierbei experimentell zu ermitteln:

- In statischen Austauschexperimenten sollte das Mo-Verteilungsverhalten in Abhängigkeit von der Adsorbermatrix, der Acidität der Aufgabelösung, der Aufgabeladung, der Mo-Konzentration und der Kontaktzeit zwischen flüssiger und fester Phase untersucht und eine Auswahl des geeigneten Systems getroffen werden.
- Vergleichende Sorptionsexperimente mit prozeßrelevanten Spaltprodukten wie Ce, I, Ru, Sn, Te und Zr sollten auf-

zeigen, in welchem Ausmaß beim Vorhandensein dieser Elemente in der Mo-Aufgabelösung eine unerwünschte Mitsorption an der festen Phase erfolgt.

- Ausgehend von den erhaltenen Verteilungsdaten sollten thermische Desorptionsbedingungen ermittelt werden, die eine schnelle und quantitative Freisetzung der Molybdän(VI)-oxidspezies gewährleisten.
Hierbei galt es, die Mo-Sublimationsausbeuten in Abhängigkeit von der Oxidmatrix, der Sublimationstemperatur, -zeit, Trägergasatmosphäre und der Mo-Beladung zu erfassen.
- Anhand der erzielten Daten sollte der Desorptionsmechanismus quantitativ beschrieben werden.
- Abschließend sollte das Freisetzungsverhalten eventuell mitfixierter Spaltprodukte untersucht und die unter den optimalen Mo-Sublimationsbedingungen erzielbaren Dekontaminationsfaktoren des jeweiligen Elements bestimmt werden.

2.0 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 IONENAUSTAUSCH

Ionenaustauscher sind unlösliche, gerüstartig aufgebaute Substanzen mit einem hohen Gehalt an funktionellen Gruppen, deren elektrische Ladung durch Gegenionen neutralisiert wird. Die beweglichen Gegenionen werden im Kontakt mit anderen Ionen unter Einhaltung stöchiometrischer Gesetze bis zum Einstellen eines Gleichgewichts ausgetauscht.

Die funktionellen Gruppen sind hierbei am Grundgerüst des Austauschers - der Matrix - über chemische Bindungen fixiert, wobei diese aus anorganischen Material oder aus hochpolymeren organischen Kunstharzen bestehen kann. Die Kapazität des Ionenaustauschers ist durch die Anzahl der funktionellen Gruppen gegeben.

Anorganische Metalloxydaustauscher haben meist ionisierbare -OH - Gruppen als funktionelle Gruppe, während in organischen Polymerharzen saure bzw. basische -COOH, -SO₃H, -NH₂ und -NR₃⁺ - Gruppen eingeführt sind und das Kationen- bzw. Anionenaustauschverhalten bestimmen.

Durch die unterschiedliche Acidität bzw. Basizität der funktionellen Gruppen ist eine weitere Unterteilung in schwach bzw. stark saure oder basische Austauscher gegeben.

Die Acidität bzw. Basizität der Gruppen hat oft einen Einfluß auf die Kapazität des Austauschers.

Schwach basische Systeme sind z.B. bei hohen pH-Werten nur wenig dissoziiert und zeigen ein geringeres Anionenaufnahmevermögen als aus sauren Lösungen /12/.

Weiterhin sind auch Eigenschaften der auszutauschenden Ionen für die Affinität zum Adsorbiermaterial wichtig. So wird bei gleicher Ladung im allgemeinen das Ion mit kleinerem Radius

besser zurückgehalten, während andererseits hochgeladene Teilchen mit zunehmender Verdünnung der Lösung in immer stärkerem Maße gegenüber Spezies niedriger Ladung bevorzugt werden /13/.

Das Konzentrationsverhältnis der am Austauscher fixierten und sich in Lösung befindlichen Ionen, hier ausgedrückt durch das Verhältnis ihrer (Radio-) Aktivitäten, wird durch den Verteilungskoeffizienten K_D beschrieben /14/:

$$K_D = \frac{\text{Aktivität am Austauscher}}{\text{Aktivität in der fl. Ph.}} \cdot \frac{\text{Volumen der flüssigen Phase} \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]}{\text{Gewicht des Austauschers}} \quad (2.1.)$$

Da sich der am Austauscher gebundene Anteil nur schwer messen läßt, wird die Aktivität der flüssigen Phase vor und nach dem Austauschexperiment bestimmt.

Der Verteilungskoeffizient ergibt sich dann wie folgt:

$$K_D = \frac{(A_v - A_n) \cdot V}{A_n \cdot m} \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right] \quad (2.2.)$$

mit A_v , A_n = Aktivität der flüssigen Phase vor bzw.
nach dem Ionenaustausch

V = Volumen der flüssigen Phase

m = Gewicht des Austauschers

Zusätzlich zum Verteilungskoeffizienten erfordert die praktische Beurteilung eines Austauschers für eine vorgegebene Trennaufgabe weitere Kenngrößen wie Rückhaltung, Kapazität und Dekontaminationsfaktor.

Die Rückhaltung R gibt an, welcher Anteil einer auszutauschenden Spezies an der festen Phase bei gegebener Aufgabebelastung sorbiert wird (Aufgabebelastung \hat{A} pro g bzw. kg des Austauschermaterials aufgegebene Menge des Nuklids z.B. mmol/g, mval/g oder mg/g).

Für statische Bedingungen gilt:

$$R = \frac{A_v - A_n}{A_v} \cdot 100 [\%] \quad (2.3.)$$

Die Durchbruchkapazität gibt die maximale Beladung an, bei der eine quantitative Rückhaltung der auszutauschenden Ionen unter gegebenen experimentellen Bedingungen noch möglich ist /12/.

Eine anschauliche Größe zur Beurteilung der Qualität einer Trennungsopeation ist der Dekontaminationsfaktor DF. Diese besonders in der Radiochemie angewandte Größe beschreibt die Wirksamkeit der Abreicherung einer störenden radioaktiven Substanz und ist allgemein wie folgt definiert /15/:

$$DF = \frac{([X]/[Y])_{\text{vor der Trennoperation}}}{([X]/[Y])_{\text{nach der Trennoperation}}} \quad (2.4.)$$

mit X, Y = zwei zu trennende Substanzen (z.B. Ionen oder radioaktive Nuklide)

Der DF bezieht sich hier auf die Abreicherung der Substanz X und steigt mit zunehmender Trennwirkung, d.h. abnehmenden Anteilen von X nach der Trennoperation, an.

Alle genannten Größen hängen von einer Vielzahl von Einflußfaktoren wie z.B. pH-Wert, Ionenkonzentration oder Acidität bzw. Basizität des Austauschers ab und lassen sich in den meisten Fällen nicht quantitativ vorhersagen, sondern müssen im jeweiligen System experimentell ermittelt werden.

2.2 WASSERHALTIGE METALLOXIDE UND IHRE SORPTIONSEIGENSCHAFTEN

Nachdem K.A. KRAUS et al. 1955 erstmals über Ionenaustausch-eigenschaften wasserhaltiger Metalloxide berichtet hatten /14,16,17/, wurde in den letzten 30 Jahren eine große Anzahl Oxidverbindungen hinsichtlich dieses Verhaltens untersucht. In verschiedenen Reviews und Fachbüchern wird zusammenfassend über die zahlreichen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet berichtet /18-23/.

Wasserhaltige Oxide zeigen in Abhängigkeit vom pH-Wert Kationen- bzw. Anionenaustauschreaktionen, wobei sie durch ihre Beständigkeit gegen oxidierende Medien, hohe Temperaturen und Strahlendosen für den Einsatz bei radiochemischen Separationen Vorteile gegenüber organischen Austauscherharzen besitzen /24-26/. Weiterhin haben manche Oxide aufgrund ihrer hohen Affinität zu einzelnen Elementen stark ionenselektive Austauschereigenschaften /27/.

Der Nachteil einer im Vergleich zu organischen Harzen geringeren Austauschkapazität fällt bei der Abtrennung radioaktiver Spezies, die nur in sehr kleinen Substanzmengen in Lösung vorhanden sind, kaum ins Gewicht.

Die Bezeichnung "wasserhaltiges Oxid" bzw. "Hydrous oxid" in der englischsprachigen Literatur sollte nicht zu der Annahme verführen, daß es sich hierbei ausschließlich um echte Hydrate mit genau definiertem Wassergehalt handelt. Der Begriff ist viel umfassender und bezeichnet im weitesten Sinne unlösliche Verbindungen im System Metalloxid - Wasser, wobei er gealterte Metallhydroxide, amorphe Oxidhydrate, stöchiometrisch zusammengesetzte Hydrate wie $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und hochkristalline Oxide wie SnO_2 mit einschließt.

Der Wassergehalt dieser Verbindungen variiert ebenso wie die Kristallinität mit den Herstellungsbedingungen und der Trockentemperatur.

Üblicherweise werden sie durch Hydrolyse bei der Zugabe von Säure bzw. Base zu Lösungen von Metallsalzen als polynukleares, gelartiges Produkt ausgefällt.

Bei der folgenden Alterung des Gels erfolgt durch Rekristallisations und Kondensationsschritte eine strukturelle Ordnung im Niederschlag, wobei er teilweise beginnende Kristallinität unterschiedlichster Form aufweist.

So treten bei Al(III)- und Fe(III)-"Hydroxid"- Niederschlägen je nach Alterungsbedingungen definierte kristalline Hydrate auf /28,29/, die eine völlig abweichende Struktur gegenüber den wasserfreien Oxiden besitzen, während getrocknetes Sn(IV)-"Hydroxid" schon die Röntgeninterferenzen des wasserfreien SnO₂ zeigt /30/.

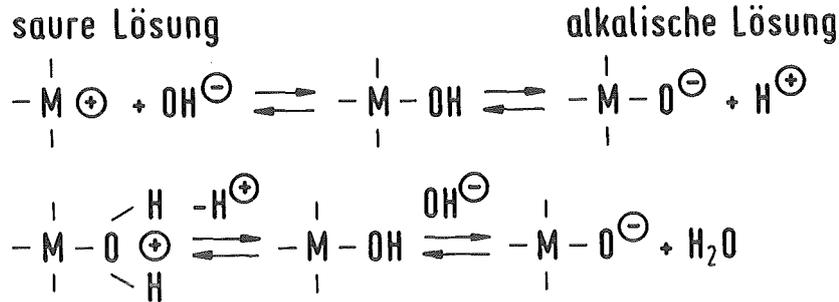
Durch Erhitzen auf höhere Temperaturen verliert dieses "feuchte" SnO₂ - wie die meisten vergleichbaren Metalloxide - kontinuierlich sein Wasser, im Gegensatz zu echten Hydraten, die stufenweise innerhalb relativ enger Temperaturbereiche dehydratisiert werden.

Das weitere Aufheizen dieser Verbindungen führt zunehmend zur Bildung kristalliner Strukturen geringer spezifischer Oberfläche; dabei wird die Anzahl der "aktiven Zentren" und somit die Fähigkeit zum Ionenaustausch drastisch reduziert.

Die Sorptionseigenschaften der anorganischen Matrizes entstehen durch Ionenaustauschreaktionen an amphoter reagierenden Hydroxidgruppen ("aktive Zentren"), die über eine M-OH-Bindung als funktionelle Gruppe an der inneren und äußeren Oberfläche des Oxids verankert sind.

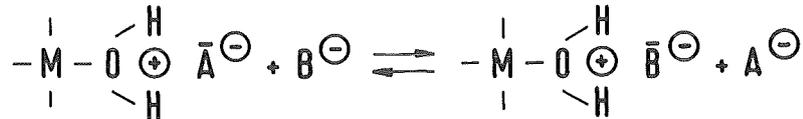
Wahrscheinlich tragen auch H₂O-Moleküle, die durch Physisorption fixiert sind, zu den Austauschreaktionen bei.

Nachstehende Gleichgewichte treten nach /18/ und /31/ in Abhängigkeit vom pH-Wert an den "aktiven Zentren" auf:



Der Anionenaustausch in saurem Medium kann wie folgt beschrieben werden:

M = Metallatom des Oxids
 A, B = freie Ionen in Lösung
 \bar{A} , \bar{B} , $\bar{\text{OH}}$, $\bar{\text{H}}$ = an die "funktionelle Gruppe" gebundene Gegenionen



bzw. direkte Substitution der OH-Gruppe am Metallatom:



Kationenaustausch im basischen Medium:



Die Lage der Protonierungsgleichgewichte hängt von der Basizität der Gruppe $-\text{M}-\text{O}^-$ und somit von der Elektronegativität des Metallatoms ab. Sie beeinflusst das Stärkeverhältnis von Metall-Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung in der $-\text{M}-\text{O}-\text{H}$ -Gruppe.

Je größer die Fähigkeit der $-\overset{|}{M}-O^-$ -Gruppe ist, Wasserstoffionen zu binden (d.h. niedrige Elektronegativität des Metallatoms), desto höher ist der pH-Wert, bei dem ein Übergang vom Anionen- zum Kationenaustausch erfolgt. Aus pH-Titrationskurven läßt sich eine Aciditätsserie für die wasserhaltigen Metall(IV)-Oxide, die am ausgeprägtesten amphoteren Charakter zeigen, aufstellen /32/:



Kleine und hochgeladene Atome wie das 4-wertige Silicium verlagern die Elektronendichte der O-Atome stärker zu sich, so daß das Proton der OH-Gruppe besser abgespalten werden kann. Daher zeigt SiO_2 die höchste Acidität der Serie und wirkt selbst in stark sauren Lösungen als Kationenaustauscher /31/.

Allgemein können somit die Sorptionseigenschaften von wasserhaltigen Metalloxiden weitgehend durch Ionenaustauschreaktionen erklärt werden, wobei aber im Einzelfall andere Prozesse wie Isotopenaustausch, Komplexbildung, hydrolytische Fällung und physikalische Adsorption zur selektiven Rückhaltung der jeweiligen Ionen beitragen.

2.3 CHEMIE DES MOLYBDÄNS UND DER RELEVANTEN SPALTPRODUKTE Ce, I, Ru, Sn, Te und Zr IM HNO_3 -MEDIUM

Von der Vielzahl der Spaltnuklide, welche beim Mo-99-Separationsprozeß abzutrennen sind, interessieren in Bezug auf die Entwicklung eines Verfahrens zur Konzentrierung bzw. Feinreinigung des Produktes in Metalloxaustauschersystemen vor allem radioaktive Isotope der Elemente Ce, I, Ru, Sn, Te und Zr, die teilweise oder ausschließlich anionisch vorliegen.

Die genannten Spezies könnten an den Adsorbentien eventuell mitfixiert und anschließend verflüchtigt werden, was zu einer Kontamination des Mo-99-Sublimats führen würde.

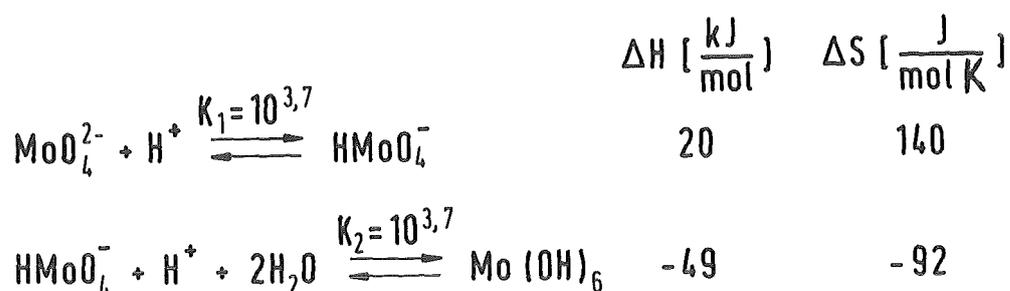
Eine wichtige Voraussetzung zum Verständnis des Verteilungsverhaltens der aufgeführten Spaltprodukte im System Metall-oxid-HNO₃ ist die Kenntnis der Oxidationsstufe, chemischen Form, Neigung zur Komplexbildung und Löslichkeit des jeweiligen Elementes in diesem Medium.

Molybdän liegt nach dem Auflösen der Brennelementtargets bei pH-Werten >6 als MoO₄²⁻ in der beständigsten Oxidationsstufe +VI vor. Diese monomeren Molybdatanionen kondensieren in Abhängigkeit von der Molybdänkonzentration und der Acidität der Lösung zu mehrkernigen Isopolysäureanionen.

Lange Zeit wurde in der Literatur über das Auftreten verschiedenster Aggregate berichtet, wobei die Autoren, vom Dimeren bis zum Oktameren, fast alle dazwischenliegenden Kondensationsstufen postulierten /33,34,35/.

Der vor neun Jahren von TYTKO und GLEMSER /36/ veröffentlichte Überblick stellt eine kritische Bestandsaufnahme der bis zu diesem Zeitpunkt erschienenen Artikel auf dem Gebiet dar.

In der neuesten Literatur werden ausschließlich Hepta- und Oktamolybdatanionen und ihre protonierten Formen als die beim Ansäuern möglichen Kondensationsstufen beschrieben /36,37,38/, die ab Mo-Konzentrationen von $\geq 1 \times 10^{-4}$ mol/l entstehen. Die folgenden Protonierungsgleichgewichte treten hierbei in den Mo-Lösungen auf /37/ :



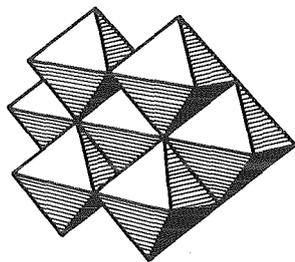
Die ungewöhnlich hohe Gleichgewichtskonstante des zweiten Schrittes ist auf die bei der Bildung von zwei neuen Mo-O-Bindungen bewirkte Enthalpieänderung zurückzuführen, wobei selbst eine beim Einbau von 2 H₂O-Molekülen bewirkte Entropieabnahme kompensiert wird. Diese zweite Protonierung, die die Koordinationszahl des Mo-Atoms auf sechs erhöht und eine ungeladene Mo-Spezies erzeugt, verhindert eine erwartete Dimerisierung nach



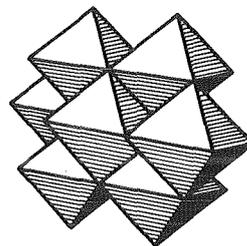
und begünstigt die Bildung des heptameren Isopolysäureanions. Durch die geringere Coulombabstoßung wird die aufeinanderfolgende Kondensation der Mo(OH)₆-Gruppe mit sechs HMoO₄-Tetraedern, die jeweils eine gemeinsame Ecke mit der zentralen oktaedrischen Gruppe teilen, bevorzugt:



Die nach der Anlagerung des letzten HMoO₄-Tetraeders erhaltene [Mo(O MoO₃)₆]⁶⁻-Spezies kann intern zum Mo₇O₂₄⁶⁻-Ion umlagern, in welchem jedes Mo-Atom oktaedrisch koordiniert ist und jeder neu entstehende Oktaeder eine Kante mit der zentralen Gruppe und 2 mit den Nachbaroktaedern gemeinsam hat (Abb. 2).



Mo₇O₂₄⁶⁻



β-Mo₈O₂₆⁴⁻

Abb.2: Struktur des Hepta- bzw. Oktamolybdatanions

Diese Umlagerung des $[\text{Mo}(\text{OMoO}_3)_6]^{6-}$ -Ions ist energetisch besonders günstig, da hier keine zusätzliche, mit negativer Entropie verbundene Anlagerung von H_2O -Molekülen nötig ist, um die Koordinationszahl der tetraedrisch umgebenen Mo-Atome zu erhöhen.

Beim weiteren Ansäuern der molybdänhaltigen Lösung entsteht wiederum durch Kondensation ein oktameres Molybdatanion (siehe auch Abb. 2):



Nach Überschreiten des isoelektrischen Punktes bei pH 1,1 /39/, wo die neutrale Molybdänsäure vorliegt, die in konzentrierteren Lösungen ausfällt, treten in 0,5 - 3 M Säuremedien depolymerisierte Formen wie $[\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$ oder auch Dimere auf, die sich von einem HMo_2O_6^+ -Kation ableiten /40/.

Die verschiedenen Spezies des Molybdäns stehen im Gleichgewicht miteinander, wobei je nach pH-Wert und Mo-Konzentration die eine oder andere dominiert /41/.

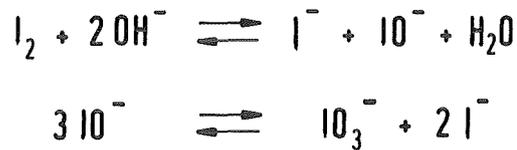
Cer liegt in den Aufschlußlösungen als Ce^{3+} vor.

Es bildet in wässriger, HNO_3 -haltiger Lösung Nitratokomplexe der allgemeinen Form $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$ /42/. Der NO_3^- -Ligandenanteil innerhalb der neunfach koordinierten Ce^{3+} -Spezies hängt von der Azidität und der NO_3^- -Konzentration des Mediums ab.

In verdünnten Lösungen existiert der Komplex $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8\text{NO}_3]^{2+}$, der durch Ersatz eines H_2O -Liganden in der äußeren Koordinationssphäre des Aquakomplexes gebildet wird.

Bei zunehmender NO_3^- -Menge steigt n bis zu Werten von 7 an /43,44/. Generell geht aus den Untersuchungen hervor, daß bis zu HNO_3 -Konzentrationen von 1,5 mol/l kationische Cer-Nitrato-Komplexe vorherrschen, zwischen 3 und 4 mol/l vorwiegend neutrale und bei noch höheren Molaritäten anionische Spezies überwiegen /45/.

Iod disproportioniert in der alkalischen Aufschlußlösung der Brennstoffplatten zunächst zu I^- und IO_3^- , die nach folgenden Reaktionen gebildet werden /46/:



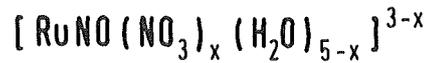
Durch einen Reduktionsschritt in saurem Medium mit HSO_3^- wird das IO_3^- während der chromatographischen Mo-Separation in I^- überführt. In 2-7 M HNO_3 -Medien würde das Iodid wie folgt zu I_2 oxidiert werden /47/:



In verdünnteren HNO_3 -Lösungen, wie sie im Separationsprozeß gegeben sind, erfolgt diese Reaktion jedoch relativ langsam und benötigt einige Tage, bis merkbare Anteile an I_2 vorhanden sind. So kann davon ausgegangen werden, daß das Spaltiod unter den Prozeßbedingungen als Iodid vorliegt.

Wesentlich komplizierter ist die Rutheniumchemie in Salpetersäure. Ru liegt überwiegend in der Oxidationsstufe +III vor und bildet in HNO_3 die außerordentlich stabile $(RuNO)^{3+}$ -Spezies, die eine Vielfalt von gemischten Nitrosyl-Komplexen mit NO_3^- , OH^- und H_2O -Liganden bilden kann /48,49/. Das NO im Rutheniumnitrosyl wird formal als NO^+ gebunden, wobei es ein Elektron an das Ru^{3+} -Ion abgibt, so daß sich quasi Ru-II-Komplexe bilden /50/.

Die gemischten Nitrosyl-Nitrato-Aqua-Komplexe lassen sich durch die allgemeine Formel



wiedergeben, wobei das Ru-Zentralatom oktaedrisch von den Liganden umgeben ist. In HNO_3 -Medien $< 0,1$ mol/l liegt im Gleichgewicht hauptsächlich der reine $[RuNO(H_2O)_5]^{3+}$ -Komplex vor, neben wenig Mononitrato-Komplex.

Mit zunehmender Säurekonzentration verschieben sich die Gleichgewichte zugunsten des Di- und Trinitrato-Komplexes. Bei Berücksichtigung der verhältnismäßig leichten Protonenabspaltung wie z.B.



existieren im Salpetersäuremedium insgesamt 21 verschiedene kationische, neutrale und anionische Ru-Spezies:

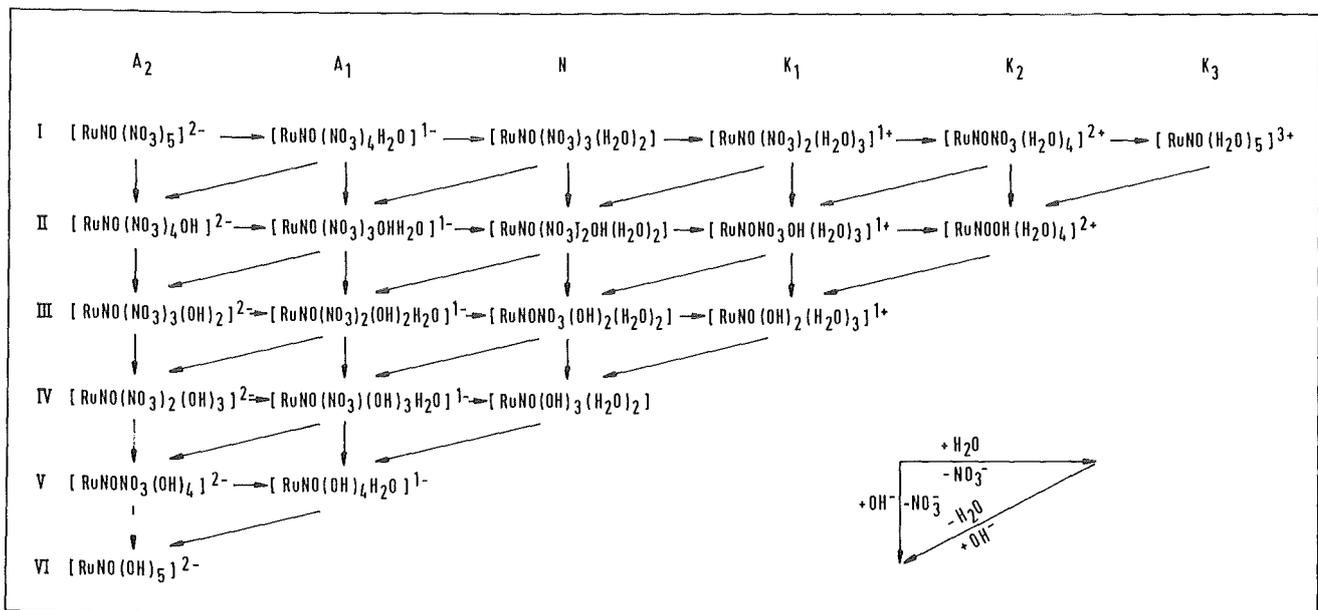


Abb. 3: Nitrosyl-Nitrato-Aqua-Komplexe des Rutheniums im HNO_3 -Medium /49/

Zinn zeigt unter den Prozeßbedingungen die vierwertige Oxidationsstufe. Es reagiert ausgesprochen amphoter und ist nur bei pH-Werten < 1 bzw. $> 11,6$ beständig /51/, dazwischen bilden sich in Abhängigkeit von der Sn-Konzentration und dem hydrolysierten Sn(IV)-Salz innerhalb von Stunden bis Tagen Zinn(IV)-Oxidhydratniederschläge oder kolloide Lösungen.

Bei pH-Werten < 1 entstehen kationische Formen wie SnOH^{3+} , $[\text{Sn}(\text{OH})_2]^{2+}$ und $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^+$ /52/. In HCl-saurer Lösung werden auch komplexe Anionen wie z.B. $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ gebildet. Entsprechende Nitrate-Komplexe konnten in der Literatur nicht gefunden werden; ihre Bildung in HNO_3 -Lösungen hoher Molarität dürfte aber sehr wahrscheinlich sein.

Tellur liegt ebenfalls in der vierwertigen Oxidationsstufe vor und zeigt wie Zinn ein amphoterer Verhalten.

Während ab pH-Werten > 8 und < 2 die Löslichkeit stark ansteigt, ist sie in mäßig sauren bis neutralen Lösungen relativ gering.

Am isoelektrischen Punkt des Ampholyten H_2TeO_3 bei pH 3,9 beträgt das Löslichkeitsminimum $1,2 \times 10^{-4}$ mol/l /53/.

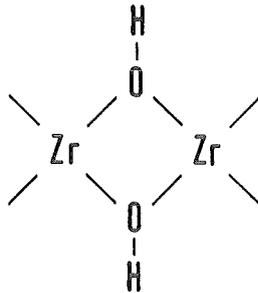
Das Anion HTeO_3^- bzw. hydratisierte Formen existieren zwischen dem isoelektrischen Punkt und pH 7,65.

Die HTeO_3^- -Konzentration nimmt ab pH < 5 mit fallendem pH-Wert zuerst langsam, dann stark zugunsten von etwas undissoziierten TeOOH^+ -Kationen ab /54/ und erreicht bei pH 2,2 den Wert Null.

Berechnungen aus Literaturwerten der Dissoziationskonstanten /55/ ergeben, daß TeOOH^+ -Kationen im pH-Bereich 0 bis 1 vorherrschen. Der Anteil an undissoziiertem H_2TeO_3 ist über den beschriebenen Aciditätsbereich sehr niedrig und beträgt maximal 10% bei pH 4.

Zirkonium zeigt in der Brennstofflösung ausschließlich die Oxidationsstufe IV. Seine Chemie im HNO_3 -Medium wird durch die Neigung zur Komplex-, Polymer- und Kolloidbildung sehr kompliziert /48/. In wäßriger, nitrathaltiger Lösung kann Zirkonium mit verschiedenen Liganden wie OH^- , H_2O oder NO_3^- koordinieren.

In den polymeren Aggregaten sind die Zr-Ionen an Oxoanionen gebunden bzw. über OH^- -Brücken verbunden:



Die Koordinationszahl 8 wird in diesen Komplexen gefunden, wobei Wassermoleküle die Koordinationssphäre der Zirkonium-Zentralatome vervollständigen.

Die polymeren Spezies, die positiv, elektroneutral oder anionisch auftreten können /56/, bilden sich schon in Lösungen mit Zr-Konzentrationen von 1×10^{-4} mol/l /48/.

So liegen in ca. 5 M HNO_3 positive, neutrale und negativ geladene Komplexe wie z.B. $[\text{Zr}(\text{NO}_3)]^{3+}$, $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ bis hin zu $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ oder auch $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2]^0$ und $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ etc. vor.

Bei niederen HNO_3 -Konzentrationen hingegen werden die NO_3^- -Liganden hydrolytisch durch OH^- bzw. H_2O -Liganden ersetzt, und es bilden sich neben kolloiden Zirkoniumkomplexen hauptsächlich positiv geladene Formen wie $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ usw.

2.4 EINFLUSS VON WASSERDAMPF UND MISCHOXIDBILDUNG AUF DAS SUBLIMATIONSVERHALTEN VON MOLYBDÄN(VI)-OXID

Molybdäntrioxid, eine weiße kristalline Substanz mit grünlichem Schimmer, die sich beim Erhitzen von metallischem Molybdän, niederen Molybdänoxiden, Molybdänsulfiden sowie Molybdaten auf höhere Temperaturen an der Luft bildet, zeigt ab 610°C schon meßbare Dampfdrücke. Bei 795°C wird der Schmelzpunkt erreicht, und ab hier läßt sich der Dampfdruck zwischen 800° und 1100°C durch die Formel

$$\lg P = 8,26 - \frac{7685}{T} \quad T \text{ in [K]}$$

wiedergeben /57/. Bei ca. 1150°C wird Atmosphärendruck erreicht. Eine massenspektrometrische Analyse zeigt, daß der Dampf über Molybdäntrioxid zwischen 600° und 800°C im wesentlichen aus tri-, tetra- und pentameren Molekülen Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} und Mo_5O_{15} besteht. Diese größeren Assoziante können dann im Dampfzustand zu MoO_3 und Mo_2O_6 dissoziieren. Der Anteil des trimeren Mo_3O_9 am Dampf fällt zwischen 600° und 800°C von 75 auf 36%, während der von Mo_4O_{12} und Mo_5O_{15} von 23 auf 45% bzw. 1,3 auf 19% zunimmt /58/.

Unter der Voraussetzung, daß die Sublimation im wesentlichen nach der Gleichung



verläuft, beträgt die Sublimationsenthalpie bei 577°C 334,7 kJ/mol /59/.

Weiterhin zeigt MoO_3 nach O.GLEMSER und R.v.HAESELER /11/ eine scheinbare Erhöhung seines Dampfdruckes in Gegenwart von Wasserdampf.

Diese Erscheinung ist durch eine Wechselwirkung zwischen dem festen Oxid und gasförmigen Wassermolekülen zu erklären und läßt sich durch ein heterogenes Gleichgewicht beschreiben:



Anhand thermodynamischer Messungen mit der "Mitführungsmethode" /60/ wurde die Gleichgewichtskonstante dieser heterogenen Reaktion bestimmt und durch energetische und strukturelle Überlegungen gezeigt, daß die Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit nach folgendem Gleichgewicht verläuft und zur Bildung einer monomeren gasförmigen Hydroxidspezies führt:



Tatsächlich wurde durch massenspektrometrische Untersuchungen /60/ am System $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{O}$, das ebenfalls erhöhte Flüchtigkeit von WO_3 bei Anwesenheit von Wasserdampf zeigt, bewiesen, daß als Reaktionsprodukt im Temperaturbereich zwischen 900° und 1100°C nur das einkernige $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ gebildet wird. Dieser experimentelle Befund kann auf die Umsetzungen des MoO_3 übertragen und die Bildung eines einkernigen $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ angenommen werden.

Diese Verbindung ist nur in gasförmigem Zustand bei Temperaturen $> 600^\circ\text{C}$ stabil, beim Abkühlen zerfällt sie wieder in Oxid und Wasser. In festem Zustand ist wie bei der vergleichbaren Wolframverbindung kein Hydroxid $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ bekannt, sondern nur Oxidhydrate des MoO_3 , von denen $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sicher nachgewiesen sind.

Beim Erhitzen von molybdänbeladenen Metalloxidaustauschern auf hohe Temperaturen kann in Konkurrenz mit der erwünschten Verflüchtigung des Molybdän(VI)-Oxids eine Reaktion mit der Austauschermatrix zur Bildung von Mischoxiden führen, die die Verflüchtigung des fixierten Molybdäns erheblich erschweren könnten.

Zwar ist die Reaktion als Festkörperreaktion diffusionskontrolliert und benötigt relativ lange Kontaktzeiten, doch sollte durch Vorauswahl einer geeigneten Oxidmatrix, die entweder keine oder instabile Mischoxide bildet, diese unerwünschte Nebenreaktion möglichst unterdrückt werden.

Im folgenden wird kurz dargestellt, inwiefern bei Al_2O_3 , MnO_2 , SnO_2 und Sb_2O_5 solche Konkurrenzreaktionen auftreten können.

Wie aus Röntgenuntersuchungen hervorgeht, entsteht beim Erhitzen von MoO_3 - Al_2O_3 -Gemischen ab 535°C $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ /61/. Unterhalb der Schmelztemperatur, die zwischen 940° - 965°C liegt, erfolgt jedoch bereits die Zersetzung zu den Ausgangsprodukten.

Eigene Untersuchungen bezüglich der Mischoxidbildung von Al_2O_3 - MoO_3 -Gemischen in der Diplomarbeit /62/ zeigten, daß erst ab Temperaturen $> 1100^\circ\text{C}$ die Zersetzung des $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ausreichend schnell verläuft, um eine quantitative MoO_3 -Freisetzung innerhalb relativ kurzer Sublimationszeiten zu erreichen.

MnO_2 bildet ebenfalls mit MoO_3 ein Mischoxid MnMoO_4 , welches u.a. durch 24 - stündiges Erhitzen von MoO_3 mit MnO , MnO_2 oder auch MnCO_3 auf 700°C erhalten wird /63/.

Der Mechanismus der Bildung aus MnCO_3 und MoO_3 wurde mittels Differentialthermoanalyse und Röntgenbeugung näher untersucht /64/; dabei wird MnCO_3 bei 300° - 400°C an der Luft zu MnO_2 zersetzt, das sich dann bei 520°C mit MoO_3 zum Endprodukt verbindet.

Die Bildung des Molybdats fällt in den Temperaturbereich 450° - 580°C . Aufgrund des Übergangs von MnO_2 zu α - Mn_2O_3 in diesem Temperaturbereich /65/ liegt die Vermutung nahe, daß α - Mn_2O_3 das reaktive, zu MnMoO_4 führende Zwischenprodukt ist.

Erhitzt man die Reaktionspartner hingegen in N_2 -Inertgasatmosphäre, wird das Molybdats nicht gebildet. Unter diesen Bedingungen entsteht aus MnCO_3 die Verbindung Mn_3O_4 anstelle von MnO_2 , welche nicht mit MoO_3 reagiert.

Über die Zersetzungstemperatur des MnMoO_4 konnte keine Angabe gefunden werden.

SnO_2 - MoO_3 -Gemische zeigen auch beim wiederholten Tempern auf 700°C keine Reaktionen /66/; ein Ergebnis, das auch durch andere Autoren bestätigt wird /67/, die Mischungen bis zu 1000°C erhitzten.

Im System Sb_2O_5 - MoO_3 sind keine Mischoxide bekannt. Lediglich das durch Sauerstoffabgabe aus Sb_2O_5 bei 930°C entstehende Sb_2O_3 bildet die Mischoxide Sb_2MoO_6 und $\text{Sb}_2(\text{MoO}_4)_3$ /68/. Diese beiden Verbindungen sind jedoch bei höheren Temperaturen nur in Argonatmosphäre stabil; an der Luft zersetzen sie sich ab 400°C zu MoO_3 und Sb_2O_4 .

2.5 VERFLÜCHTIGUNGSVERHALTEN DER MITFIXIERTEN SPALTPRODUKTE

Die in den Kapiteln 4.1 und 4.2 beschriebenen Austauschexperimente ergaben, daß im HNO_3 -Medium neben Molybdän vor allem die Spaltprodukte Ru, Sn, Te und Zr an den Metalloxiden mitfixiert wurden.

Die Rückhaltewerte sind zwar um Größenordnungen geringer, jedoch könnten diese Elemente, wie schon erwähnt, durch die Bildung von flüchtigen Verbindungen während der Molybdän-desorption das sublimierte Mo-99-Endprodukt verunreinigen.

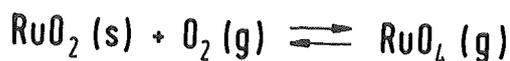
In diesem Abschnitt soll daher beschrieben werden, welche Verbindungen des jeweiligen Elements bei den Molybdänsublimationstemperaturen entstehen können.

Durch Wahl der geeigneten Prozeßtemperatur und Trägergasatmosphäre könnte dann die Mitverflüchtigung der unerwünschten Spezies minimiert werden.

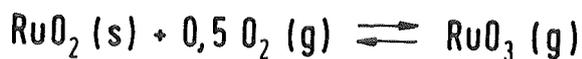
Ru wird unter den Austauschbedingungen als Ru(III)-Nitrosyl-Nitrato-Komplex in unterschiedlichem Ausmaß an den Adsorbentien fixiert. Diese Komplexe werden beim Aufheizen der Metalloxidmatrix an der Luft - wie die Nitratverbindungen der meisten Elemente - in oxidische Verbindungen überführt, wobei im Fall des Rutheniums das stabile RuO₂ entsteht. Beim weiteren Erhitzen auf Temperaturen zwischen 800° und 1200°C bilden sich in N₂/O₂-Atmosphäre die flüchtigen Verbindungen Rutheniumtrioxid und Rutheniumtetroxid /69/, von denen RuO₃ ausschließlich als gasförmige Spezies bekannt ist.

RuO₄(g) herrscht bei Temperaturen um 800°C und hohen Sauerstoffdrücken vor, während RuO₃(g) bei Temperaturen > 1200°C und niedrigen Sauerstoffdrücken die Hauptkomponente im Gas bildet.

Die folgenden Gleichgewichte liegen hierbei vor/69/:



$$\lg K_p = \frac{-6219,4}{T} + 4,2120 - 1,0315 \lg T - 0,0557 \cdot 10^5 T^{-2}$$



$$\lg K_p = \frac{-12968,5}{T} + 10,1385 - 1,2429 \lg T - 0,1399 \times 10^{-3} T + 0,033 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Das einzige bei diesen Temperaturen beständige Oxid in der kondensierten Phase ist RuO₂, dessen Existenz in der Gasphase jedoch erst ab Temperaturen > 2000°C vermutet wird /70/.

Die am Austauscher gebundenen Sn(IV)-Spezies werden beim Aufheizen in SnO₂ überführt, das unter den Mo-Desorptionsbedingungen nur wenig flüchtig ist; so beträgt der Dampfdruck bei 1350°C lediglich 1,3×10⁻⁴ bar. Erst oberhalb 1500°C setzt ein rascher Anstieg der Dampfdruckwerte ein.

Das Verflüchtigungsverhalten von SnO₂ hängt im wesentlichen von der Atmosphäre ab, in der die Aufheizung erfolgt.

In N₂-Atmosphäre wird der Dampfdruck von 1 bar bei 1660°C, in O₂ erst bei 1730°C erreicht /71/. Dies läßt sich durch die bei hohen Temperaturen eintretende Dissoziation des SnO₂ erklären:



Liegt nun ein hoher O₂-Partialdruck vor, wird das Gleichgewicht stärker nach links verschoben und die Dissoziation zurückgedrängt.

Massenspektrometrische Untersuchungen von COLIN et al. /72/ zeigten, daß in der Dampfphase neben SnO auch Sn₂O₂ auftritt.

An den Austauschern adsorbierte Te(IV)-Verbindungen werden beim Erhitzen in TeO₂ überführt, das schon ab 430°C meßbare Dampfdrücke aufweist. Die Temperaturabhängigkeit der Drücke folgt dabei zwischen 430° - 730°C der Gleichung /73/:

$$\lg p = 12,349 - \frac{13238}{T}$$

Oberhalb 800°C tritt starke Verdampfung unter Bildung eines dichten Nebels von unzersetztem TeO₂ ein.

Tellurdioxid zeigt wie MoO₃ in Gegenwart von Wasserdampf eine erhöhte Flüchtigkeit. Die Arbeitsgruppe um O.GLEMSER hat die schon beim MoO₃-H₂O-System benutzte Untersuchung nach der "Mitführungsmethode" auch auf das System TeO₂-H₂O angewandt und in analoger Weise die folgende heterogene Reaktion nachge-

wiesen /74/:



Die Molekel $\text{TeO}(\text{OH})_2$ ist ebenfalls nur in gasförmigem Zustand bekannt; sie zerfällt beim Abkühlen in die Ausgangsverbindungen. Unter reduzierenden Bedingungen kann sich aus TeO_2 relativ leicht Te-Metall bilden, das wesentlich flüchtiger ist als TeO_2 und in der Gasphase hauptsächlich als Te_2 vorkommt.

Fixierte Zr(IV)-Spezies bilden beim Aufheizen das hochtemperaturbeständige ZrO_2 , das bei den MoO_3 -Sublimationstemperaturen keinerlei Flüchtigkeit zeigt.

3.0 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 REAGENZIEN UND IONENAUSTAUSCHER

Alle verwendeten Chemikalien der Firmen FLUKA, MERCK und VENTRON waren von p.a.-Qualität; auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet.

Die benutzten anorganischen Ionenaustauscher der Qualitätsstufe "Analytical grade" sind kommerziell von den Firmen CARLO ERBA und MERCK erhältlich. Die folgende Tabelle 1 zeigt eine Aufstellung dieser Metalloxidadsorber, wobei Handelsnamen, chemische Form, Hersteller und Literaturhinweise bezüglich der Darstellung aufgelistet sind:

Handelsname	Chemische Form und Struktur	Hersteller	Literatur
Aluminiumoxid 90, aktiv, sauer (Aktivitätsstufe I)	weitgehend amorph, mit diffus erkennbaren Röntgeninterferenzen des kubischen γ - Al_2O_3 , 0,4% H_2O -Gehalt	Merck	/75/
TDO	kristallines SnO_2 mit tetragonaler Struktur, 0,3% H_2O -Gehalt	C. Erba	/30/
HMO	weitgehend amorph, stärkste Röntgeninterferenzen des tetragonalen β - MnO_2 sind diffus erkennbar, 3,4% H_2O -Verlust (bei Erhitzen auf 200 °C)	C. Erba	/76,77/
HAP	kristallines $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit kubischer Struktur	C. Erba	/78,79,80/

Tabelle 1: Aufstellung der verwendeten Metalloxidaustauscher

Die radioaktiven Isotope Mo-99, Ru-103, Zr-95, Ce-141, I-126 bzw. I-124, Sn-113 und Te-121m bzw. Te-123m dienten bei der Ermittlung der Verteilungskoeffizienten und Verflüchtigungsausbeuten der einzelnen Elemente als Indikatoren. Sie stammten teilweise aus Prozeßlösungen der Spaltnuklidproduktion des IRCH oder wurden von den Firmen AMERSHAM/U.K. (Sn-113, Ru-103, Zr-95), bzw. von HEYDEN/Regensburg (Mo-99) bezogen.

Te-121m bzw. Te-123m wurden mittels der Kernreaktion $^{121}\text{Sb}(p,n)^{121\text{m}}\text{Te}$ bzw. $^{123}\text{Sb}(p,n)^{123\text{m}}\text{Te}$ durch 35 MeV-Protonenbeschuß von Sb-Metall am Karlsruher Kompaktzyklotron hergestellt.

Die Abtrennung der trägerfreien Te-Nuklide vom Sb wurde in 6M HCl durch Adsorption an einer SnO_2 -Austauschersäule durchgeführt, wobei Sb nicht zurückgehalten wurde. Zur Elution der Te-Isotope diente 1M NH_3 /0,5 M NH_4Cl - Lösung.

Die Erzeugung von I-126/I-124 erfolgte ebenfalls durch 35 - MeV - Protonenbestrahlung über die Kernreaktionen $^{126}\text{Te}(p,n)^{126}\text{I}$ bzw. $^{124}\text{Te}(p,n)^{124}\text{I}$ am Kompaktzyklotron.

Nach der Auflösung des Targets in 3M HNO_3 wurde die verdünnte, schwach saure Lösung auf eine Al_2O_3 - Kolonne aufgegeben, und die Jodisotope wurden vom Tellur nach dem Verfahren von TUCKER GREENE und MURRENHOF / 4/ abgetrennt. Hierbei erfolgte die Elution des I-124 bzw. I-126 mit 0,01 M NH_3 -Lösung.

Mo-99 lag immer als Na_2MoO_4 - Lösung vor, während die anderen Spaltnuklide aus der Mo - Produktion in 1-3M HNO_3 gelöst waren. Ru-103-, Zr-95- und Sn-113 - Indikator der Firma AMERSHAM wurde teilweise als 1-4M HCl bzw. 0,5%-ige Oxalsäurelösung angeliefert.

Die Entfernung dieser unerwünschten Säuren geschah durch mehrmaliges vorsichtiges Eindampfen der Lösungen auf dem Spiegelbrenner und Wiederaufnehmen in HNO_3 -Lösungen der vorgesehenen Acidität.

3.2 HERSTELLUNG DER SPALTPRODUKTLÖSUNGEN

Die in Punkt 3.1 beschriebenen Radioindikatoren wurden bei den Ionenaustausch- und Verflüchtigungsexperimenten meist in Konzentrationen von 1×10^{-12} - 1×10^{-9} mol/l eingesetzt.

Die Einstellung der jeweiligen Spaltproduktkonzentration in den wäßrigen Lösungen erfolgte durch Zugabe der entsprechenden inaktiven Elemente, die in gleicher chemischer Form und Oxidationsstufe vorlagen.

Die Konzentrationen der erhaltenen Stammlösungen entsprachen den im Mo-99 - Separationsprozeß des IRCH üblichen Spaltproduktmolaritäten, wobei ein Uranabbrand von 1% sowie eine Abkühlzeit von 5 Tagen angenommen wurde. Der Gehalt der für die Untersuchungen relevanten Spaltprodukte lag dabei zwischen 1×10^{-5} und 1×10^{-3} mol/l.

Die Herstellung der inaktiven Molybdat(VI)-Trägerlösung erfolgte in einem 250 ml - Meßkolben durch Auflösen einer eingewogenen MoO_3 -Menge in siedendem 1M NH_4OH . Nachdem die Lösung vorsichtig bis zur Trockene eingedampft worden war, wurde der Rückstand mit HNO_3 der gewünschten Acidität aufgenommen.

Auf ähnliche Weise wurden die Trägerlösungen von Ce, I, Ru, Sn, Te und Zr hergestellt, wobei gut lösliche Salze des jeweiligen Elements als Ausgangsverbindungen dienten.

Hierzu wurden die Verbindungen $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KI, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, SnCl_4 , K_2TeO_3 und ZrOCl_2 verwendet, die das entsprechende Element in der dem Radioisotop äquivalenten Oxidationsstufe enthielten.

Um reproduzierbare Austauschbedingungen zu gewährleisten, wurden die Stammlösungen von Ce, I, Zr und Te zur Einstellung eines stabilen Gleichgewichts zwischen den vorliegenden Spezies ca. 3 Tage stehengelassen. Dagegen mußte die Sn - haltige Lösung aufgrund der Neigung zur Hydrolyse und Ausfällung von Zinndioxidhydrat innerhalb weniger Stunden für die Austauschexperimente eingesetzt werden.

Die Ru - Stammlösungen wurden zur schnelleren Bildung der Ru(III)-Nitrosyl-Nitrato-Komplexe und Einstellung der Komplexgleichgewichte einige Stunden auf 80°C erhitzt und anschließend ca. eine Woche stehengelassen.

3.3 DURCHFÜHRUNG DER AUSTAUSCHEXPERIMENTE

Zur Bestimmung der statischen Rückhaltekapazitäten der einzelnen Metalloxidadsorber für die Spaltelemente Mo, Ce, I, Ru, Sn, Te und Zr wurden Mengen von 10 - 2000 mg Austauscher in 10 - ml - Polyäthylenfläschchen eingewogen.

Daraufhin wurden je 8 ml einer mit dem jeweiligen Radionuklid versetzten, geträgerten und auf die gewünschte HNO₃-Molarität vorkonditionierten Spaltproduktlösung hinzupipettiert.

Um eine innige Durchmischung von Austauscherkörnern und Lösung zu gewährleisten, wurden die Proben bei Raumtemperatur 20 Std. mechanisch geschüttelt und anschließend zentrifugiert.

Die Rückhaltung der untersuchten Elemente wurde durch vergleichende Messung ihrer Aktivitäten in der Lösung vor und nach dem Austausch ermittelt.

In ähnlicher Weise wurden die Experimente zur präziseren Ermittlung des Einflusses von pH-Wert und Mo-Konzentration auf die Mo-Verteilungskoeffizienten (bzw. -rückhaltungen) bei Al₂O₃ und SnO₂ durchgeführt (vgl. Kap. 4.1.2).

Hierzu wurden 500 mg Austauscher in Weithalspolyäthylenfläschchen eingewogen und mit einer durch Zugabe von HNO₃ bzw. NaOH vorkonditionierten, Mo-99-haltigen Molybdatlösung in Kontakt gebracht.

Hierbei war in allen Lösungen dieselbe Aufgabebeladung und Mo-Konzentration eingestellt. Nach 20 Std. Kontaktzeit wurde der Gleichgewichts-pH-Wert mit einer Glaselektrode gemessen und die Mo-Verteilung im Austauschsystem bestimmt.

Die pH- Ermittlung in über 1M HNO₃-sauren Lösungen erfolgte rechnerisch über die vorgegebene Säurekonzentration (HNO₃ nahezu vollständig dissoziiert).

Die durch die Freisetzung von OH⁻-Ionen während des Austausches bewirkte Abweichung vom erwarteten pH-Wert wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da der Einfluß dieses Vorganges bei hohen Säurekonzentrationen als vernachlässigbar anzusehen ist.

In etwas abweichender Form wurden die Versuchsreihen zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Mo-Verteilungskoeffizienten durchgeführt. Hierzu mußte zur Einhaltung einer konstanten Aufgabebeladung die Einwaage des Austauschers den wachsenden Mo-Konzentrationen angepasst werden.

Die Ermittlung der Spaltproduktsorptionskinetik an den Metall-oxidaustauschern erfolgte in einer abgeschlossenen Lösung begrenzten Volumens /81/. Hierzu wurde die in einer 250 ml - Polyäthylenflasche auf pH 1,7 vorkonditionierte wäßrige Phase mit der entsprechenden Austauschermenge in Kontakt gebracht und gleichzeitig mit der Zeiterfassung begonnen.

In verschiedenen, der Nuklidtaufnahmegeschwindigkeit angepassten Zeitabständen wurden der Lösung Meßproben entnommen; dann wurde der Schüttelvorgang für ca. 8 s unterbrochen. In dieser Zeit konnte ein nahezu austauscherfreies 20 µl - Aliquot der überstehenden Lösung entnommen werden. Der abpipettierte Probeanteil war im Verhältnis zum Gesamtvolumen gering (<0,3%), so daß der hierdurch bedingte Fehler nicht berücksichtigt werden mußte.

Die entnommenen Aliquote wurden mit 1 ml H₂O verdünnt und zur Abtrennung eventuell vorhandener Austauscherreste abzentrifugiert. Die Aktivitätsmessung von Aliquoten der klar zentrifugierten flüssigen Phasen erfolgte bei schwach aktiven Proben im Flüssigszintillationszähler, bei höher aktiven γ -spektrometrisch.

3.4 AUFBAU DER SUBLIMATIONSAPPARATUR UND BESCHREIBUNG DER VERFLÜCHTIGUNGSEXPERIMENTE

Die Experimente zur Ermittlung der thermischen Desorptionsausbeuten der auf den Austauschern Al₂O₃ und SnO₂ adsorbierten Spaltprodukte Mo, Ru, Sn, Te und Zr wurden in einer aus 2 Teilen bestehenden Quarzglasapparatur durchgeführt (Abb.4). Der untere Teil, ein sich nach oben von 8 auf 32 mm erweiterndes trichterförmiges Quarzglasrohr, war über einen Normschliff NS 29/32 mit dem Oberteil, das als Vorlage für das Sublimatdiente, verbunden.

Der eigentliche Sublimationsraum, der die beladenen Austauscherpartikel enthielt, wurde durch 2 Quarzglasfritten der Porositätsstufe P2 im Abstand von 3 cm begrenzt. Die eine war in halber Höhe der trichterförmigen Erweiterung des Unterteils eingeschmolzen, während die andere, am Rand des Schliffkerns eingepaßt, den Abschluß des Oberteils bildete.

Durch diese Anordnung wurde vermieden, daß Austauscherpartikel in den Kondensationsraum gelangen konnten.

Eine zusätzliche Funktion dieser Fritte bestand darin, die im Oberteil befindlichen Quarzglasfüllkörper in ihrer Position zu halten und somit eine ausreichende Kondensationsfläche für die freigesetzten Spaltproduktedämpfe zu gewährleisten.

Über die Schliffverbindung konnte bei Raumtemperatur das Austauschermaterial in den Sublimationsraum eingefüllt bzw. herausgenommen werden.

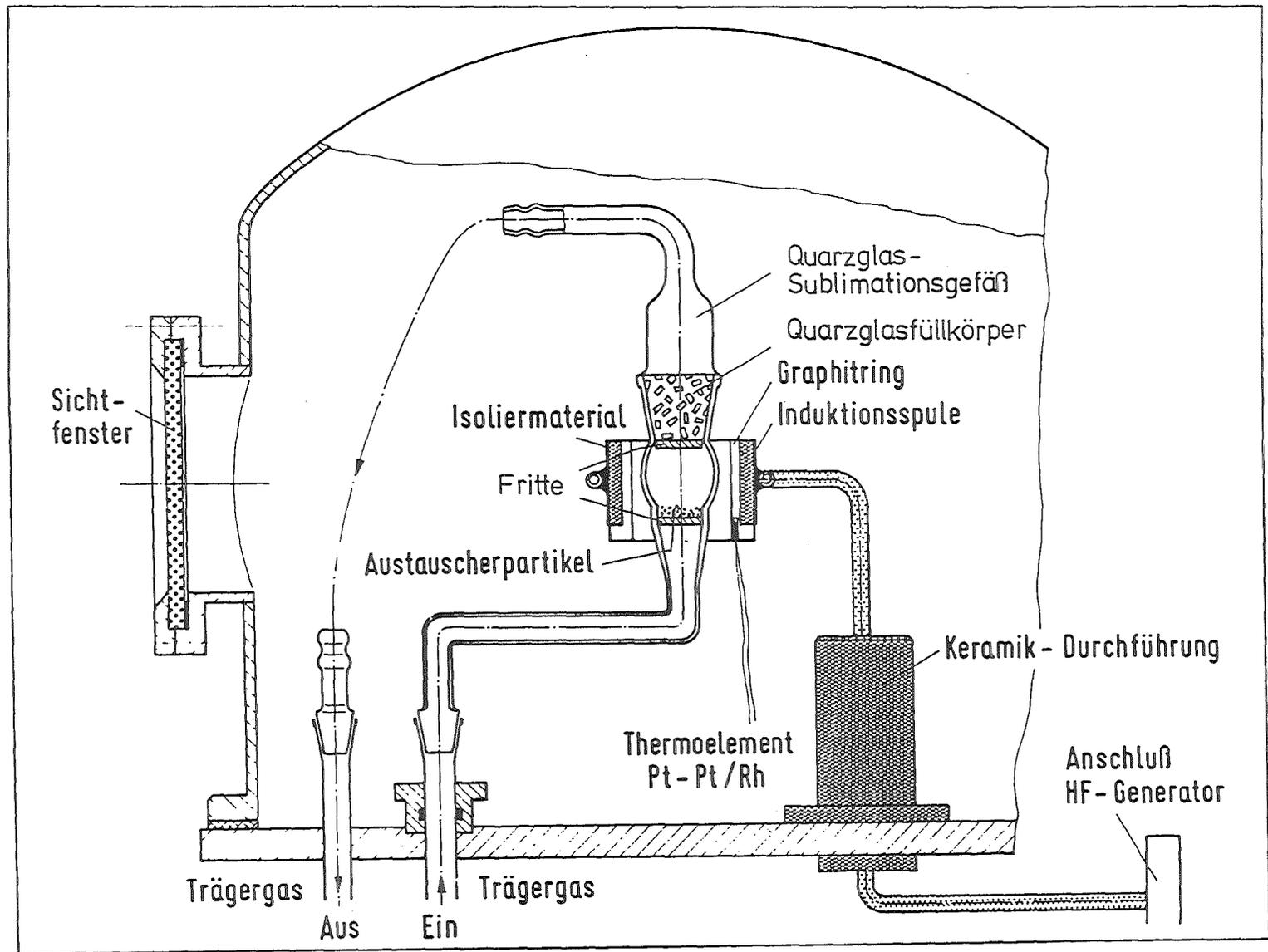


Abb. 4: Sublimationsapparatur und induktive Heizvorrichtung

Bei höheren Temperaturen bildete die Schliffverbindung eine dichte Einheit, so daß keinerlei Verluste bei den Verflüchtigungsausbeuten festgestellt werden konnten.

Die aus den aufgeheizten Austauschern freigesetzten gasförmigen Spaltproduktspezies wurden mit einem Trägergasstrom in die darüberliegende 250°- 300°C heiße Kondensationszone befördert und dort abgeschieden.

Als Trägergas diente über Silicagel und KOH getrocknetes 99,995 %iges N₂ bzw. O₂. Das über einen Präzisionsdurchflußmesser feindosierte Trägergas wurde vor dem Eintritt in die Apparatur durch ein von außen geheiztes Stahlrohr geleitet. Als Gasaustritt diente ein an der oberen Öffnung der Apparatur angebrachter Silikonschlauch.

In der beschriebenen Versuchsanordnung konnte durch Zwischenschalten eines Gasbefeuchters der Einfluß von Wasserdampf auf die Verflüchtigungsausbeuten experimentell bestimmt werden. Diese Vorrichtung bestand aus einem im Glykolbad auf 90°C thermostatisierten, mit bidestilliertem Wasser gefüllten Kolben. Das durch die Fritte fein verteilte Gas sättigte sich beim Durchlaufen des Wassers mit Dampf und gelangte durch eine Bohrung im Verschluß des Kolbens in das zur Vermeidung von Wasserdampfkondensation geheizte Stahlrohr.

Die Eichung des verwendeten Gasdurchflußmessers erfolgte durch volumetrische Bestimmung des aus einem Meßzylinder pro Zeiteinheit durch das Trägergas verdrängten Wasservolumens (Abb.5). Zur Ermittlung der geförderten Wassermenge wurde der Dampfgehalt des befeuchteten Gases in einem separaten Experiment in einer Kühlfalle (Trockeneis/Methanol) ausgefroren und gewogen.

Die Aufheizung der Austauscherproben erfolgte induktiv über eine wassergekühlte Kupferspule. Die Sublimationszone der Quarzapparatur war von diesem Induktor sowie einem elektrisch leitenden Graphitring umgeben.

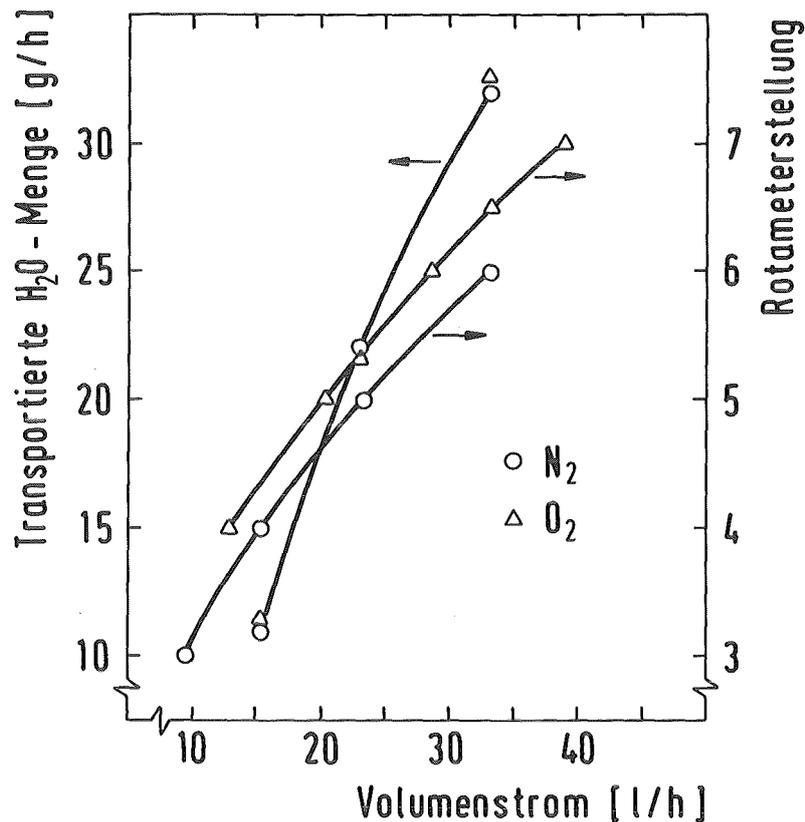


Abb.5: Eichkurven von Volumenstrom und transportierter Wassermenge beim verwendeten Gasdurchflußmesser (Rotameter)

So war es möglich, die elektrisch nicht leitende Quarzglasapparatur und das Austauschermaterial im hochfrequenten 900 kHz - Wechselfeld auf die gewünschte Temperatur aufzuheizen.

Um einen Kurzschluß zu vermeiden, wurden Spule und Graphitring durch das Isoliermaterial FIBERFRAX (zerdüstertes Tonerdasilikat) getrennt. Die äußere thermische Isolierung erfolgte durch keramisches Material.

Ein Hochfrequenzgenerator (EMA/Hirschhorn) diente zur Erzeugung des elektrischen Wechselfeldes, das über ein Hochfrequenzkoaxialkabel zum Schwingkreis und von diesem über wassergekühlte Kupferleitungen zur Induktionsspule übertragen wurde.

Der Induktionsofen ermöglichte ein Aufheizen der Proben auf 1250°C innerhalb von 2 Minuten, wobei die Apparatur sehr gezielt nur in der Zone zwischen den beiden Quarzglasfritten hohen Temperaturen ausgesetzt war. In einem Abstand von ca. 3 cm oberhalb und unterhalb der Sublimationszone lagen die Temperaturen bei ca. 300°C.

Die Temperaturmessung erfolgte über ein Pt-Pt/Rh - Thermo-
element in Höhe der Probenposition, welches durch eine Bohrung
in der inneren Wand des Graphitrings eingeführt war.

Seine Thermospannung diente als Istwerteingabe für einen
elektronischen Temperaturregler mit digitaler Ist- und Soll-
wertanzeige (MESSNER, TEMPAT 3000TS).

Um einer eventuellen Freisetzung von Spaltproduktaerosolen und
der damit verbundenen radioaktiven Kontamination vorzubeugen,
wurden die thermischen Verflüchtigungsexperimente in einer
Handschuhbox durchgeführt und die übliche Schwebstoffrückhal-
tung durch zusätzliche Filterstrecken ergänzt.

Die Ventilation der Box lag bei fünffachem Luftwechsel pro Std.,
wobei die Unterdruckdifferenz ca. 200 Pa betrug.

Quarzglasapparatur sowie Schwingkreis und Induktor waren mit den
sich außerhalb der Handschuhbox befindlichen Komponenten wie
Hochfrequenzgenerator, Temperaturregler, Befeuchter und Gas-
durchflußmesser über Boxendurchführungen bzw. Edelstahl-
schnellverschlußkupplungen verbunden.

Quarzglasapparatur, Trägergaszu- und -abfuhr sowie Temperaturfühler
und Induktorspule waren auf einem kreisförmigen Metalltisch
mit Durchführungen bzw. Verschraubungen installiert und wurden
durch eine wassergekühlte, mit Sichtfenster versehene Metall-
glocke der Firma LEYBOLD - HERAEUS von der Boxenatmosphäre
abgetrennt. Um die bei den hohen Sublimationstemperaturen ein-
tretende Zerstörung des Graphits durch Reaktion mit Luft-
sauerstoff zu verhindern, wurde die Glocke mit Argon geflutet.

Die Bestimmung der Verflüchtigungsausbeuten wurde wie folgt
durchgeführt:

500 mg Austauschere wurden wie unter 3.3 beschrieben mit der
vorgesehenen Spaltproduktmenge beladen und in der Handschuhbox
von der wäßrigen Phase durch Filtration abgetrennt.

Nach dem Waschen mit 0,02M HNO₃ wurde der Rückstand für die Dauer von 10 Minuten bei 300°C getrocknet und in 10 ml - Polyäthylenfläschchen zur Messung der γ -Aktivität überführt.

Nach der Messung wurden die Oxidpartikel in die Quarzglasapparatur eingefüllt und die Spaltprodukte bei den jeweils gewählten Bedingungen thermisch desorbiert.

Durch Messung der γ -Aktivität der Austauscherpartikel nach der Verflüchtigung konnten die prozentuellen Sublimationsausbeuten F nach der Gleichung

$$F = \frac{A_v - A_n}{A_v} \cdot 100 [\%] \quad (3.1.)$$

A_v = Aktivität des Austauschermaterials
vor der Verflüchtigung

A_n = Aktivität des Austauschermaterials
nach der Verflüchtigung

berechnet werden.

3.5 ANALYTIK

3.5.1 γ -SPEKTROMETRIE

Die Bestimmung der Indikatoraktivitäten der spaltproduktthaltigen Proben erfolgte in 10 ml - Polyäthylenfläschchen mittels eines abgeschirmten Reinstgermaniumdetektors mit nachgeschaltetem Vielkanalanalysator der Firma CANBERRA.

Der Detektor hat eine relative Nachweiswahrscheinlichkeit von 14,3% bezogen auf einen 3"x3" NaI(Tl)-Kristall, wobei die Auflösung des Systems bei der vollen Halbwertsbreite (FWHM) 1,9 keV für die 1332 keV Co-60-Linie beträgt.

Konzentrationen, Austauschbeladungen und Sublimationsausbeuten wurden aus den erhaltenen Impulsraten durch Vergleich mit Standardlösungen errechnet.

Die Tabelle 2 zeigt die Energiewerte und Intensitäten der für die Messung der einzelnen Radioisotope benutzten γ -Linien:

Nuklid	Halbwertszeit $\tau_{\frac{1}{2}}$	E_{γ} (keV)	$I_{\gamma}^{\text{abs.}}$ (%)
^{139}Ce	137,5 d	165,8	80,0
^{141}Ce	32,38 d	145,4	48,0
^{124}I	4,17 d	602,7 722,8	62,0 10,2
^{126}I	13,02 d	388,5 666,2	32,4 31,2
^{99}Mo	2,75 d	739,4 777,9	13 4,4
^{103}Ru	39,4 d	497,1 610,3	86,4 5,3
^{113}Sn	115,1 d	255,0	2,1
^{121}Te	16,8 d	507,5 573,0	19,4 79,1
$^{121\text{m}}\text{Te}$	154 d	212,2 1102,1	81,0 2,7
$^{123\text{m}}\text{Te}$	119,7 d	159,0	83,5
^{95}Zr	64,4 d	724,2 756,7	44,2 54,8

Tabelle 2: Halbwertszeit, γ -Energiewerte und absolute Intensitäten der eingesetzten Radionuklide

Die Abbildungen 6, 7 und 8 zeigen typische γ -Spektren der verwendeten Radionuklide:

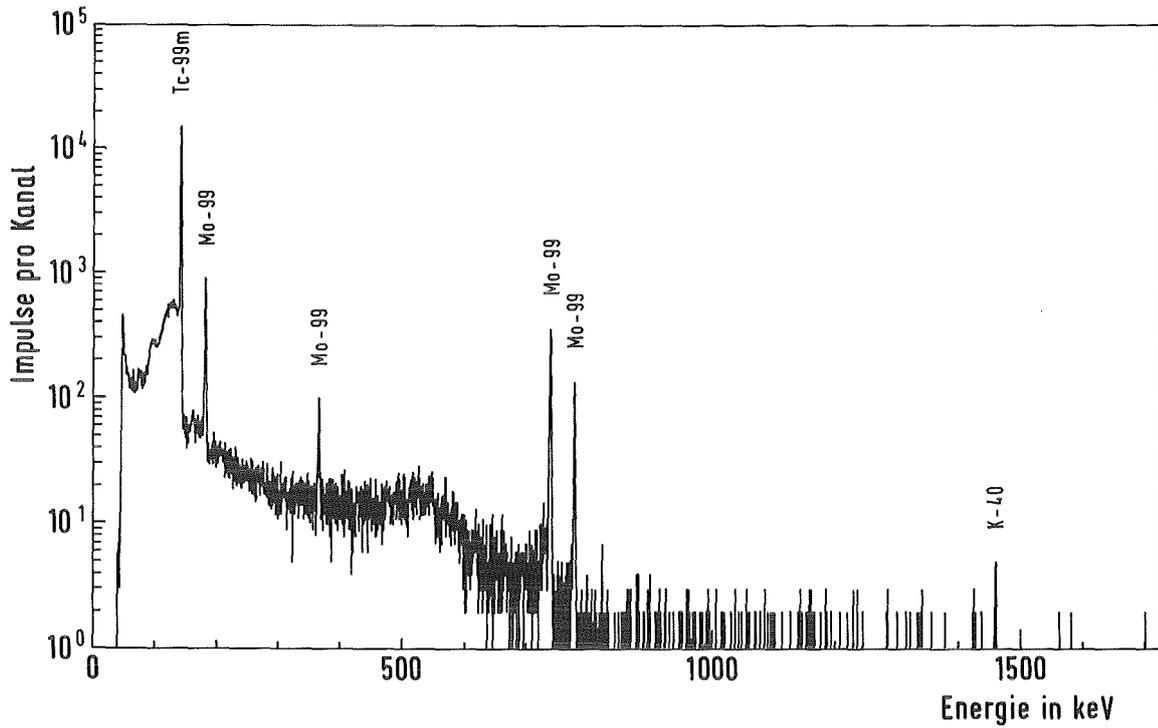


Abb.6: γ -Spektrum von $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

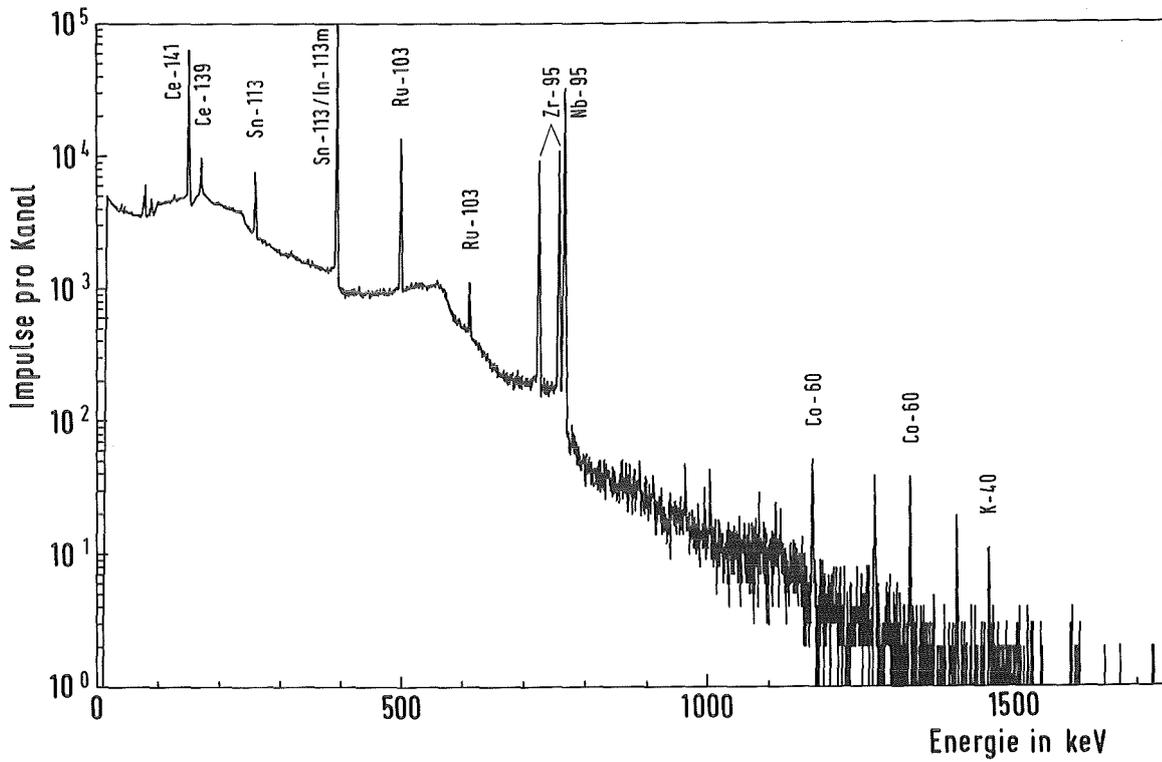


Abb.7: γ -Spektrum eines Gemisches der Radionuklide ^{139}Ce , ^{141}Ce , ^{103}Ru , $^{113}\text{Sn}/^{113\text{m}}\text{In}$, $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$

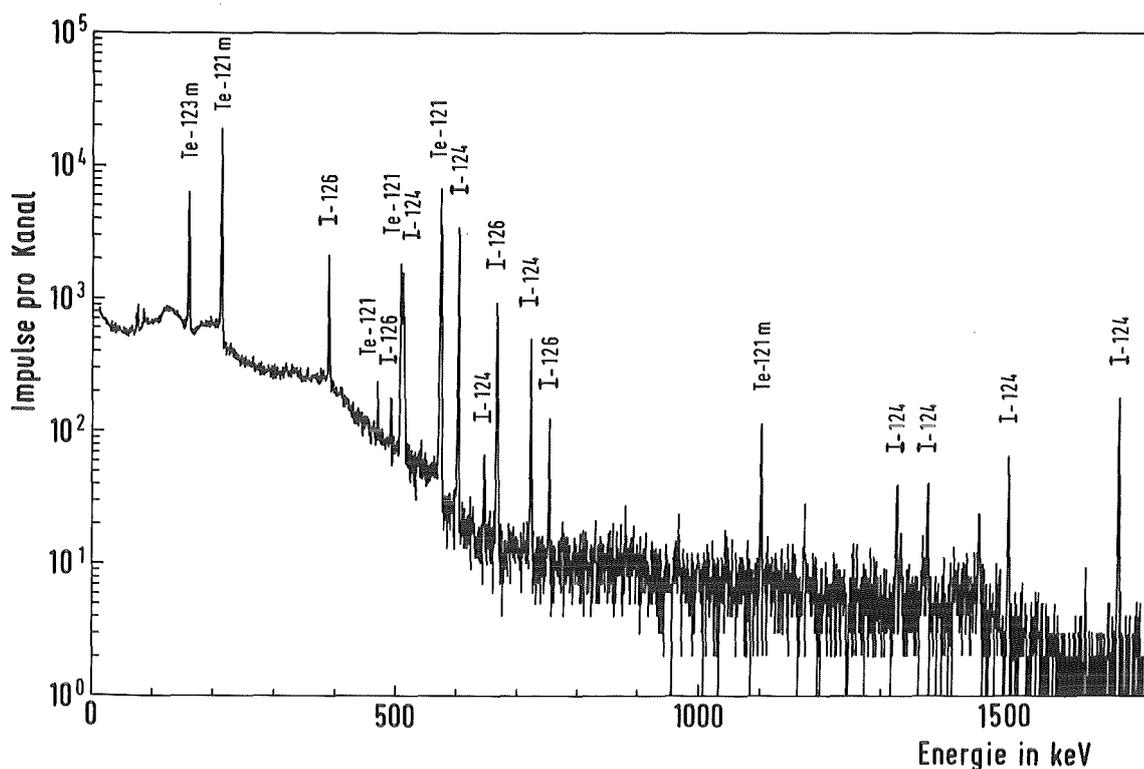


Abb.8: γ -Spektrum eines Gemisches der Radionuklide ^{124}I , ^{126}I , ^{121}Te , ^{121m}Te und ^{123m}Te

3.5.2 β - FLÜSSIGSZINTILLATIONSMESSUNGEN

Die Erfassung geringer Aktivitäten, wie sie z.B. bei den Sorptionskinetikexperimenten anfielen, erfolgte zweckmäßigerweise über β - Flüssigszintillationsmessung in einem Gerät der Firma PACKARD INSTRUMENT COMPANY, Typ Tri - Carb - Scintillation - Spectrometer 3255.

Eine Simultanbestimmung mehrerer Nuklide war hier wegen der relativ geringen Unterschiede in der β -Energie der verwendeten Spaltprodukte sowie der breiten Energieverteilung der β -Strahlung nicht möglich.

Die Messungen erfolgten durch Mischen von 0,1 - 0,2 ml Probenaliquoten mit 16 ml Szintillationslösung in Polyäthylenmeßfläschchen. Die Szintillationslösung bestand aus 10 Teilen INSTA - Gel (Szintillationscocktail der Firma PACKARD), 6 Teilen Toluol und 0,5 Teilen Methanol.

In Abbildung 9 ist das β -Spektrum von Ru-103, wie es im Flüssigszintillationszähler erhalten wird, wiedergegeben. Die Messungen erfolgten, um ein günstiges Peak-zu Untergrundverhältnis zu erreichen, zwischen den Kanälen 350 und 800.

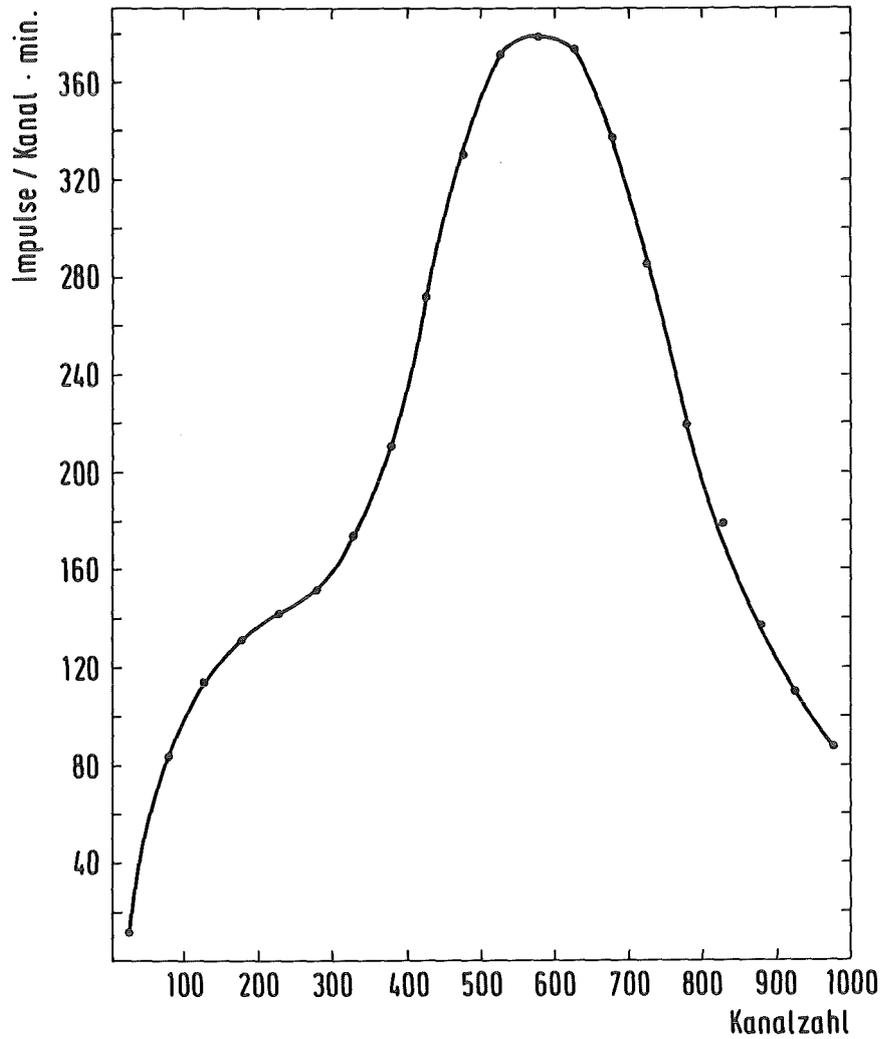


Abb.9: β -Spektrum von ^{103}Ru im Flüssigszintillationszähler

3.5.3 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE

Die Kristallstrukturuntersuchungen an den anorganischen Austauschern sowie den bei den Verflüchtigungsexperimenten anfallenden Sublimationsrückständen erfolgte durch ein Zählrohrdiffraktometer (Firma SIEMENS, Typ F) mit BRAGG - BRENTANO - Fokussierung.

Hierbei diente ein Proportionalzählrohr zur Registrierung der an den feingepulverten Proben gebeugten Röntgenstrahlen.

Die verwendete Röntgenröhre (SIEMENS AG (Cu) 750 W) wurde bei einer Röhrenspannung von 35 kV und einem Röhrenstrom von 18 mA betrieben ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, $\text{CuK}\alpha$). Die Goniometergeschwindigkeit betrug $1/2^\circ/\text{min}$, wobei für den Papiervorschub am Schreiber üblicherweise der Wert 0,5 cm/min gewählt wurde.

Die durch den Kompensationsschreiber registrierten Röntgeninterferenzen (2θ -Werte) wurden nach der BRAGG'schen Beziehung $\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$ in die d-Werte bzw. Netzebenenabstände umgerechnet und zur Charakterisierung der entsprechenden Verbindung mit den in der ASTM - Kartei /82/ vorhandenen Daten verglichen.

Kunststoffplättchen von 5 x 5 cm Seitenlänge mit einer napfförmigen Vertiefung dienten als Präparatträger.

Die zu untersuchenden Proben wurden in einem Mörser feinpulverisiert, mit Plastikspray auf dem Präparatträger fixiert und der Messung zugeführt.

3.5.4 B E T - OBERFLÄCHENBESTIMMUNG

Die spezifische Oberfläche der anorganischen Ionenaustauscher wurde durch Tieftemperatur - Stickstoff - Adsorption nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (B E T) bestimmt.

Hierzu diente ein "AREA"- meter der Firma STRÖHLEIN, das nach einem vereinfachten Meßverfahren /83/ arbeitet. Hierbei wurden ein Adsorptionsgefäß mit der Probe und ein volumengleiches Referenzgefäß bei Raumtemperatur mit N_2 desselben Atmosphärendrucks gefüllt. Anschließend wurden die über ein Öldifferentialmanometer verbundenen Gefäße von der Versorgungsleitung abgetrennt.

Die durch Abkühlen der beiden Gefäße auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs bewirkte Adsorption des N_2 - Meßgases an der Probe erzeugte eine Druckdifferenz zwischen beiden Behältern, die an dem Manometer abgelesen werden konnte.

Aus der Druckdifferenz sowie dem Einfülldruck konnte die von der Probe adsorbierte N_2 - Menge berechnet werden.

Der Gleichgewichtsdruck im Adsorptionsgefäß stellte sich aufgrund der Abkühlung automatisch im B E T - Bereich ein.

Aus den ermittelten Parametern Probemenge, Einfülldruck und Druckdifferenz ließ sich die spezifische Oberfläche mit Hilfe eines vom Hersteller mitgelieferten Nomogramms in einfacher Weise berechnen ("Ein - Punkt"- Auswertung).

Das Gewicht der Austauscherproben lag je nach Porosität des Oxids zwischen 0,3 - 0,5 g. Die eingewogenen Proben wurden vor der Messung in einem Ausheizthermostaten durch Spülung mit trockenem N_2 von adsorbierten Fremdmolekülen befreit.

3.5.5 SIEBANALYSE

Die Bestimmung der mittleren Korngröße bzw. des mittleren geometrischen Äquivalentdurchmessers der Al_2O_3 - Partikel - einer für die Berechnung der Mo-Diffusionskoeffizienten im Al_2O_3 - System wichtigen Größe - erfolgte durch Trockensiebanalyse mit einer elektromagnetisch angetriebenen Laborsiebmaschine der Fa. FRITSCH, Typ "analysette 3".

Das verwendete Al_2O_3 wies laut Spezifikation der Firma MERCK einen Korngrößenbereich von 63-200 μm auf, mußte jedoch zur Abtrennung von Partikeln <63 μm Korngröße vorgesiebt werden. Zur Durchführung der Analyse wurde eine entsprechend der oberen Korngröße ausgewählte Folge von Normprüfsieben nach Din 4188 eingesetzt.

Ca. 100 g Austauscher wurden auf den obersten, größten Siebboden aufgegeben, der Siebsatz zusammen mit der Siebpfanne und dem abnehmbaren Oberteil fest in die Maschine eingespannt und bei maximaler Schwingungsamplitude 1 Stunde gesiebt. Anschließend wurden die Siebe aus der Maschine genommen und der auf dem jeweiligen Boden verbliebene Rückstand gewogen. Aus diesen Daten konnten die Rückstands- bzw. Durchbruchsummenkurve sowie die Kornverteilungskurve ermittelt werden.

Die Al_2O_3 - Austauscherpartikel gehorchten wie viele Haufwerke aus technischen Zerkleinerungsprozessen der Kornverteilung nach ROSIN, RAMMLER, SPERLING und BENNETT, welche die Rückstandssummenwerte als Funktion der Korngröße mathematisch wiedergibt. Aus der Darstellung des Al_2O_3 - Haufwerkes im RRSB - Netz ließ sich schließlich die mittlere Korngröße ermitteln.

3.5.6 RASTERELEKTRONENMIKROSKOP (REM)

REM - Vergrößerungen der Austauschpartikel wurden in einem Gerät der Firma AKASHI - SEISAKUSHO Ltd., Typ "Super Mini - SEM Scanning Electron Microscope" erhalten und mit einer zugehörigen Polaroidkamera photographiert.

Die Partikel wurden mit Leitsilber auf dem metallischen Probenhalter fixiert und zusätzlich mit einer dünnen Goldschicht überzogen, um die Ableitung der Elektronen zu gewährleisten. Hierzu wurde der Probenhalter mit den fixierten Oxidpartikeln in einer Vakuumionisationskammer unterhalb einer Goldfolie angebracht.

Nach dem Evakuieren des Systems wurde unter geringem Druck einströmendes Ar-Gas in der Kammer ionisiert und der Strahl in Richtung der Goldfolie beschleunigt.

Die auftreffenden Ar⁺-Ionen lösten Goldatome aus der Folie und überführten diese durch den erhaltenen Impuls auf die darunterliegende Probe.

3.6 FEHLERBETRACHTUNG

Die Fehlerermittlung der Verteilungskoeffizienten, Rückhaltungen und Sublimationsausbeuten erfolgte nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz /84/.

Hierbei wird zunächst die Standardabweichung einer zu berechnenden Größe Z in Abhängigkeit von den Abweichungen der einzelnen gemessenen Variablen x_n bestimmt:

$$s_Z = \sqrt{\sum_n \left(\frac{\delta Z}{\delta x_n} \right)^2 \cdot s_n^2} \quad (3.2.)$$

mit Z = fehlerbehaftete Größe Z
 s_Z = Standardabweichung von Z
 x_n = fehlerbehaftete Variable (Meßgröße)
in der Funktion Z
 s_n = Standardabweichung der Variablen x_n

Der relative Fehler läßt sich dann allgemein nach

$$F_Z = \frac{s_Z}{Z} \cdot 100 [\%] \quad (3.3.) \text{ berechnen.}$$

Die Standardabweichung des Verteilungskoeffizienten, in dessen Definitionsgleichung (vgl. Kap. 2.1)

$$K_D = \frac{(I_v - I_n) \cdot V}{I_n \cdot m} \quad \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right] \quad (3.4.)$$

hier anstatt der Aktivitäten A_v bzw. A_n die bei gleichbleibender Meßzeit erhaltenen Nettoimpulszahlen eingesetzt sind, ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt:

$$s_{K_D} = \sqrt{\left(\frac{\delta K_D}{\delta I_v} \right)^2 \cdot s_{I_v}^2 + \left(\frac{\delta K_D}{\delta I_n} \right)^2 \cdot s_{I_n}^2 + \left(\frac{\delta K_D}{\delta V} \right)^2 \cdot s_v^2 + \left(\frac{\delta K_D}{\delta m} \right)^2 \cdot s_m^2} \quad (3.5.)$$

mit I_v = Nettoimpulszahl der Ausgangslösung
 I_n = Nettoimpulszahl der Lösung nach dem Ionenaustausch
 V = Volumen der überstehenden Lösung in ml
 m = Gewicht des Ionenaustauschers in g
 $s_{I_v}, s_{I_n}, s_v, s_m$ zu I_v, I_n, V, m gehörige Standardfehler

Durch Einsetzen der einzelnen Standardabweichungen

$$s_{I_v} = \sqrt{I_v + 2I_{v,0}} \quad (3.6.)$$

mit $I_{v,0}$ = Impulszahl des zu I_v gehörigen Untergrundes

$$s_{I_n} = \sqrt{I_n + 2I_{n,0}} \quad (3.7.)$$

mit $I_{n,0}$ = Impulszahl des zu I_n gehörigen Untergrundes

$$s_v = \frac{F_v}{100} \cdot V \quad [\text{ml}] \quad (3.8.)$$

F_v = prozentueller Fehler der Volumenmessung

$$s_m = \frac{F_m}{100} \cdot m \quad [\text{g}] \quad (3.9.)$$

F_m = prozentueller Fehler der Austauschereinwaage

und der Ableitungen von K_D nach der jeweiligen Meßgröße I_v , I_n , V und m erhält man:

$$s_{K_D} = \sqrt{\frac{V^2}{I_n^2 \cdot m^2} \cdot (I_v + 2I_{v,0}) + \frac{I_v^2 \cdot V^2}{I_n^4 \cdot m^2} \cdot (I_n + 2I_{n,0}) + \left(\frac{I_v}{I_n} - 1\right)^2 \cdot \frac{V^2}{m^2} \cdot \frac{F_v^2 + F_m^2}{10000}} \quad \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}}\right] \quad (3.10.)$$

Ersetzt man in Gleichung 3.10. I_n durch

$$I_n = \frac{I_v}{K_D \cdot \frac{m}{V} + 1} \quad (3.11.)$$

so erhält man s_{K_D} als Funktion des Verteilungskoeffizienten

$$s_{K_D} = \sqrt{\frac{\left(K_D \cdot \frac{m}{V} + 1\right)^2 \cdot V^2}{I_v^2} \cdot \frac{1}{m^2} \cdot (I_v + 2I_{v,0}) + \frac{\left(K_D \cdot \frac{m}{V} + 1\right)^4 \cdot V^2}{I_v^2} \cdot \frac{1}{m^2} \cdot \left(\frac{I_v}{K_D \cdot \frac{m}{V} + 1} + 2I_{n,0}\right) + K_D^2 \cdot \frac{F_v^2 + F_m^2}{10000}} \quad \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}}\right] \quad (3.12.)$$

Für den relativen Fehler von K_D ergibt sich

$$F_{K_D} = \frac{s_{K_D}}{K_D} \cdot 100 [\%] \quad (3.13.)$$

In analoger Weise wurde auch die Fehlerberechnung der Rückhaltungen R und der Sublimationsausbeuten F durchgeführt, wobei für beide Größen die folgende Gleichung gilt (vgl. 2.1 und 3.4):

$$R \text{ bzw. } F = \frac{I_v - I_n}{I_v} \cdot 100 \quad (3.14.)$$

mit I_v = Impulszahl der Lösung (bzw. des beladenen Austauschers) vor dem Austausch (vor der Verflüchtigung)
 I_n = Impulszahl der Lösung (bzw. des Austauschers) nach dem Austausch (nach der Verflüchtigung)

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 3.6. und 3.7. ergibt sich folgende Beziehung für die jeweilige Standardabweichung:

$$s_R \text{ bzw. } s_F = 100 \cdot \sqrt{\frac{I_n^2}{I_v^4} \cdot (I_v + 2I_{v,0}) + \frac{1}{I_v^2} \cdot (I_n + 2I_{n,0})} \quad (3.15.)$$

und mit

$$I_n = \left(1 - \frac{R \text{ (bzw. } F)}{100}\right) \cdot I_v \quad (3.16.)$$

erhält man die Standardabweichung s_R bzw. s_F als Funktion von R bzw. F :

$$s_R \text{ bzw. } s_F = 100 \cdot \sqrt{\frac{\left(1 - \frac{R \text{ (bzw. } F)}{100}\right)^2}{I_v^2} + (I_v + 2I_{v,0}) + \frac{1}{I_v^2} \cdot \left[\left(1 - \frac{R \text{ (bzw. } F)}{100}\right) \cdot I_v + 2I_{n,0}\right]} \quad (3.17.)$$

Die Ermittlung des relativen Fehlers F_R bzw. F_F erfolgt wie in Gleichung 3.13. .

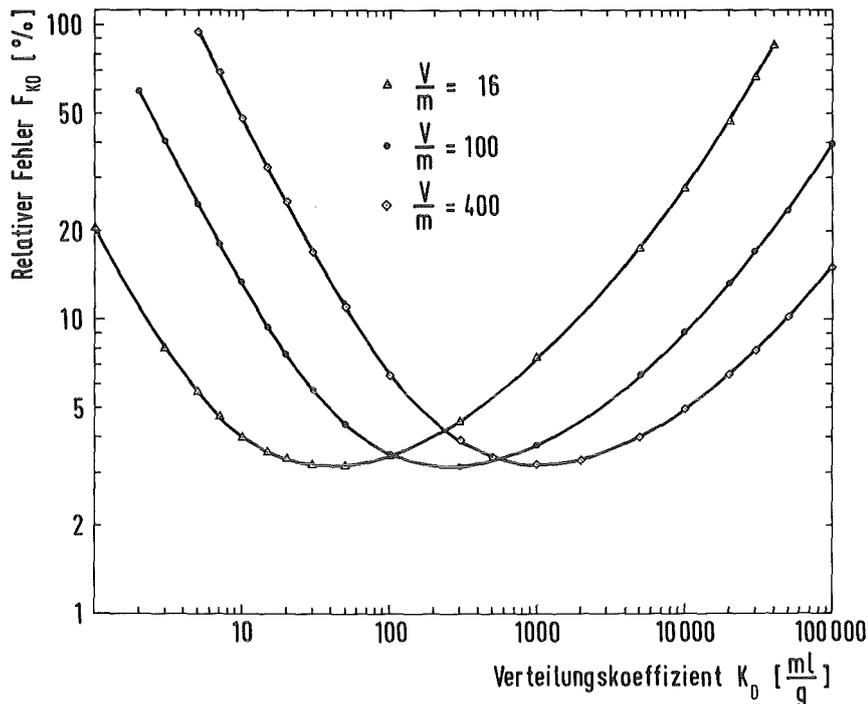


Abb.10: Relativer Fehler F_{K_D} in Abhängigkeit vom Verteilungskoeffizienten K_D bei verschiedenen Quotienten $\frac{V}{m}$; $F_V = 2\%$; $F_m = 0,5\%$; $I_V = 15000$ Imp/10 Min.; $I_{V,o} = 500$ Imp/10 Min.; $I_{n,o} = 10$ Imp./10 Min.; (berechnet nach Gleichung 3.12. bzw. 3.13.)

Abbildung 10 zeigt den relativen Fehler F_{K_D} als Funktion des Verteilungskoeffizienten. Eine für die Messungen repräsentative Impulszahl der Standardprobe $I_V = 15000/10$ Min. mit einer Untergrundzählrate von $I_{V,o} = 500/10$ Min. wurde hierbei der Fehlerberechnung zu Grunde gelegt.

Der Fehler der Volumenmessung und Austauschereinwaage lag bei 2% bzw. 0,5%.

In den drei Kurven sind die F_{K_D} - Werte bei verschiedenen Quotienten von $\frac{V}{m}$ dargestellt. Es ergibt sich, daß bei sehr hohen Verteilungskoeffizienten $\frac{V}{m} \gg 100$ gewählt werden sollte, um nicht zu hohe Fehler zu erhalten, während bei kleinen K_D - Werten ein niedriges $\frac{V}{m}$ - Verhältnis von Vorteil ist. Weiterhin geht bei K_D - Werten $> 20000 \frac{V}{m}$ die Untergrundimpulsrate $I_{n,o}$ stark in den Fehler ein. Wird daher bei der Messung der Nuklide ein γ -Energiewert mit möglichst niedrigem Comptonuntergrund für die Bestimmung der Impulszahlen ausgewählt, so trägt dies ebenfalls zur Erniedrigung der F_{K_D} - Werte bei.

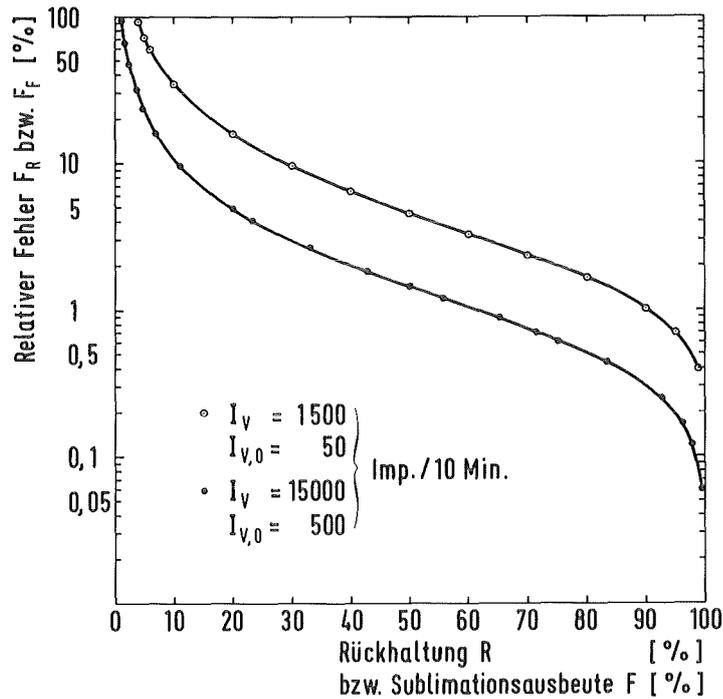


Abb.11: Relativer Fehler F_R bzw. F_F in Abhängigkeit von der Rückhaltung R bzw. Sublimationsausbeute F ; $I_{n,0} = 10$ Imp./10 Min.; (berechnet nach Gleichung 3.17. sowie analog zu 3.13.)

In Abbildung 11 ist der relative Fehler für die Rückhaltung F_R als Funktion der Rückhaltung R bzw. der relative Fehler für die Sublimationsausbeuten F_F als Funktion der Sublimationsausbeute F dargestellt, wobei zwei verschiedene Standardimpulsraten I_v gewählt wurden.

Allgemein ergibt sich, daß mit Erhöhung der Standardimpulsrate kleinere F_{K_D} , F_R - und F_F - Werte erhalten werden. Dies läßt sich durch entsprechend längere Meßzeiten oder den Einsatz höherer Radioaktivität der Meßproben realisieren. Die Abbildung zeigt darüberhinaus, daß der relative Fehler mit zunehmenden R - bzw. F - Werten sehr stark abnimmt.

Die Berechnung der Standardabweichung der Dekontaminationsfaktoren erfolgte ebenfalls nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz. Auf die genaue Ableitung soll hier nicht eingegangen werden, da sie in analoger Weise wie bei den schon erwähnten Größen K_D , R und F durchgeführt wurde.

Die Ermittlung der Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten B sowie der Aktivierungsenergie Q_A und des Frequenzfaktors D_0 der diffundierenden Molybdänoxidspezies im Al_2O_3 -System erfolgte durch Bestimmung von Steigung und Ordinatenabschnitt einer den experimentellen Werten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepassten $Bt-t$ - bzw. $\ln D - \frac{1}{T}$ -Geraden (siehe Kapitel 4.3.2).

Die Standardabweichungen der genannten Größen wurden nach der bei der linearen Regression üblichen Fehlerermittlung von Steigung und Ordinatenabschnitt berechnet /85/.

Die Standardabweichung der Diffusionskoeffizienten wurde unter Verwendung der Beziehung $D = \frac{B \cdot r_0^2}{\pi^2}$ (vgl. Kap. 4.3.2) nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt.

Berechnete Fehler bzw. Standardabweichungen aller genannten Größen sind im Tabellenanhang bei den jeweiligen Daten aufgeführt.

4.0 VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 STATISCHES AUSTAUSCHVERHALTEN VON MOLYBDÄNSPEZIES AN WASSERHALTIGEN METALLOXIDEN

4.1.1 Mo-RÜCKHALTEKAPAZITÄT VON Al_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 UND Sb_2O_5 IM HNO_3 -MEDIUM

Die Aufgabenstellung, ein Austauschsystem zu ermitteln, durch welches es möglich ist, zwei an sich divergierende Anforderungen zu verbinden - nämlich optimale Sorptionseigenschaften und hohe thermische Desorptionsausbeuten des zu gewinnenden Nuklids - setzt die Erfüllung folgender Kriterien voraus:

- möglichst hohe von Aciditätsschwankungen unabhängige Rückhaltekapazität
- schnelle Austauschkinetik für das gewünschte Element
- Abriebfestigkeit der Adsorbermatrix, verbunden mit guter Filtrierbarkeit

Die günstigsten Austauschcharakteristiken besitzen bevorzugt Oxide mit hoher spezifischer Oberfläche d.h. ausgeprägt poröser Struktur; eine Eigenschaft, die sich auf die nachfolgende thermische Molybdänoxiddesorption nachteilig auswirken kann.

Die Ursache hierfür ist, daß die Freisetzung des im Korninneren fixierten Molybdäns erheblich langsamer ablaufen dürfte als bei den an der äußeren Oberfläche sorbierten Spezies; darüber hinaus kann ein durch die hohen Sublimationstemperaturen bewirkter partieller Einschluß des Molybdäns in den Poren zu Ausbeuteverlusten führen.

Aus diesen Gründen muß ein Kompromiß zwischen Rückhalte- und thermischen Desorptionseigenschaften eingegangen werden.

Berücksichtigt man, daß beim Mo-99-Produktionsprozeß trotz extrem hoher Strahlendosen nur mg-Mengen an Molybdän abzutrennen sind, dann verlieren hohe Austauscherkapazitäten weitgehend an Relevanz, und Eigenschaften wie schnelle Austauschkinetik, Abriebfestigkeit und Gewährleistung hoher thermischer Freisetzungsausbeuten werden ausschlaggebend.

Für die Durchführung der Austauschexperimente wurden nur kommerziell erhältliche Adsorber von reproduzierbarer Qualität in Betracht gezogen. Als besonders zweckmäßig hinsichtlich ihrer Vielseitigkeit in der Anwendungsbreite wurden die Austauscher Al_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 und Sb_2O_5 erachtet.

In der aufgeführten Reihenfolge weisen lediglich Al_2O_3 und SnO_2 amphoteren Charakter auf. MnO_2 und Sb_2O_5 dagegen haben ausgeprägt acide Eigenschaften; sie werden in der Literatur ausschließlich als Kationenaustauscher beschrieben /19/.

In Abbildung 12 ist die prozentuelle Mo-Rückhaltung der genannten Oxide aus 0,02M HNO_3 -Medium als Funktion der aufgegebenen Mo-Menge in mg/g Austauscher aufgetragen. Aus dem Verlauf der Rückhaltekurven ist die jeweilige, oxid-spezifische Durchbruchskapazität (vgl. Kap. 2.1), bei der keine quantitativen Rückhaltungen mehr erreicht werden, erkennbar.

Al_2O_3 weist unter diesen Bedingungen mit einer Durchbruchskapazität von 30 mg Mo/g Austauscher die höchsten Beladungen auf, gefolgt von MnO_2 mit 18 mg Mo/g Austauscher.

SnO_2 und Sb_2O_5 dagegen haben mit Werten von 4,7 bzw. 0,7 mg Mo/g Austauscher eine geringere Affinität zu den Mo-Spezies, die in diesem schwach sauren pH-Bereich vorliegen.

Während sich die Rückhaltung der hier vorherrschenden $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ und $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ -Ionen an den amphoteren Oxiden Al_2O_3 und SnO_2 durch Anionenaustausch erklären läßt, kann dieser Mechanismus bei den normalerweise als Kationenaustauscher fungierenden Oxiden MnO_2 und Sb_2O_5 nicht zutreffen.

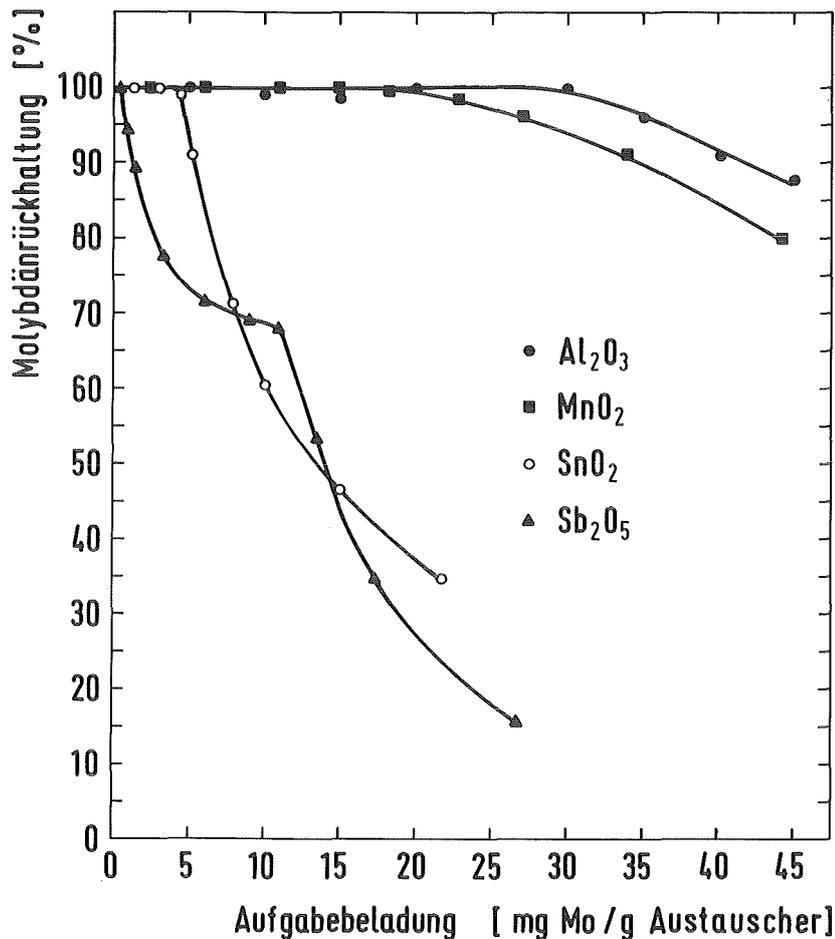


Abb.12: Prozentuelle Mo-Rückhaltung an Al₂O₃, SnO₂, MnO₂ und Sb₂O₅ als Funktion der Aufgabeladung; 20 Stunden Kontaktzeit; 0,02 M HNO₃-Medium; $c_{\text{Mo}} = 1,77 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Hier dürften vor allem spezifische Wechselwirkungen mit der Oxidmatrix wie z.B. Komplexierung vorliegen. Es ist denkbar, daß die im Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Mo-Spezies vorhandenen geringen Mengen an MoO_2^{2+} -Kationen bzw. ihre hydratisierten Formen durch Koordination mit den O-Atomen der Austauschermatrix fixiert werden.

Durch diese koordinative Bindung der kationischen Spezies und ihre hierdurch bewirkte Nachbildung in der Lösung können sich schließlich höhere Mo-Rückhaltewerte einstellen.

Über ähnliche Wechselwirkungen ist z.B. bei der Rückhaltung von UO_2^{2+} -Ionen an verschiedenen oxidischen Austauschern, wie z.B. SiO₂ und TiO₂ /31,86/, berichtet worden.

Die unterschiedliche Mo-Rückhaltekapazität der Oxide läßt sich weitgehend durch die stark voneinander abweichenden spezifischen Oberflächen und die oftmals mit dieser Größe eng verbundenen niederen bzw. hohen Kristallinitätsgrade erklären. Eine große äußere und innere Oberfläche - d.h. niedere strukturelle Ordnung der Oxidmatrix - stellt mehr "aktive Zentren" pro g Austauscher zur Verfügung und erlaubt somit prinzipiell höhere Rückhaltewerte (vgl. Kap. 2.2).

Die nachstehende Tabelle mit den nach der BET - Methode ermittelten spezifischen Oberflächen der Austauscher und die vier folgenden Zählrohrdiffraktometeraufnahmen verdeutlichen diesen Sachverhalt:

Metalloxid	Spezifische Oberfläche $S \left[\frac{m^2}{g} \right]$	Kristallinitätsstufe
Al_2O_3	112,6	weitgehend amorph, stärkste Röntgeninterferenzen des kubischen $\gamma-Al_2O_3$ mit $a_0 = 7,90$ sind als verbreiterte diffuse Peaks zu erkennen (siehe Abb. 13a)
MnO_2	104,0	weitgehend amorph, stärkste Röntgeninterferenzen des tetragonalen $\beta-MnO_2$ mit $a_0 = 4,399$ und $c_0 = 2,874$ sind als verbreiterte diffuse Peaks zu erkennen (siehe Abb. 13b)
Sb_2O_5	26,6	Röntgeninterferenzen stimmen mit den Literaturwerten der als kristallines $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$ /87/ bezeichneten Verbindung mit kubischer Struktur ($a_0 = 10,38$) überein, wenn auch einige schwach verbreiterte Peaks auftreten (siehe Abb. 13c)
SnO_2	8,5	kristallin, Röntgeninterferenzen des tetragonalen SnO_2 mit $a_0 = 4,738$, $c_0 = 3,188$ (siehe Abb. 13d)

Tabelle 3: Spezifische Oberfläche und Kristallinität der verwendeten Metalloxydaustauscher (Alle Gitterkonstanten -
angaben in Å-Einheiten)

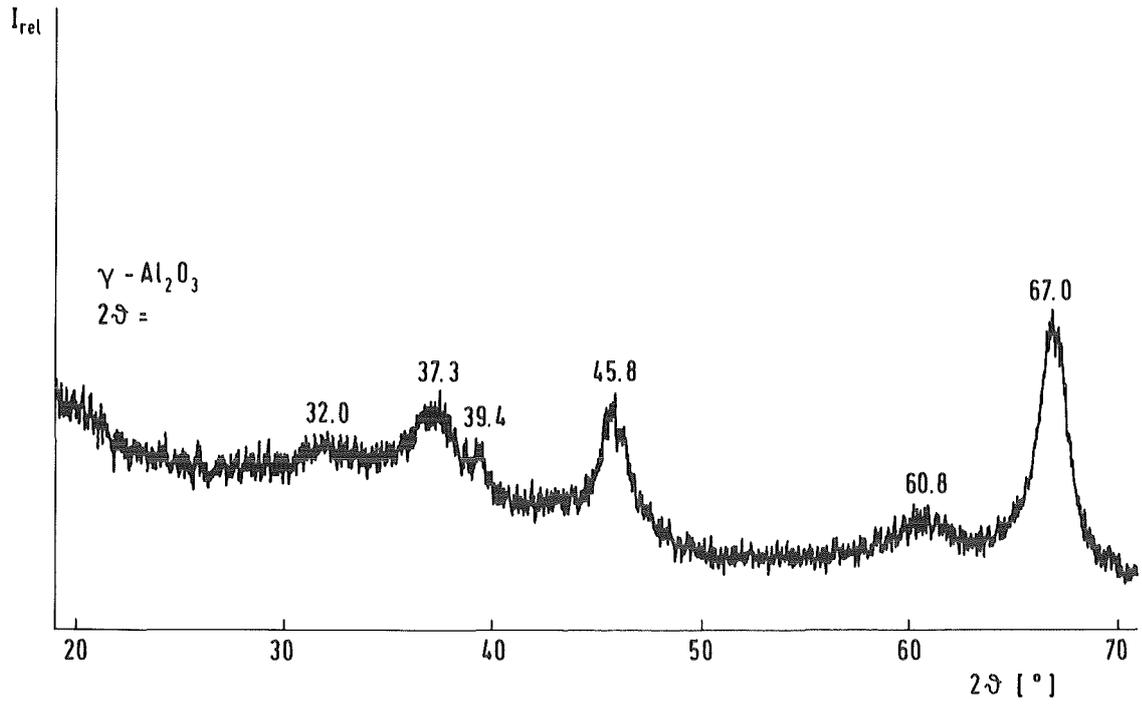


Abb.13a: Röntgeninterferenzen von Al_2O_3

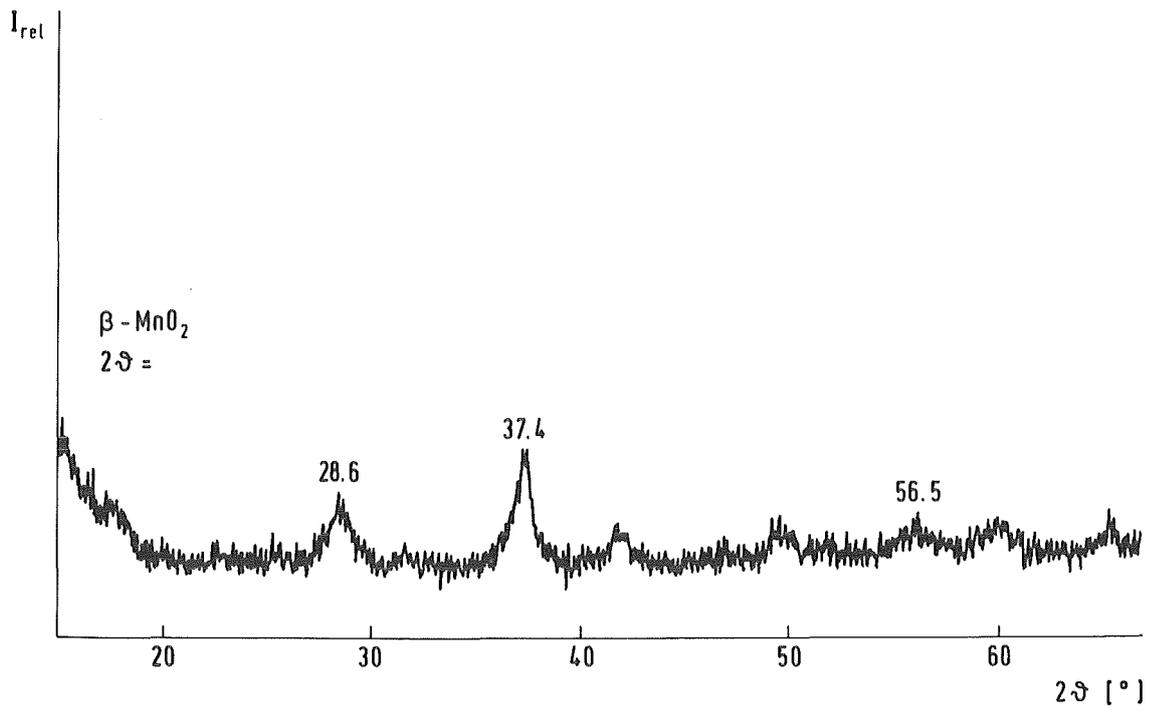


Abb.13b: Röntgeninterferenzen von MnO_2 (HMD, C. Erba)

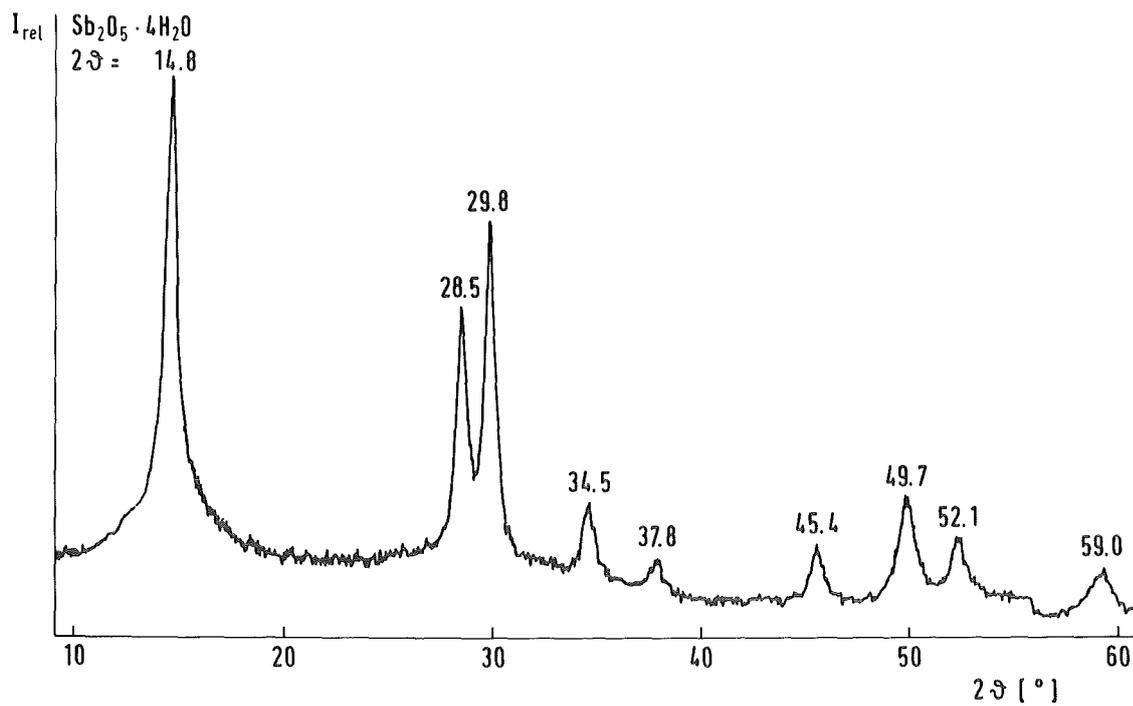


Abb.13c: Röntgeninterferenzen von $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (HAP, C.Erba)

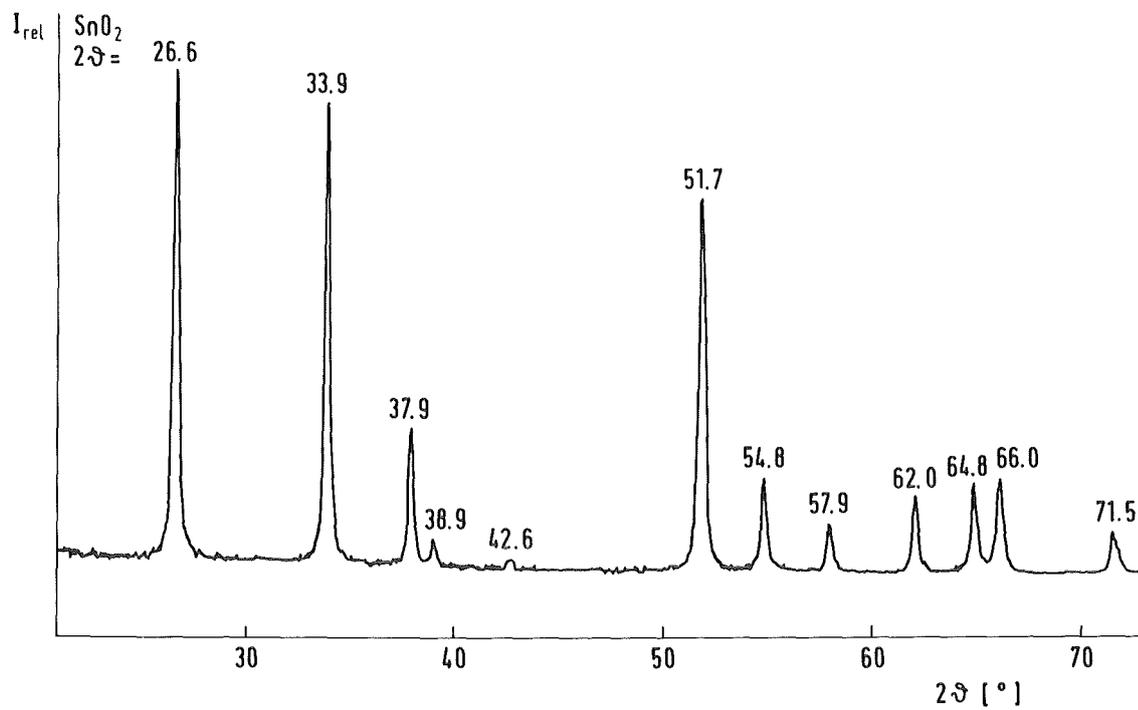


Abb.13d: Röntgeninterferenzen von SnO_2 (TDO, C. Erba)

Das Mo-Rückhaltevermögen wird mit abnehmender spezifischer Oberfläche des Oxids geringer. Diese Abhängigkeit konnte bereits bei den im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführten Untersuchungen bezüglich der Mo-Rückhaltung von Al_2O_3 -Austauscherproben festgestellt werden; dort konnten durch stufenweise Temperaturerhöhung bis auf 1200°C reproduzierbare Kapazitätseinbußen beobachtet werden /62/.

Von Kapazitätsverlusten bei kleiner werdender spezifischer Oberfläche ist auch bei anderen Austauschsystemen wie z.B. Zn^{2+} - MnO_2 berichtet worden /88/, so daß dieses Verhalten als allgemeingültig für anorganische Metalloxidadsorber angesehen werden kann.

Eine Ausnahme in der vom Al_2O_3 zum SnO_2 abnehmenden Rückhaltekapazität bildet Sb_2O_5 , das trotz einer gegenüber dem SnO_2 höheren spezifischen Oberfläche eine geringere Rückhaltung aufweist. Das abweichende Verhalten im Sb_2O_5 -System ist auf die langsame Mo-Sorptionskinetik des Oxids zurückzuführen, so daß die bei den Experimenten gewählte Kontaktzeit zwischen flüssiger und fester Phase für eine vollständige Gleichgewichtseinstellung nicht ausreichend war; die in der Rückhaltkurve auftretende Stufe deutet auf ein solches Verhalten hin. In Abschnitt 4.1.2 wird näher auf die Austauschkinetik der Oxide eingegangen.

Erfolgt der Austausch bei höheren HNO_3 -Molaritäten, so zeigt sich, daß der Einfluß der Oxidazidität in den Vordergrund tritt.

Abbildung 14 gibt die Rückhaltewerte bei einer vorgegebenen 1M Säurekonzentration und ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen wieder.

Während SnO_2 und MnO_2 nur relativ geringe Kapazitätseinbußen erleiden und Sb_2O_5 sogar höhere Mo-Anteile zurückhält als in 0,02M HNO_3 , ergibt sich bei Al_2O_3 ein drastischer Kapazitätsverlust. Dieser im Verhältnis zu den Metall(IV)- bzw.

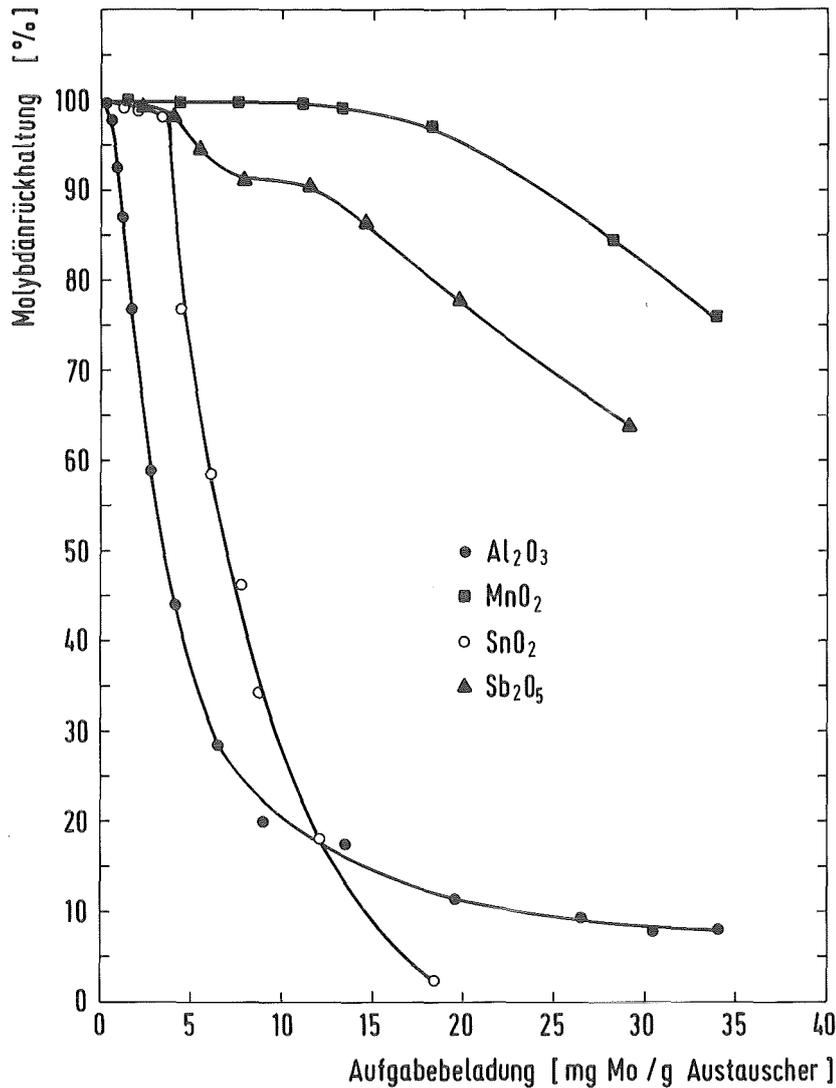


Abb.14: Prozentuelle Mo-Rückhaltung an Al₂O₃, SnO₂, MnO₂ und Sb₂O₅ als Funktion der Aufgabeladung; 20 Stunden Kontaktzeit; 1 M HNO₃-Medium; $c_{\text{Mo}} = 1,77 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Metall(V)-Oxiden außerordentlich hohe Abfall der Kapazität ist darauf zurückzuführen, daß Molybdän bei pH=0 überwiegend als kationische Spezies vorliegt (vgl. Kap.2.3) und somit nur von Kationenaustauschern fixiert werden kann. Die Acidität der Oxide nimmt aber allgemein wie folgt ab /19/:



MnO_2 und besonders Sb_2O_5 stehen als Metall(IV)- bzw. Metall(V)-Oxid innerhalb dieser Reihe obenan und zeigen daher - wie schon erwähnt - ausschließlich Kationenaustauschereigenschaften. So können sie selbst bei einer durch die 1M HNO_3 -Konzentration bedingten Konkurrenz der H^+ -Ionen die positiven Mo-Spezies in ausreichendem Maß aufnehmen.

Zinndioxid besitzt trotz seiner amphoteren Eigenschaften noch genügend acide Protonen (vgl. Kap. 2.2), um eine relativ unveränderte Mo-Rückhaltung zu gewährleisten.

Al_2O_3 mit seiner als Metall(III)-Oxid vergleichsweise niederen Acidität hingegen vermag dies nur in äußerst beschränktem Maße.

Um die Einsatzbreite der Austauscher bis hin zu extremen Säurekonzentrationen zu ermitteln, wurden die Untersuchungen auf hohe HNO_3 -Molaritäten ausgedehnt.

In Abbildung 15 sind die vergleichenden Molybdänrückhaltungen in ca. 14M HNO_3 dargestellt.

Erwartungsgemäß nehmen die Rückhaltewerte bei allen Oxiden ab, da die nun in hohem Überschuß vorhandenen H^+ -Ionen in Konkurrenz zu den kationischen MoO_2^{2+} -Ionen treten und sie von der Austauscheroberfläche verdrängen.

Die Affinität zu den höher positiv geladenen Molybdänyl - Ionen ist aber bei MnO_2 und SnO_2 noch relativ stark ausgeprägt, so daß immerhin Kapazitäten von 3,9 bzw. 1,1 mg Mo/g Austauscher erreicht werden.

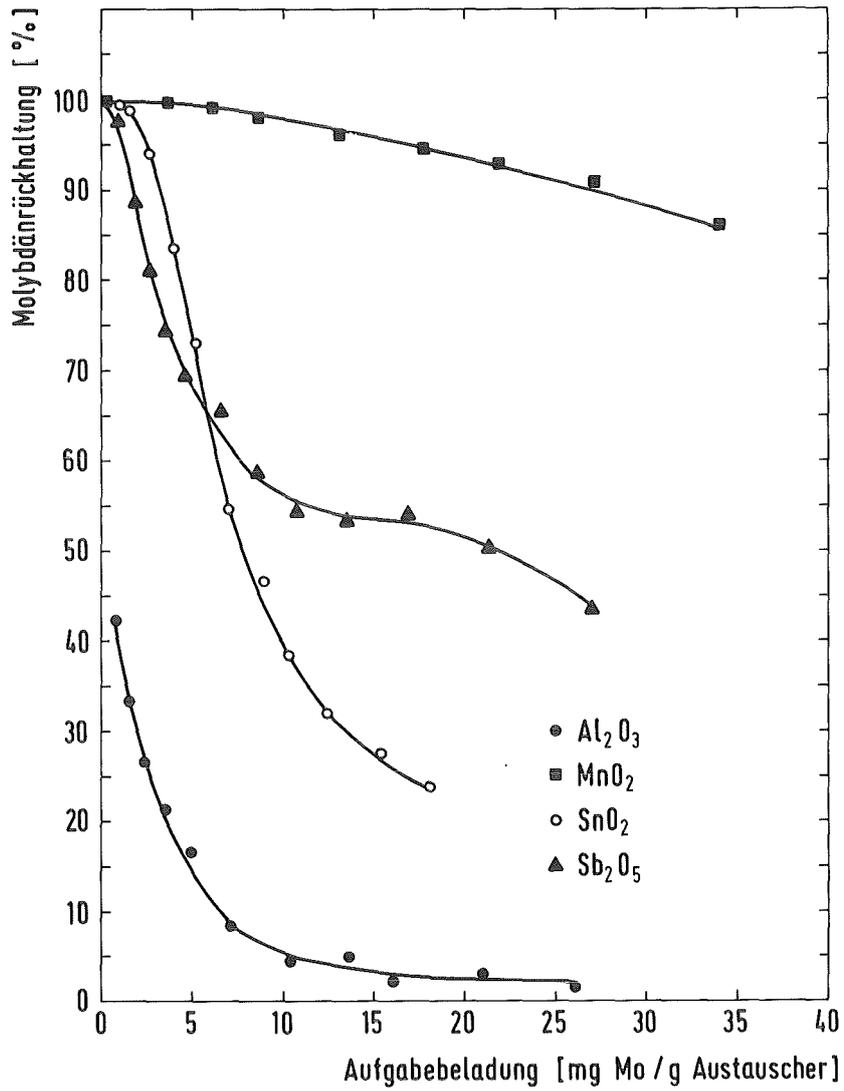


Abb.15: Prozentuelle Mo-Rückhaltung an Al₂O₃, SnO₂, MnO₂ und Sb₂O₅ als Funktion der Aufgabebelastung; 20 Stunden Kontaktzeit; 14,4 M HNO₃-Medium; $c_{\text{Mo}} = 1,77 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

4.1.2 EINFLUß DER AUFGABEBELADUNG UND DER Mo-KONZENTRATION
AUF DIE Mo-SORPTIONSKINETIK

Der bei den Kapazitätsuntersuchungen beobachtete ungewöhnliche Verlauf der Rückhaltkurven des Antimonpentoxids ist auf eine langsame Mo-Austauschkinetik zurückzuführen.

Abbildung 16 zeigt seine Rückhaltewerte in 0,02M HNO₃ als Funktion der Aufgabeladung nach 3 bzw. 20 Stunden Kontaktzeit zwischen flüssiger und fester Phase.

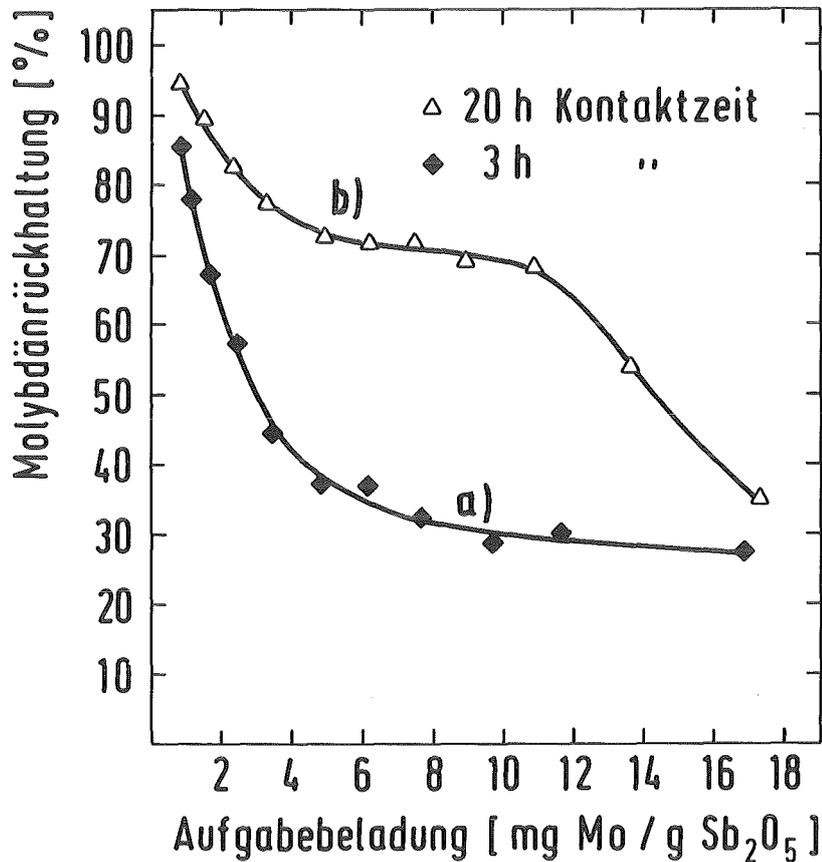


Abb.16.: Prozentuelle Mo-Rückhaltung an Sb₂O₅ nach 3 (Kurve a)) bzw. 20 Stunden Kontaktzeit (Kurve b)) als Funktion der Aufgabeladung; 0,02 M HNO₃-Medium; $c_{\text{Mo}} = 1,77 \times 10^{-3}$ mol/l

Nach 20 Stunden ist zwar ein deutlicher Anstieg der fixierten Mo-Anteile zu verzeichnen, doch die bei allen Sb_2O_5 -Kurven in Kapitel 4.1.1 auftretende Stufe weist auf eine Hemmung in der Sorption hin.

Diese wird mit großer Wahrscheinlichkeit durch die innerhalb der Metalloxidadsorber außergewöhnliche, zeolithartige Struktur des Sb_2O_5 /79/, die sich aus tri- und pentameren Kondensationsprodukten von $\text{Sb}(\text{OH})_6$ -Gruppen aufbaut, verursacht.

Nach der schnellen Belegung der relativ kleinen äußeren Oberfläche wird die weitere Aufnahme der Mo-Spezies durch die Porendiffusion in das Korninnere des Oxids kontrolliert. Ein Indiz hierfür sind die über einen weiten Bereich nur relativ gering zunehmenden Mo-Rückhaltewerte bei kleiner werdender Aufgabeladung d.h. steigender Austauschereinwaage in Abb. 16 Kurve a).

Die langsame Mo-Diffusion in den engen Poren des Oxids verhindert eine schnellere Steigerung der Rückhaltung, indem sie das Eindiffundieren weiterer Moleküle blockiert, wobei die vermehrt angebotene innere Oberfläche zunächst kaum ausgenutzt werden kann.

Erst bei niederen Aufgabeladungen werden aufgrund der nun in stärkerem Maße zur Verfügung stehenden äußeren Oberfläche höhere Sorptionswerte erreicht.

Wie aus Kurve b) Abb. 16 zu entnehmen, ist trotz der nach 20 Stunden Kontaktzeit erheblich fortgeschrittenen Molybdändiffusion lediglich bei Werten ≥ 11 mg Mo/g Sb_2O_5 die Sättigungsrückhaltung erreicht.

Aus den diskutierten Rückhaltekurven des Sb_2O_5 ist unschwer erkennbar, daß eine Anwendung dieses Austauschers aufgrund der unbefriedigend langsamen Mo-Aufnahme für einen Produktionsprozeß nicht empfohlen werden kann. Auf eine weitere Untersuchung wurde daher verzichtet.

Die anschließenden Experimente dienten zur Ermittlung der Molybdänabsorptionsgeschwindigkeit an den weiteren zur Auswahl stehenden Metalloxidadsorbentien (vgl. Kap. 3.3).

In Abbildung 17 sind die Mo-Rückhaltungen von Al_2O_3 , MnO_2 und SnO_2 bei einer Mo-Konzentration von $1,04 \times 10^{-4}$ mol/l und einer Aufgabeladung von 1 mg Mo/g Austauscher wiedergegeben.

Alle Systeme erreichen innerhalb 15 Minuten nahezu quantitative Rückhaltung, wobei MnO_2 und SnO_2 schon auf der äußeren Oberfläche genügend "aktive" Zentren besitzen, um innerhalb 2 Minuten über 90% der angegebenen Molybdänmenge zu fixieren.

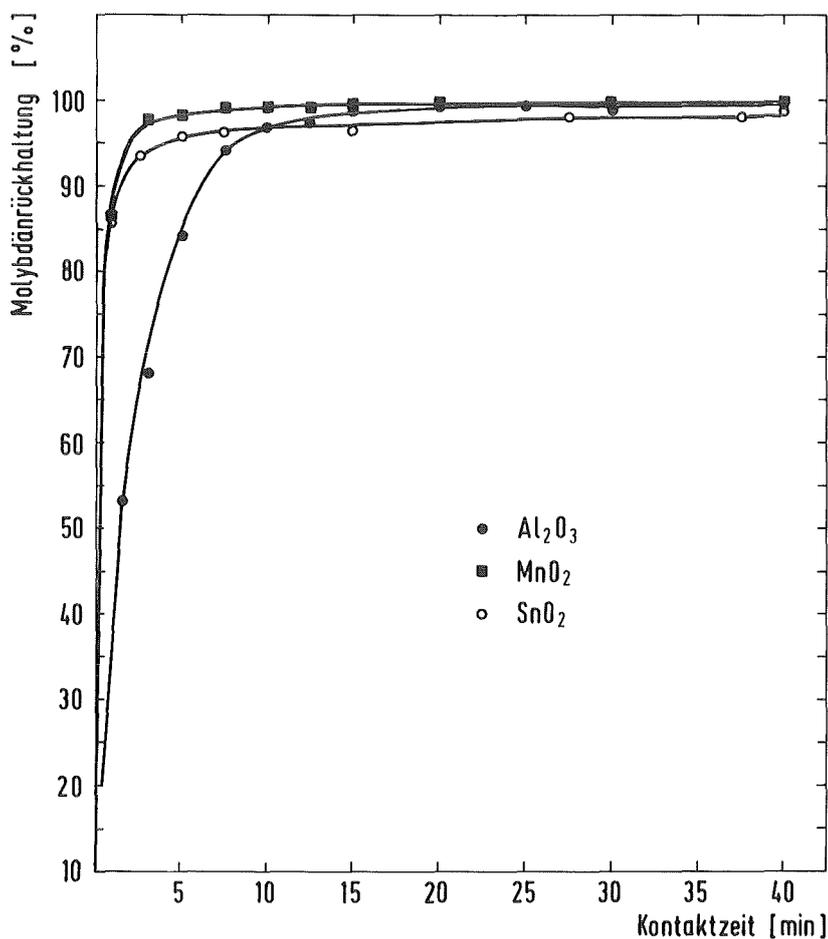


Abb.17: Mo-Rückhaltung an Al_2O_3 , SnO_2 und MnO_2 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen fester und flüssiger Phase; 0,02 M HNO_3 -Medium; $c_{\text{MO}} = 1,04 \times 10^{-4}$ mol/l; Aufgabeladung: 1 mg Mo/ g Oxid;

Die etwas geringere Aufnahmegeschwindigkeit des Al_2O_3 deutet auf einen mehr an die innere Oberfläche verlagerten Austausch hin, wobei das Eindringen der großen $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ - bzw. $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ -Ionen durch die Poren des Austauschergefüges verlangsamt wird.

Ein Vergleich der Zeitabhängigkeit der statisch ermittelten Rückhalteausbeuten im SnO_2 -System bei unterschiedlicher Aufgabebelastung (Kurven a) und c)) bzw. bei unterschiedlicher Mo-Konzentration der Aufgabelösung (Kurven b) und c)) ist in der folgenden Abbildung 18 dargestellt:

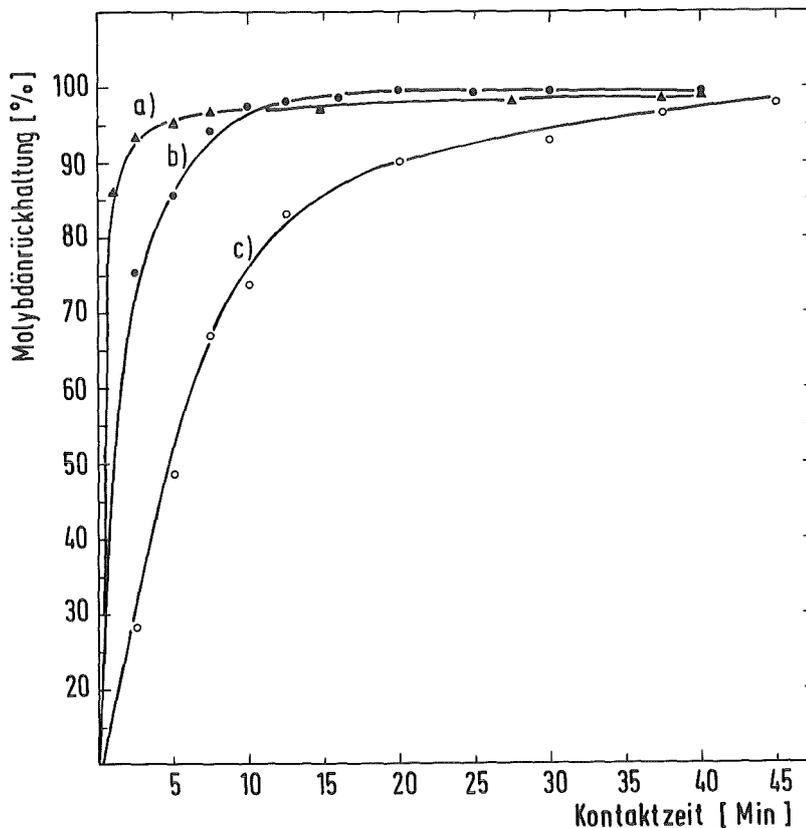


Abb.18: Einfluß der Mo-Konzentration und Aufgabebelastung auf die Mo-Sorptionsgeschwindigkeit beim SnO_2 -Austauscher; 0,02 M HNO_3 -Medium; a) $c_{\text{Mo}} = 1,04 \times 10^{-4}$ mol/l, Aufgabebelastung: 1 mg Mo/ g SnO_2 ; b) $c_{\text{Mo}} = 1,77 \times 10^{-3}$ mol/l, Aufgabebelastung: 2 mg Mo/ g SnO_2 ; c) $c_{\text{Mo}} = 1,04 \times 10^{-4}$ mol/l, Aufgabebelastung: 2 mg Mo/ g SnO_2 ;

Aus diesen Daten geht hervor, daß zur Erzielung quantitativer Rückhaltewerte bei kurzen Kontaktzeiten eine möglichst hohe Mo-Konzentration in der Aufgabelösung und niedere Beladungen der Oxidmatrix anzustreben sind.

In den bisher durchgeführten Experimenten zeigten die Austauscher ein recht unterschiedliches Abriebverhalten. So wurden mehrfach in den wässrigen Phasen der MnO_2 -haltigen Systeme deutliche Trübungen beobachtet.

Im Hinblick auf die anschließend vorgesehenen Verflüchtigungsexperimente, die eine vorherige Abtrennung der Austauscherpartikel von der flüssigen Phase mittels Filtration erforderlich macht, erwiesen sich lediglich Al_2O_3 und SnO_2 als geeignet.

4.1.3 EINFLUß DES pH-WERTES UND DER Mo-KONZENTRATION AUF DIE MOLYBDÄNVERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN BEI Al_2O_3 UND SnO_2 -AUSTAUSCHER

Nachdem sich die beiden amphoteren Austauscher Al_2O_3 und SnO_2 aufgrund ihrer Mo-Austauscheigenschaften und ihrer mechanischen Stabilität gegenüber MnO_2 und Sb_2O_5 als überlegen erwiesen hatten, wurde ihr Mo-Rückhaltevermögen zur Ermittlung optimaler Prozeßbedingungen über einen breiteren pH-Bereich näher untersucht (vgl. Kap. 3.3).

Hierbei wird üblicherweise der K_D -Wert als Maß der Verteilung eines Ions zwischen wässriger und fester Phase ermittelt (vgl. Kap. 2.1).

Abbildung 19 zeigt die in Abhängigkeit vom pH-Wert nach Einstellung des Austauschgleichgewichtes erhaltenen Mo-Verteilungskoeffizienten an Al_2O_3 und SnO_2 .

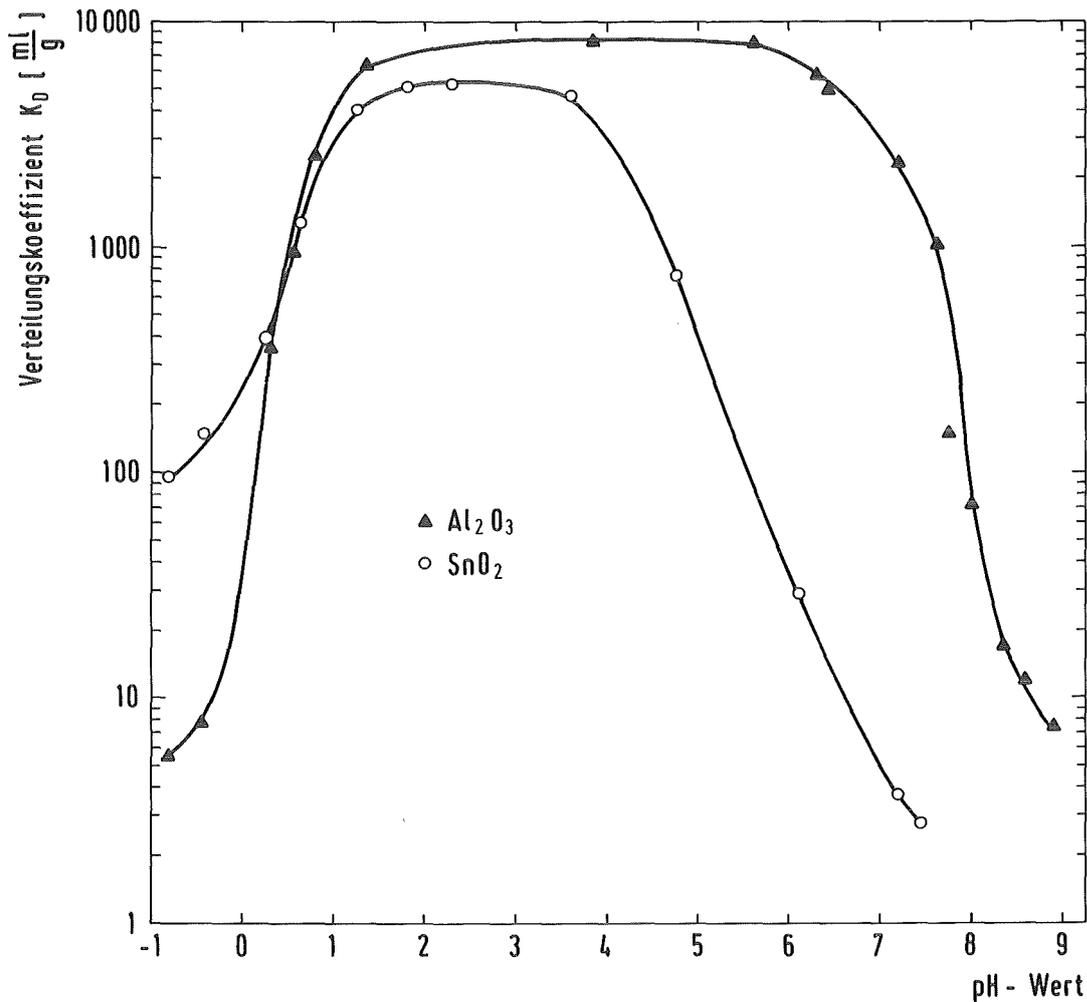


Abb.19: Mo-Verteilungskoeffizienten an Al_2O_3 und SnO_2 in
 Abhängigkeit vom pH-Wert der Aufgabelösung;
 $c_{\text{MO}} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; 20 Stunden Kontaktzeit;
 Mo-Aufgabeladung: 3 mg/ g Austauscher

Das weniger acide Al_2O_3 wirkt schon ab pH-Werten < 9 als Anionenaustauscher und weist mit fallendem pH-Wert einen starken Anstieg der K_D -Werte auf, die dann zwischen pH 5,5 und 1,5 auf einem gleichbleibend hohen Wert von $8000 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$ bleiben.

SnO_2 hingegen erlaubt erst ab pH-Werten < 7 eine Protonierung der $-\text{Sn}-\text{OH}$ - Gruppen, wodurch die Fähigkeit zum Anionenaustausch ermöglicht wird (vgl. Kap. 2.2).

Der Grund hierfür ist die höhere Ladung des Sn^{4+} -Ions, die eine stärkere Verlagerung der Elektronendichte des O-Atoms in Richtung Metallion bewirkt, so daß ein weiteres Proton nur bei höheren H^+ -Konzentrationen gebunden wird.

Mit zunehmender Säurekonzentration steigen die Mo- K_D -Werte dann ebenfalls stark an und erreichen zwischen pH 3,5 und 1,5 Werte von 5000 $\frac{ml}{g}$.

In diesem mittleren pH-Gebiet wirkt sich natürlich auch die schon im Abschnitt 4.1.1 erwähnte höhere spezifische Oberfläche des Al_2O_3 auf die gegenüber SnO_2 um den Faktor 1,6 höheren K_D -Werte aus.

Ab pH-Werten $< 1,5$ setzt bei beiden Austauschern ein Abfall der K_D -Werte ein, der aber beim Al_2O_3 wesentlich drastischer erfolgt als beim SnO_2 und sich besonders ab pH-Werten $< 0,5$ deutlich bemerkbar macht, so daß sich die erhaltenen K_D -Werte um Faktor 17 unterscheiden.

Hier spiegelt sich die Fähigkeit des SnO_2 wider, gegenüber den nun vermehrt auftretenden kationischen Mo-Spezies auch als Kationenaustauscher zu wirken, während Al_2O_3 dies nicht oder nur in äußerst beschränktem Maß vermag.

Die Verschiebung des K_D -Maximums zu niedrigeren pH-Werten beim SnO_2 -System ist wiederum auf seine höhere Acidität zurückzuführen.

Während also in extremen pH-Bereichen die Basizität bzw. Acidität des Oxids ausschlaggebend ist, bewirkt im mittleren pH-Gebiet die Überlegenheit in der Anzahl "aktiver Zentren" des Al_2O_3 die etwas höheren Molybdänverteilungswerte.

Der Verteilungskoeffizient sollte nach der gebräuchlichen Definition bei gegebenen experimentellen Bedingungen von der Konzentration des auszutauschenden Ions unabhängig sein. Dies gilt jedoch nur in ideal verdünnten Lösungen, da sich K_D im Nernst'schen Verteilungsgesetz exakt durch den Quotienten der Aktivitäten ergibt. Bei Lösungen mit höherer Ionenstärke d.h. Aktivitätskoeffizienten $\neq 1$, wie sie unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen gegeben sind, darf der Einfluß der Konzentration auf den Verteilungskoeffizienten nicht vernachlässigt werden. Beim Austausch ungleichwertiger Ionen ist diese Abhängigkeit sowieso gegeben.

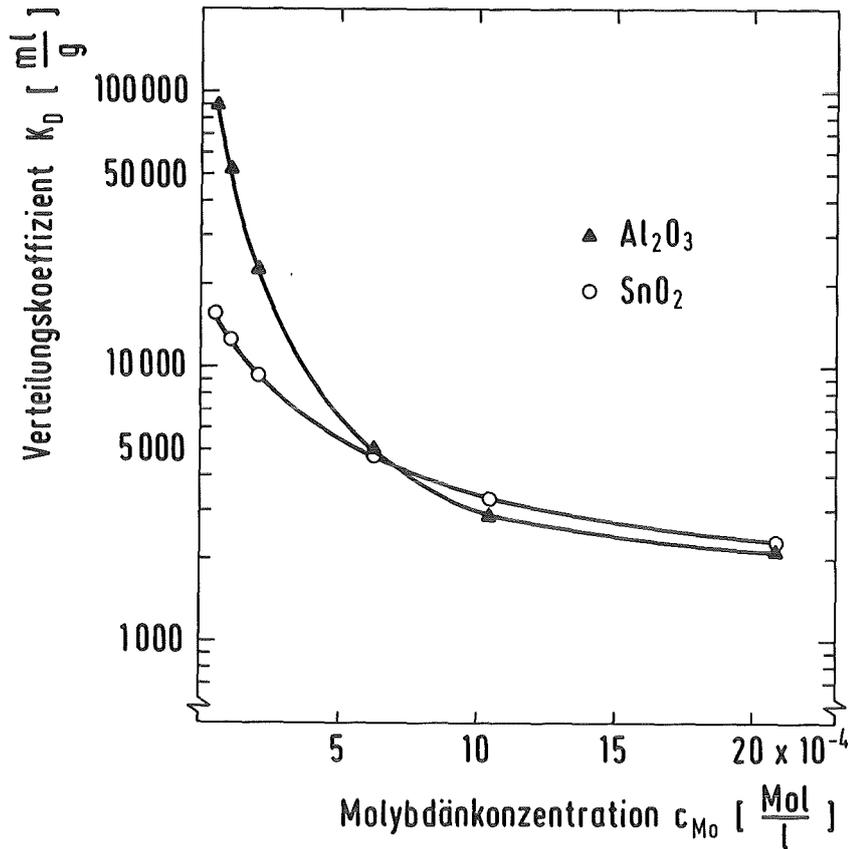


Abb.20: Mo-Verteilungskoeffizienten an Al_2O_3 und SnO_2 als Funktion der Mo-Konzentration; pH=2; 20 Stunden Kontaktzeit; Aufgabeladung: 2 mg Mo/ g Austauscher

In Abbildung 20 sind die Mo-Verteilungskoeffizienten von Al_2O_3 und SnO_2 als Funktion der Molybdänkonzentration bei einer konstanten Aufgabeladung von 2 mg Mo/g Austauscher wiedergegeben. Die verschiedenen Lösungen unterschiedlicher Konzentration waren so eingestellt, daß sich jeweils ein zum Erzielen hoher K_D -Werte günstiger Gleichgewichts-pH-Wert von ca. 2 ergab (siehe auch Abb. 19).

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, erweist sich das Al_2O_3 -System ab Mo-Konzentration $< 6,25 \times 10^{-4}$ mol/l gegenüber dem SnO_2 -System als überlegen und erreicht bei 5×10^{-5} M Lösungen einen Verteilungskoeffizienten um $90\,000 \frac{ml}{g}$.

Im Bereich höherer Mo-Konzentrationen ist im Rahmen der Meßfehler kein Unterschied zwischen beiden Austauschern festzustellen.

Das mit zunehmender Verdünnung erfolgende Anwachsen der K_D -Werte beider Metalloxide ist eine Erscheinung, die allgemein bei Austauschsystemen beobachtet wird. Eine Erklärung hierfür ist, daß mit steigender Verdünnung der Lösung und größerer Austauschkapazität d.h. Zahl der zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen, das Gegenion höherer Ladung bevorzugt wird.

Dies geschieht aus elektrostatischen Gründen.

Die zwischen Austauscher und Lösung existierende elektrische Potentialdifferenz "zieht" die Gegenionen in die Austauscher-matrix hinein und kompensiert auf diese Weise deren Bestrebung, in die Lösung zu diffundieren, wobei die Kraft, die das elektrische Feld auf das jeweilige Gegenion ausübt, seiner Ladung proportional ist. Der Absolutwert dieses elektrischen Potentials wächst mit der Zahl der vorhandenen funktionellen Gruppen und der Verdünnung der Lösung /13/.

Daher bevorzugen auch SnO_2 und Al_2O_3 bei geringer werdender Mo-Konzentration in vermehrtem Maße die Molybdatanionen gegenüber den im Überschuß vorliegenden NO_3^- -Ionen der Salpetersäure, wobei der Al_2O_3 -Austauscher aufgrund seiner höheren Anzahl an "aktiven Zentren" noch eine zusätzliche Steigerung der K_D -Werte erreicht.

Die gleichzeitig mit zunehmender Verdünnung der Lösung auftretende partielle Depolymerisation der hochgeladenen Hepta- und Oktamolybdatanionen zu den "nur" zweifach negativ geladenen MoO_4^{2-} -Spezies wirkt sich hierbei auf die K_D -Werte nicht negativ aus.

Ein Vergleich der in Abbildung 19 und Abbildung 20 dargestellten K_D -Werte bei einer Mo-Konzentration von $c_{\text{Mo}} = 2 \times 10^{-3}$ mol/l und pH 2 ergibt eine Diskrepanz.

Die Ursache hierfür sind die gewählten unterschiedlichen Mo-Aufgabeladungen der Versuchsserien. Wie aus Gleichung 2.2. hervorgeht, erhöht sich der K_D -Wert mit zunehmender Aufgabeladung, d.h. zunehmendem Verhältnis $\frac{V}{m}$.

4.2 STATISCHES SORPTIONSVERHALTEN PARTIELL ANIONISCH VOR- LIEGENDER SPALTPRODUKTSPEZIES AN Al_2O_3 - BZW. SnO_2 -AD- SORBERN

4.2.1 RÜCKHALTEWERTE VON Ce, I, Ru, Sn, Te UND Zr IM HNO_3 -MEDIUM

In den nachfolgenden Experimenten sollte überprüft werden, in welchem Ausmaß eine unerwünschte Mitsorption der teilweise anionisch vorliegenden Spaltprodukte Ce, I, Ru, Sn, Te und Zr minimiert werden kann (vgl. Kap. 1.1 und 2.3). Hierzu wurde in statischen Versuchen das Verteilungsverhalten der genannten Elemente in salpetersauren SnO_2 - bzw. Al_2O_3 -haltigen Lösungen untersucht.

In den Abbildungen 21 a), b) und 22 a), b) sind die für eine vorgegebene 0,02 M HNO_3 -Konzentration erhaltenen Spaltprodukt-rückhaltungen der Oxide einander gegenübergestellt.

Zunächst soll das Verhalten der Elemente Ce, I und Ru diskutiert werden, die von beiden Austauschern nur zu einem geringen Anteil fixiert werden.

Cer wird in diesem schwach sauren pH-Gebiet von beiden Oxiden nicht oder nur zu einem minimalen Prozentsatz fixiert. Die ermittelten Rückhaltungen sind so niedrig, daß in diesem Fall aufgrund des erhöhten Meßfehlers (vgl. Kap. 3.6) nicht mit Sicherheit auf das Vorliegen einer Sorption geschlossen werden kann.

Dies Verhalten steht in Einklang mit den bei dieser Acidität vorherrschenden kationischen $[Ce(H_2O)_8(NO_3)]^{2+}$ - bzw. $[Ce(H_2O)_7(NO_3)_2]^+$ -Komplexen, die nicht ausgetauscht werden können.

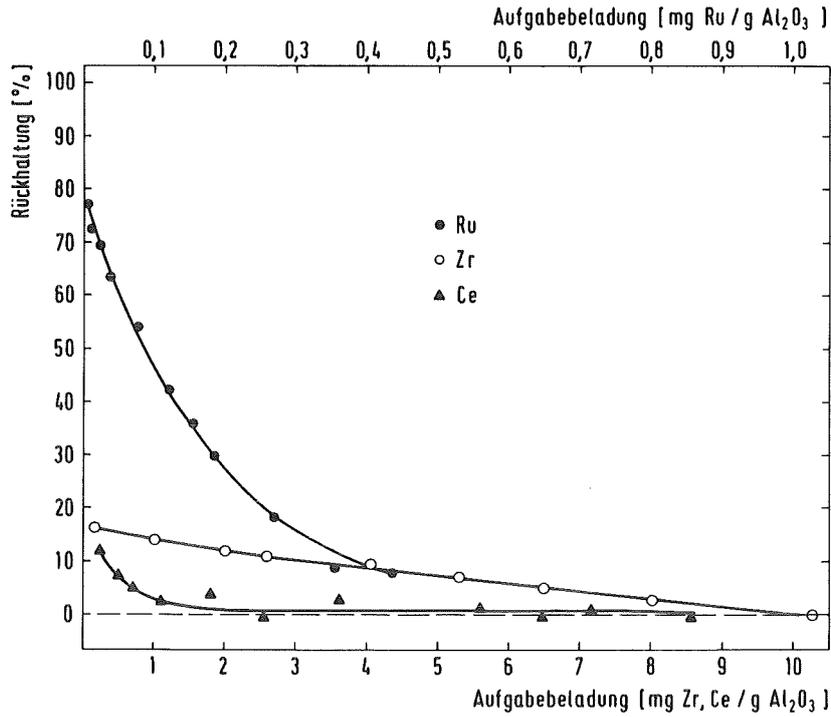


Abb.21a: Prozentuelle Rückhaltung von Ce, Ru und Zr an Al₂O₃ als Funktion der Aufgabebelastung; 0,02 M HNO₃-Medium; 20 Stunden Kontaktzeit; $c_{\text{Ce,Zr}} = 4,7 \times 10^{-4}$ mol/l, $c_{\text{Ru}} = 1,4 \times 10^{-5}$ mol/l;

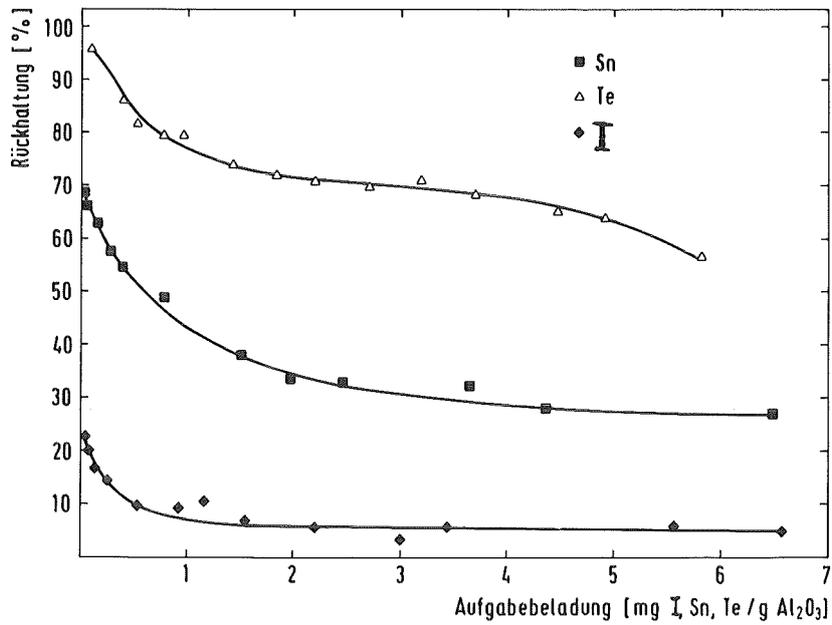


Abb.21b: Prozentuelle Rückhaltung von I, Sn und Te an Al₂O₃ als Funktion der Aufgabebelastung; 0,02 M HNO₃-Medium; 20 Stunden Kontaktzeit; $c_{\text{I,Sn,Te}} = 4,6 \times 10^{-5}$ mol/l;

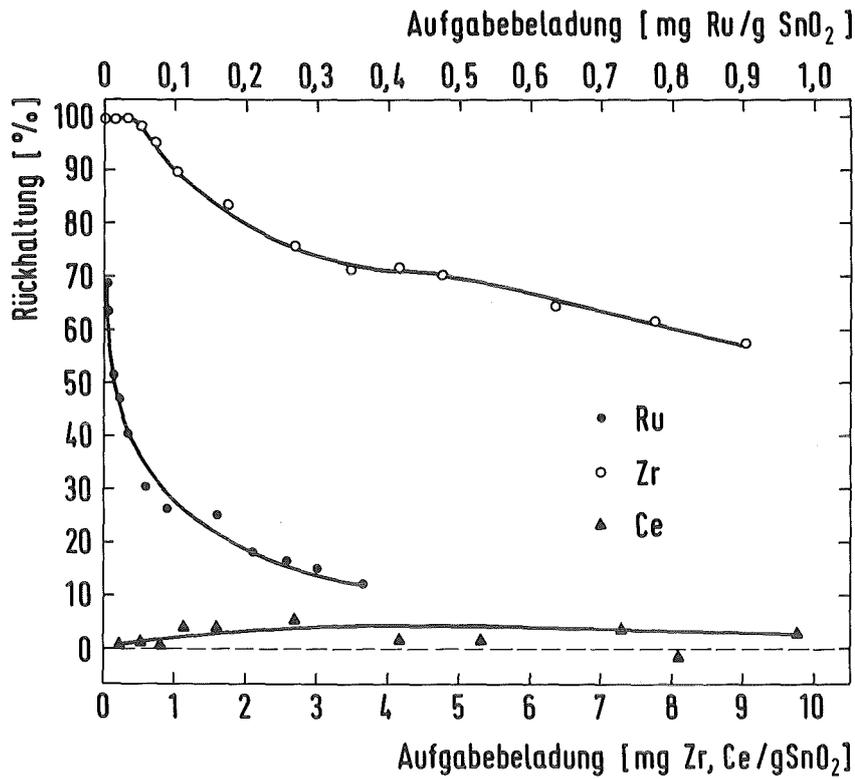


Abb.22a: Prozentuelle Rückhaltung von Ce, Ru und Zr an SnO₂ als Funktion der Aufgabebelegung; sonstige Parameter wie in Abb.21a ;

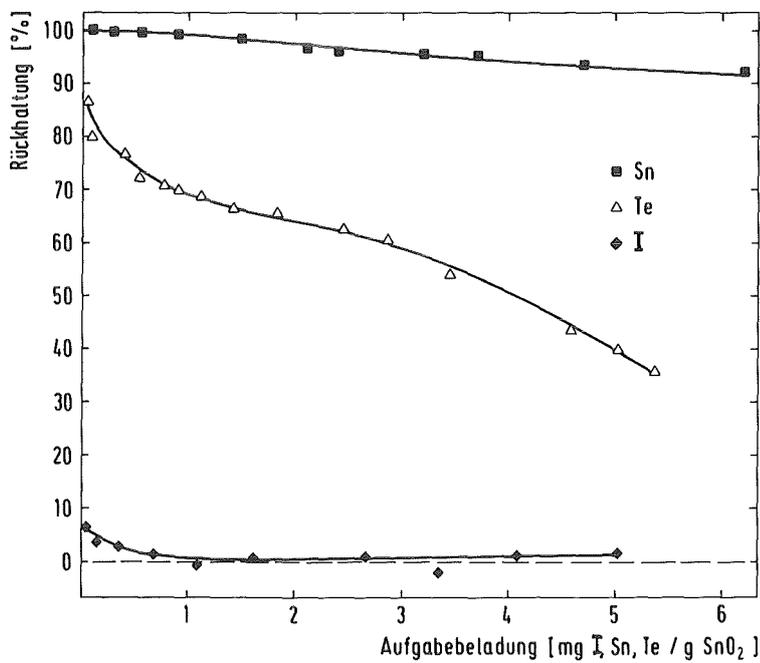


Abb.22b: Prozentuelle Rückhaltung von I, Sn und Te an SnO₂ als Funktion der Aufgabebelegung; sonstige Parameter wie in Abb.21b;

Die beobachtete geringfügige Erhöhung der Ce-Rückhaltung bei niedriger Aufgabebeladung im Al_2O_3 -System dürfte weitgehend durch (Elektrolyt-) Adsorption in den Poren des Oxids bewirkt sein. Generell ist jedoch festzustellen, daß die Ce-Aufnahme mit K_D -Werten von 0,1 bis $1 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$ im Vergleich zu Molybdän vernachlässigt werden kann.

Iod wird von SnO_2 nicht zurückgehalten, obwohl es anionisch vorliegt. Die Ursache hierfür ist der geringe Selektivitätsunterschied zwischen den Iodid- und den im großen Überschuß vorliegenden Nitrationen.

Al_2O_3 weist eine etwas größere Affinität zu den I^- -Spezies auf, so daß Anteile zwischen 5 und 10% und bei Aufgabebeladungen $< 1 \text{ mg I}^-/\text{g Al}_2\text{O}_3$ sogar über 20% fixiert werden; die zugehörigen Verteilungskoeffizienten liegen in der Größenordnung von $2 - 30 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$.

Auf vergleichbare Daten zur I^- -Verteilung an SnO_2 , Al_2O_3 und ZrO_2 wurden in einer früheren Arbeit von DONALDSON und FULLER hingewiesen /89/.

Die Ru-Rückhaltung erreicht an beiden Oxiden erst ab Aufgabebeladungen $< 0,4 \text{ mg Ru/g}$ Austauscher höhere Werte (s. Abb. 21u. 22a)). Bei der Darstellung wurde daher ein um den Faktor 10 vergrößerter Maßstab in der Abszisse gewählt. Die bis auf Werte von 70% erhöhte Sorption bei niederen Aufgabebeladungen deutet auf Ionenaustausch hin und zeigt, daß neben den im großen Überschuß auftretenden kationischen und neutralen Ru-Komplexen ein anionischer Teil vorliegen muß.

Durch die Fixierung am Austauscher werden die Anionen aus der wäßrigen Phase entfernt und bei der darauffolgenden Verschiebung der Komplexgleichgewichte erneut negative Spezies nachgebildet, die dann ebenfalls ausgetauscht werden können. Die langsame Einstellung der Ru-Komplexgleichgewichte /90/ wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Ru-Aufnahme der Adsorber.

Dies Verhalten wird auch durch die im Vergleich zu den anderen Spaltprodukten ungewöhnlich langsame Ru-Austauschkinetik bestätigt (siehe Kap. 4.2.2). Die Verteilungskoeffizienten bei SnO_2 und Al_2O_3 liegen zwischen $10 - 35 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$ bzw. $12 - 60 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$.

Während die Gefahr einer wachsenden Mitsorption der gerade beschriebenen Elemente nur bei äußerst niederen Aufgabebeladungen, d.h. verhältnismäßig hohen Austauschereinheiten gegeben ist, zeigen Sn, Te und Zr eine wesentlich höhere Affinität zu den Adsorbentmaterialien.

Die in schwach saurem pH-Gebiet vorliegenden Sn-Spezies werden von Al_2O_3 und SnO_2 in recht unterschiedlichem Maß fixiert. Am SnO_2 -Austauscher erfolgt eine im Vergleich zu den anderen Elementen relativ hohe Sn(IV)-Rückhaltung, die auf die bevorzugte Sorption des oxideigenen Metallatoms zurückzuführen ist. Hierbei werden K_D -Werte zwischen $5000 - 25000 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$ erhalten.

Eine ähnlich begünstigte Sorption des eigenen Metallatoms zeigen auch andere Metalloxidaustauscher wie Al_2O_3 für Al(III)-, ThO_2 für Th(IV)- oder MnO_2 für Mn(II)-Ionen /91,92/.

Zu dieser Affinität können neben Ionenaustauschreaktionen auch vor allem spezifische Wechselwirkungen wie Isotopenaustausch oder Einbau in unbesetzten Gitterplätzen der Oxidmatrix beitragen.

An Al_2O_3 erreicht die Sn-Aufnahme nur durchschnittliche Werte von 30%, die dann unterhalb einer Aufgabebeladung von 2 mg Sn/g Al_2O_3 bis auf 70% ansteigen.

Der Verlauf der Rückhaltekurve deutet auf eine langsame Sorptionskinetik hin. Denkbar wäre auch eine Sorption durch allmähliche hydrolytische Ausfällung der Sn-Spezies am Austauscher, da die Neigung zur Hydrolyse bei diesem Element sehr stark ausgeprägt ist (vgl. Kap. 2.3). Die beim konkurrierenden $\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$ -Austausch freigesetzten Hydroxid-Ionen könnten hierbei zu Ausfällung des Sn(IV)-Hydroxids an der inneren und äußeren Oberfläche des Adsorbens dienen.

Eine bereits vor der Sorption erfolgende Ausfällung in der $4,5 \times 10^{-5}$ M Sn-Aufgabelösung kann ausgeschlossen werden, da die Sn-Impulsraten entnommener Aliquote von austauscherfreien Standardlösungen vor und nach dem Zentrifugieren keinerlei Unterschiede aufwies. Wäre Zinn(IV)-hydroxidgel ausgefallen, hätten sich hierbei deutliche Abweichungen ergeben müssen. Die zu den entsprechenden Rückhaltungen gehörenden Verteilungskoeffizienten erreichen im Al_2O_3 -System Werte zwischen 12 - $450 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$.

Tellur wird unter schwach sauren Bedingungen von beiden Oxiden über einen breiten Beladungsbereich fixiert, wobei aber keine quantitative Rückhaltung erfolgt.

Die Werte für Al_2O_3 liegen dabei durchschnittlich 10% höher als beim SnO_2 . Auch bei diesem Element läßt sich die Sorption der gelösten Spezies besonders bei Al_2O_3 nicht allein durch Anionenaustausch erklären, denn HTeO_3^- -Anionen sind bei der vorgegebenen 0,02M HNO_3 -Lösung im Verhältnis zu TeOOH^+ -Kationen und neutralen H_2TeO_3 -Molekülen nur in geringem Ausmaß vorhanden. Zwar ist eine durch Austauschreaktionen bewirkte Verschiebung der Gleichgewichte zugunsten der Telluritanionen - ähnlich wie bei Ru - denkbar, doch kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch hier eine hydrolytische Ausfällung an der Matrix oder eine Adsorption von neutralen H_2TeO_3 -Molekülen stattfindet, zumal Te amphoter reagiert und ähnlich wie Sn zwischen pH 2 und 8 nur geringe Löslichkeit aufweist.

Der Verlauf der Rückhaltekurven deutet auf eine verzögerte Sorptionskinetik hin, bei der die Telluraufnahme nach 20 Std. Kontaktzeit noch nicht abgeschlossen ist; da keine mehrkernigen Aggregate vorliegen und somit eine diffusionsbedingte Verzögerung unwahrscheinlich erscheint, dürfte entweder die langsame Gleichgewichtseinstellung zwischen den Te-Spezies oder die erst nach und nach eintretende hydrolytische Ausfällung am Adsorber die Sorptionsgeschwindigkeit bestimmen.

Die zu den jeweiligen Rückhaltungen gehörenden K_D -Werte liegen bei Al_2O_3 zwischen 300 und $1400 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$, bei SnO_2 zwischen 60 und $700 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$.

Das Sorptionsverhalten von Zirkonium wird durch die in Lösung vorhandenen polymeren und kolloiden Formen beeinflusst.

Im Gegensatz zu Al_2O_3 , an dem maximale Rückhaltewerte von 5 - 15% auftreten, wird Zirkonium am SnO_2 signifikant aufgenommen; hierbei lassen sich als Aufgabebeladungen $< 0,5 \text{ mg Zr/g SnO}_2$ sogar quantitative Werte erreichen.

Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten dürfte in der wesentlich größeren chemischen Ähnlichkeit zwischen Sn(IV) und Zr(IV) begründet sein.

Beiden Adsorbentien gemeinsam ist die relativ langsame Aufnahmekinetik. Sie ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die vor der Sorption notwendige Depolymerisierung der vorliegenden Zirkoniumaggregate zurückzuführen, durch die ein Eindringen in die Austauscherporen erst möglich wird /31/.

Die den jeweiligen Rückhaltungen beim SnO_2 entsprechenden Verteilungskoeffizienten liegen zwischen 300 - $2800 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$; beim Al_2O_3 hingegen ergeben sich lediglich Werte zwischen 0,6 - $12 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$.

Die Experimente in 0,02M HNO_3 -Medium ergaben ein sehr unterschiedliches Verteilungsverhalten der erwähnten Elemente an beiden Adsorbentien.

Weitere Versuche bei einer 1M HNO_3 -Konzentration sollten aufzeigen, inwiefern eine höhere Acidität die Sorption der Spaltprodukte beeinflusst.

Aus den Ergebnissen in den Abb. 23 a), b) und 24 a), b) geht hervor, daß, bis auf eine erhöhte Sn-Rückhaltung am SnO_2 und eine unwesentlich erhöhte Ce-Sorption an beiden Adsorbentien, die Aufnahme der anderen Elemente - wenn auch in verschiedenem Ausmaß - vermindert wird.

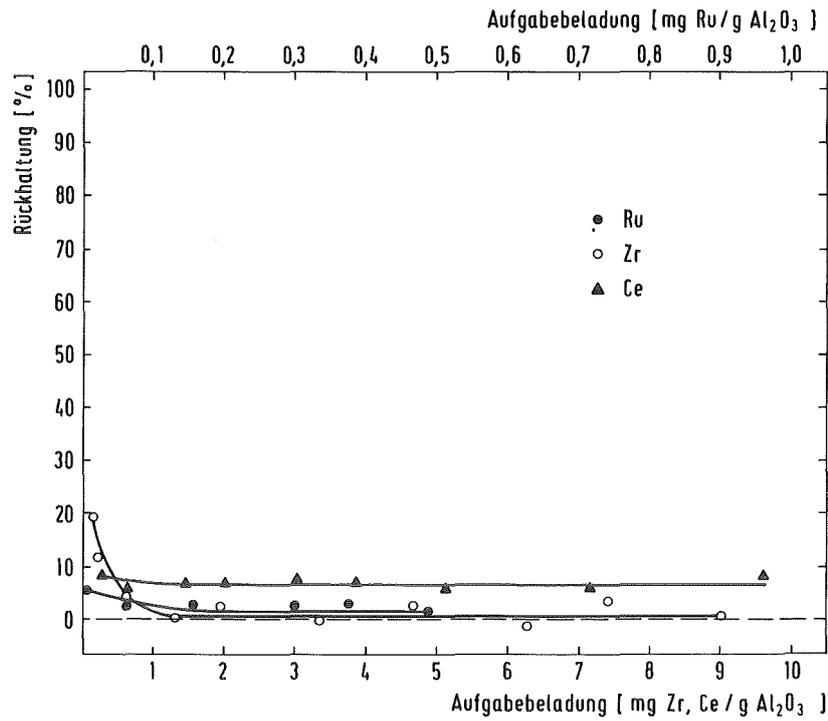


Abb.23a: Prozentuelle Rückhaltung von Ce, Ru und Zr an Al₂O₃ als Funktion der Aufgabebelastung; 1 M HNO₃-Medium; sonstige Parameter wie in Abb.21a;

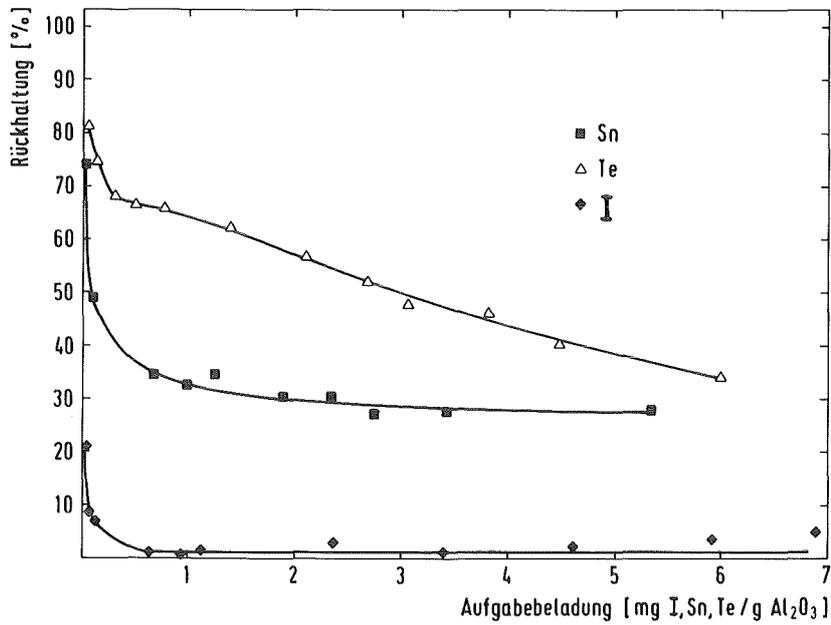


Abb.23b: Prozentuelle Rückhaltung von I, Sn und Te an Al₂O₃ als Funktion der Aufgabebelastung; 1 M HNO₃-Medium; sonstige Parameter wie in Abb.21b;

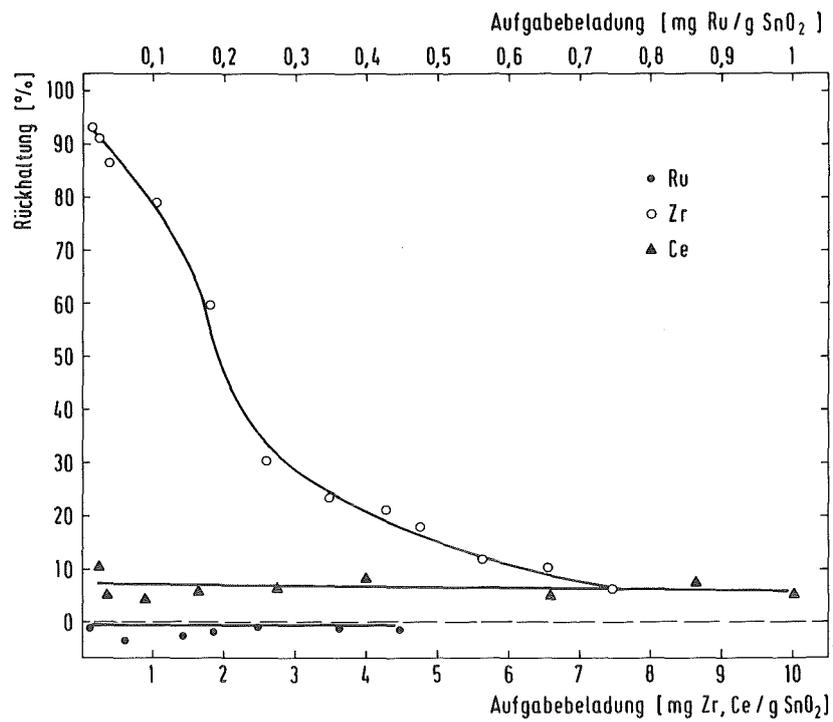


Abb.24a: Prozentuelle Rückhaltung von Ce, Ru und Zr an SnO₂ als Funktion der Aufgabebelastung; 1 M HNO₃-Medium; sonstige Parameter wie in Abb.21a;

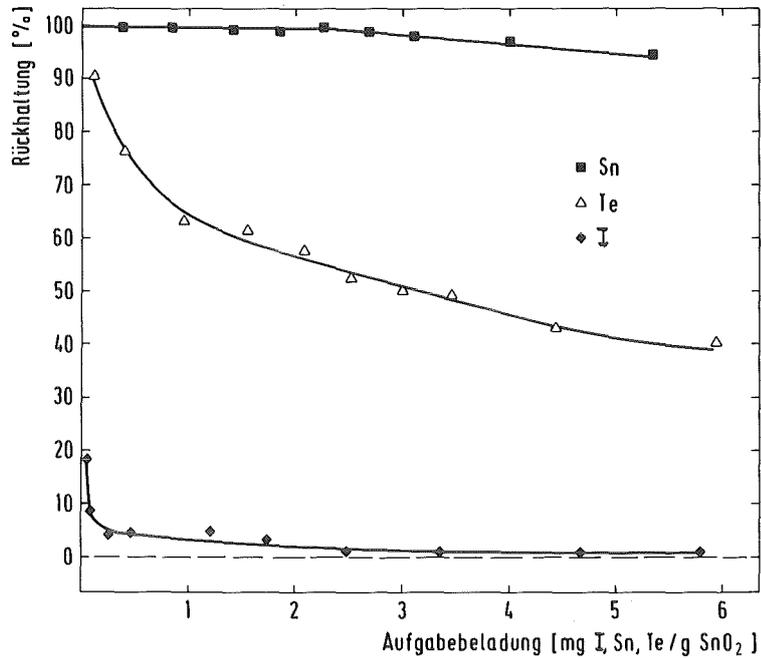


Abb.24b: Prozentuelle Rückhaltung von I, Sn und Te an SnO₂ als Funktion der Aufgabebelastung; 1 M HNO₃-Medium; sonstige Parameter wie in Abb.21b;

Besonders bei Ruthenium ist im Rahmen der Fehlergrenzen keine Sorption mehr festzustellen; die im hohem Überschuß vorliegenden NO_3^- -Ionen verdrängen die Ru-Komplexe von den "aktiven Zentren".

Im wesentlichen gilt dies auch für die Verminderung der I-, Zr- und Te-Rückhaltewerte beim Al_2O_3 .

Auch die schon bei der Molybdänsorption beobachtete geringere Fähigkeit des Al_2O_3 , kationische Spezies auszutauschen, spielt hier eine Rolle. Die Kapazitätsverluste beim acideren SnO_2 sind vor allem bei den als Oxokationen vorliegenden Elementen Mo, Zr und Te spürbar kleiner. Auch die Rückhaltung der oxideigenen, kationischen Sn-Spezies verbessert sich auf eine Durchbruchkapazität von 2,25 mg Sn/g SnO_2 .

Abschließend läßt sich feststellen, daß die bei optimalen Mo-Austauschbedingungen ($\text{pH} \approx 2$) erfolgende Mitsorption relevanter Spaltprodukte an beiden Oxiden nicht zu vernachlässigen ist. Die Rückhaltegrade sind - mit Ausnahme der Sn-Sorption an SnO_2 - wesentlich geringer als beim Molybdän, doch kann beim Vorhandensein von Ru-, Sn-, Te- und Zr-Spezies in der molybdänhaltigen Lösung eine unerwünschte partielle Mitsorption nicht verhindert werden. Durch eine höhere Säuremolarität läßt sich die Rutheniumaufnahme völlig zurückdrängen.

Weniger ausgeprägt ist die Reduzierung der Rückhaltewerte von Tellur und Zirkonium.

Der hier erreichbaren Verbesserung der Dekontaminationswerte stehen zwei Nachteile gegenüber, nämlich eine geringere Mo-Beladekapazität der Adsorber und eine geringfügige Steigerung der Sn-Aufnahme an SnO_2 .

Für die Optimierung der Prozeßbedingungen spielen neben dem Spaltproduktsorptionsverhalten auch die thermischen Verflüchtigungseigenschaften dieser Elemente aus der Oxidmatrix eine gleichrangige Rolle.

Auf diesen Aspekt wird aber im Kapitel 4.4 näher eingegangen.

4.2.2 VERGLEICH DER SORPTIONSGESCHWINDIGKEIT VON MOLYBDÄN MIT DER VON Ru, Sn, Te UND Zr IM SnO₂-SYSTEM

Die Rückhaltekurven der verschiedenen Spaltprodukte in Kapitel 4.2.1 zeigen, daß nur Ru, Sn, Te und Zr in nennenswertem Umfang an den Adsorbentien mitfixiert werden. Der Verlauf der Kurven weist jedoch darauf hin, daß sich die Sorptionsgleichgewichte dieser vier Elemente teilweise sehr langsam einstellen. Ein Vergleich der Aufnahmegeschwindigkeit in 0,02M HNO₃-Medium beim SnO₂-System verdeutlicht diesen Sachverhalt.

In Abbildung 25 sind die in statischen Versuchen ermittelten Spaltproduktrückhaltungen als Funktion der Kontaktzeit zwischen Austauscher und Lösung bei einer jeweiligen Konzentration von $1,04 \times 10^{-4}$ mol/l und einer Aufgabebeladung von $2,08 \times 10^{-5}$ mol/g SnO₂ aufgetragen.

Für Mo ergibt sich unter diesen Bedingungen nach 45 Minuten Kontaktzeit nahezu quantitative Rückhaltung, während Sn und Te trotz eines anfänglich steileren Anstiegs, nach längerer Kontaktzeit nur noch langsam steigende Rückhaltewerte zeigen. Eine extrem langsame Austauschkinetik haben Zr und insbesondere Ru; so erreicht Zirkonium erst nach etwa 4 Tagen Rückhaltungen >90%, während Ruthenium nach dieser Zeit mit 10% Rückhaltung überhaupt erst spürbar fixiert wird.

Die schnelle Mo-Aufnahmegeschwindigkeit läßt sich dadurch erklären, daß es in diesem pH-Bereich fast ausschließlich als Mo₇O₂₄⁶⁻ und Mo₈O₂₆⁴⁻-Anion vorliegt und somit schnell und quantitativ vom Austauscher aufgenommen werden kann.

Die anderen Elemente dagegen, wie Ru und Zr treten gleichzeitig als neutrale, positiv oder negativ geladene Spezies in Lösung auf, von denen nur die negativ geladenen Teilchen sofort ausgetauscht werden können.

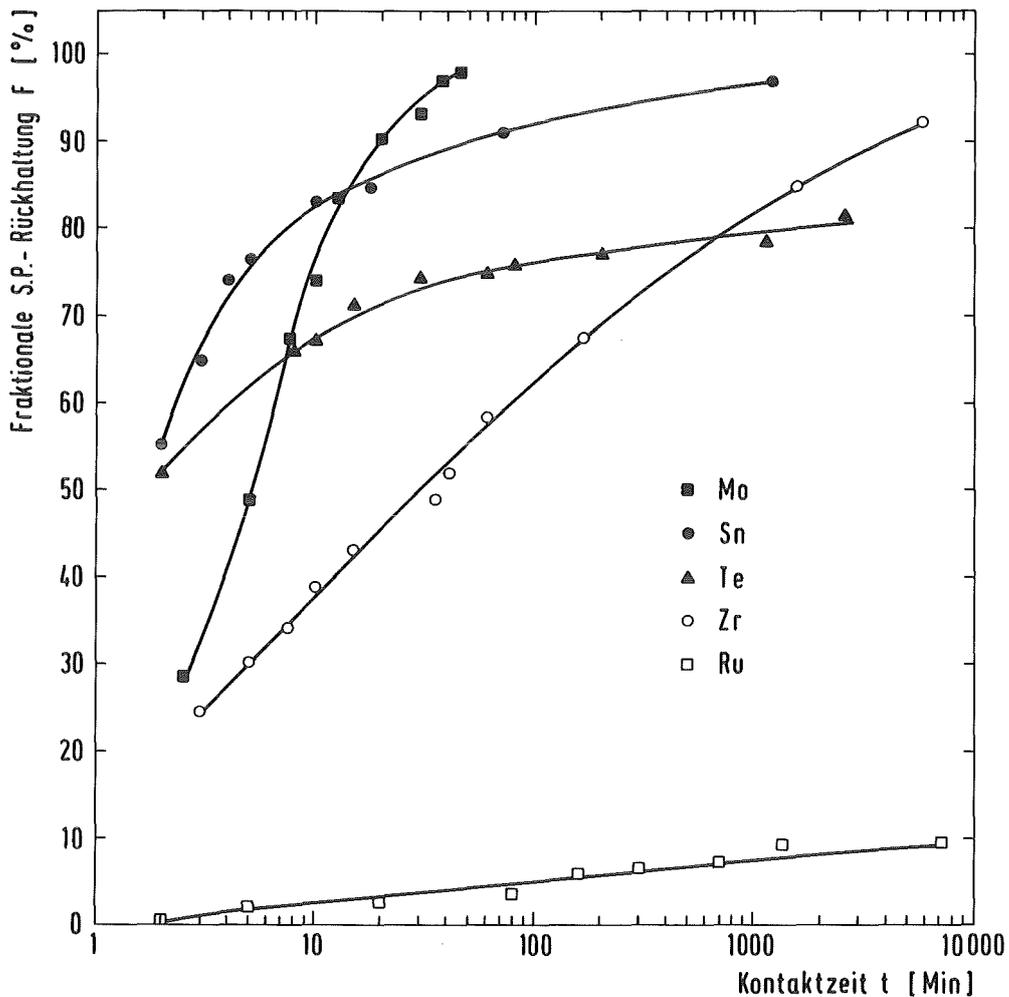


Abb.25: Spaltproduktrückhaltung an SnO_2 -Austauscher in Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen fester und flüssiger Phase; $c_{\text{Mo,Ru,Sn,Te,Zr}} = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$; $0,02 \text{ M HNO}_3$ -Medium; Aufgabeladung: $2,08 \times 10^{-5} \text{ mol/g SnO}_2$;

Die Nachbildung der anionischen Nitratokomplexe des Rutheniums und Zirkoniums ist - wie bereits beschrieben - durch die langsame Gleichgewichtseinstellung bzw. Depolymerisation bestimmt. Auch bei Zinn und Tellur dürfte entweder die langsame Gleichgewichtseinstellung zwischen den vorliegenden Spezies oder die verzögerte hydrolytische Ausfällung bzw. ein verzögerter Einbau in die Oxidmatrix das starke Abflachen der Sorptionskurve bewirken.

Auf die Möglichkeiten einer Mo-Dekontamination von diesen vier Spaltprodukten aufgrund der unterschiedlich schnellen Aufnahme wird in Abschnitt 4.4 näher eingegangen.

4.3 THERMISCHE MOLYBDÄN(VI)-OXID-DESORPTION AUS Mo-BELADENEN Al₂O₃- BZW. SnO₂-ADSORBERMATRIZES

4.3.1 EINFLUSS DER PARAMETER SUBLIMATIONSTEMPERATUR, -ZEIT, TRÄGERGASATMOSPHERE UND Mo-BELADUNG AUF DIE VERFLÜCH- TIGUNGS-AUSBEUTEN IM Al₂O₃-SYSTEM

Ausgehend von den optimierten Mo-Sorptionsbedingungen konnten die Experimente zur thermischen Desorption der auf den Austauschern fixierten Molybdatspezies aufgenommen werden (vgl. Kap. 3.4).

Hierbei wurden nur die aus den Gleichgewichtsuntersuchungen bewährten Adsorber Al₂O₃ und SnO₂ eingesetzt.

In den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 soll die Freisetzung im Al₂O₃-System näher beschrieben werden.

Zunächst galt es, die für eine schnelle und quantitative Mo-Sublimation erforderlichen Bedingungen zu ermitteln.

Im Hinblick auf die begrenzte thermische Stabilität der benutzten Quarzglasapparatur und der Forderung nach einer bei möglichst niederen Temperaturen ablaufenden Verflüchtigung ergab sich nach oben hin eine maximal mögliche Temperatur zwischen 1250^o- 1300^oC.

Weiterhin stellte sich die Frage, ob die Gegenwart einer H₂O-Atmosphäre die erzielbaren MoO₃-Ausbeuten ebenso positiv beeinflussen würde, wie dies schon beim reinen MoO₃-System (vgl. Kap. 2.4) bzw. bei mechanisch hergestellten Mischungen mit Al₂O₃ /62/ beobachtet worden war.

Abbildung 26 zeigt die in Abhängigkeit von der Sublimationstemperatur erzielbaren, prozentuellen Mo-Ausbeuten F aus beladenem Al₂O₃, nach 60-minütiger Sublimationszeit in An- bzw. Abwesenheit von Wasserdampf.

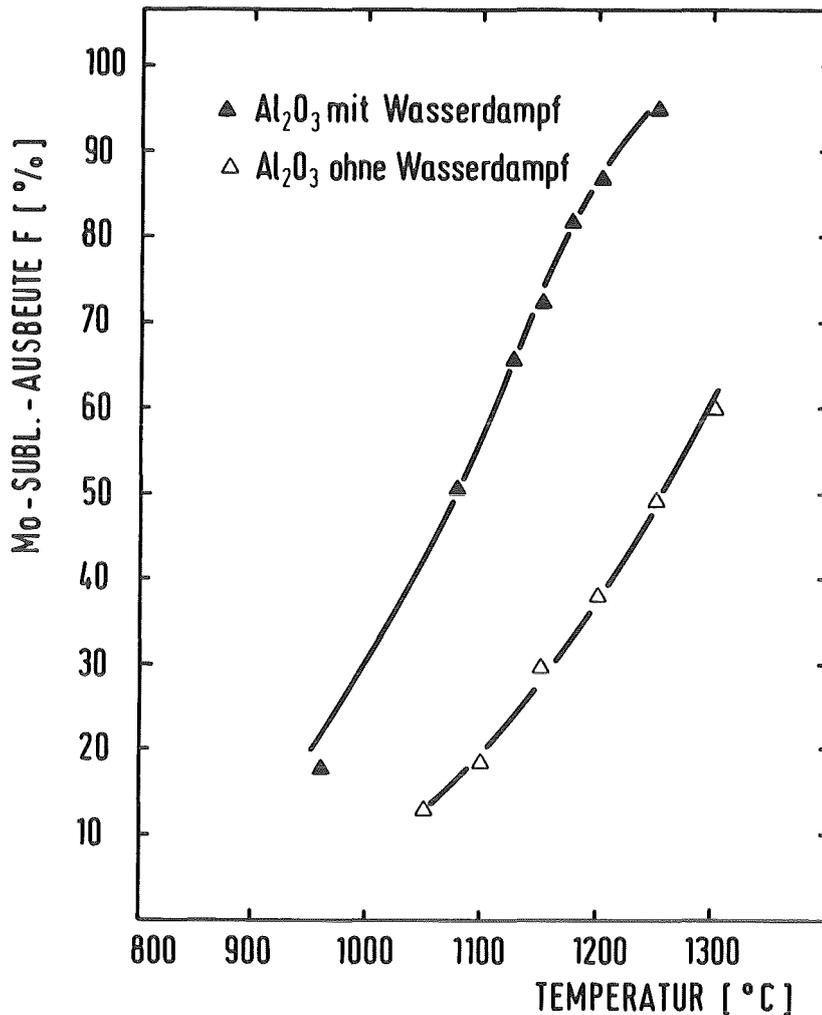


Abb.26: Prozentuelle Mo-Ausbeuten aus beladenem Al₂O₃ als Funktion der Sublimationstemperatur; Subl.-Zeit: 60 Min.; Beladung: 4,7 mg Mo/ g Al₂O₃; N₂-Trägergas: 33,3 l/h mit und ohne Wasserdampf (32 g/h); (zur Herkunft der durchgezogenen Kurven vgl. S.105)

Im Gegensatz zum reinen MoO₃-System lassen sich in beiden Fällen erst oberhalb 1000°C deutlich Mo-Anteile verflüchtigen. In H₂O-freier Atmosphäre steigen die Mo-Ausbeuten ab 1100°C nahezu linear mit der Temperatur an, doch ist die Zunahme der Werte auf lediglich 60% bei 1300°C für den praktischen Einsatz völlig unzureichend.

In H₂O-Gegenwart wird auch im Falle der an den Austauschermatrix fixierten Mo-Spezies durch die Bildung der wesentlich flüchtigeren Verbindung MoO₂(OH)₂ eine deutliche Steigerung der jeweiligen Ausbeuten um den Faktor 2 bis 3 erzielt.

Die aus beiden Kurven ersichtliche unvollständige Verflüchtigung weist auf eine durch die Austauschermatrix bedingte Verzögerung in der Mo-Freisetzung hin.

Diese könnte durch verschiedene Ursachen bewirkt sein:

- a) zu langsam ablaufende Umwandlung der sorbierten Mo-Spezies in die flüchtigen oxidischen Verbindungen
- b) aufgrund der hohen Sublimationstemperaturen erfolgende partielle Reaktion der fixierten Molybdate mit der Al_2O_3 -Matrix unter Bildung des Mischoxids $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
- c) teilweise Mo-Einschluß in den Poren der Matrix durch Strukturumwandlungen des Aluminiumoxids
- d) bei der zunächst erfolgenden Verflüchtigung der in der Nähe der Austauscheroberfläche fixierten Mo-Spezies entsteht ein Konzentrationsgradient im Korn; die aufgrund dieses Gradienten erfolgende Diffusion der im Korninneren fixierten Molybdänoxidverbindungen an die Austauscheroberfläche kontrolliert daraufhin die Geschwindigkeit der Freisetzung

Die Möglichkeiten a) und b) lassen sich zweifellos ausschließen, da einerseits die beim Aufheizen der fixierten Molybdate - vermutlich intermediär - entstehende Molybdänsäure schon ab 130°C vollständig zu MoO_3 dehydratisiert wird /93/ und andererseits die Zersetzung des eventuell gebildeten $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei Temperaturen $>1100^\circ\text{C}$ ausreichend schnell verläuft (vgl. Kap. 2.4), um eine quantitative Mo-Verflüchtigung zu erlauben.

Ein Einschluß der Mo-Spezies in der Austauschermatrix aufgrund von Strukturumwandlungen ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) konnte ebenfalls ausgeschlossen werden, da nach längeren Sublimationszeiten nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden konnten (vgl. Abbildungen 27 und 28).

Aufgrund dieser Überlegungen und Fakten sowie der von den Austauschexperimenten her bekannten porösen Struktur des Al_2O_3 ließ sich vermuten, daß die verzögerte Mo-Freisetzung im Al_2O_3 -System durch die Diffusion im Korninneren kontrolliert wird.

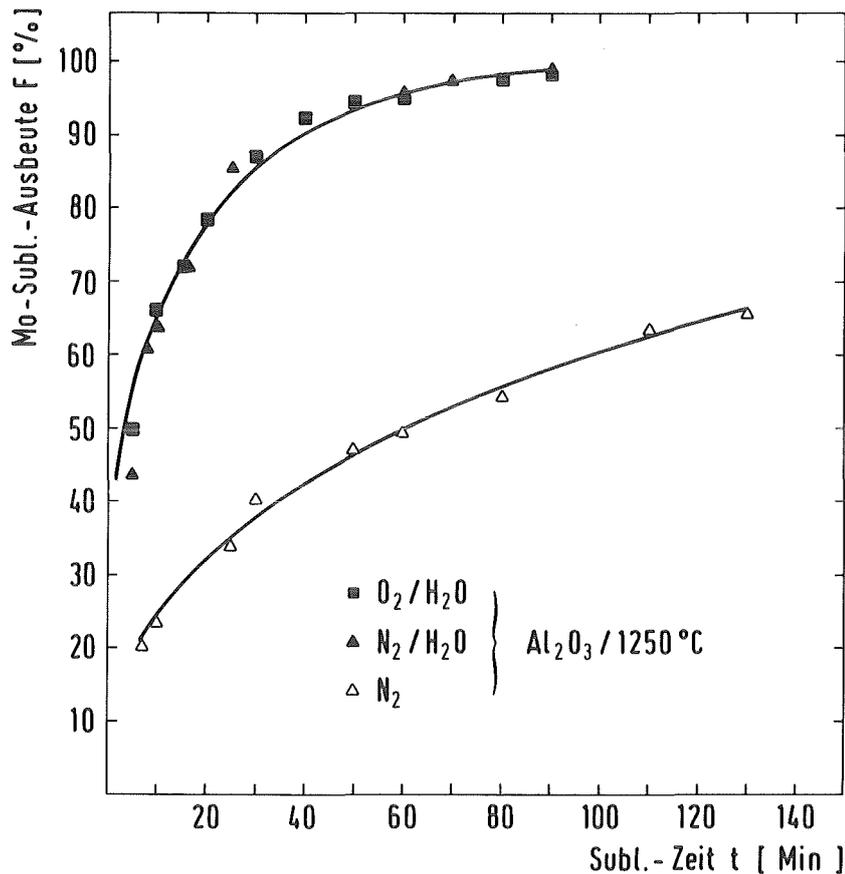


Abb.27: Mo-Freistzung aus beladenem Al₂O₃-Austauscher als Funktion der Subl.-Zeit bei verschiedenen Trägergasatmosphären; Subl.-Temperatur: 1250°C; Beladung: 4,7 mg Mo/Al₂O₃; jeweiliger Gasdurchsatz: 33,3 l/h; (zur Herkunft der durchgezogenen Kurven vgl. S.97)

In Abb. 27 ist ein Vergleich der in Abhängigkeit von der Sublimationszeit und verschiedener Trägergasatmosphären erhaltenen Verflüchtigungsausbeuten bei 1250°C dargestellt. Die Mo-Ausbeutewerte nehmen erwartungsgemäß mit steigenden Sublimationszeiten zu, wobei der Verlauf der Kurven ebenfalls auf eine diffusionskontrollierte Freisetzung schließen läßt. Der zunächst erfolgende stärkere Anstieg der Werte aufgrund des anfänglich hohen Konzentrationsgradienten im Korn und das mit geringer werdender Beladung, d.h. kleinerer Triebkraft für die Diffusion erfolgende Abflachen der Kurvensteigung, stehen damit im Einklang.

Wird dem N₂-Trägergas Wasserdampf zudosiert, erfolgt der schon erwähnte deutliche Anstieg der Verflüchtigungsausbeuten, so daß nach 90 Minuten nahezu quantitative Werte erreicht werden. Bei einer Variation des Trägergases kann keine Veränderung festgestellt werden.

Die Mo-Desorptionskurve in Gegenwart einer O_2/H_2O -Atmosphäre ist unter ansonsten äquivalenten experimentellen Bedingungen im Rahmen der Meßfehler mit der unter einer befeuchteten N_2 -Atmosphäre erhaltenen identisch.

Dies zeigt aber, daß eine Bildung nicht-flüchtiger, reduzierter Mo-Spezies bis hin zum MoO_2 , wie sie in $MoO_3-Al_2O_3$ -Mischungen bei Temperaturen zwischen $700^\circ-1000^\circ C$ beobachtet wurde /94/, auch in einer N_2/H_2O -Atmosphäre nicht auftritt bzw. keinen Einfluß auf die Sublimationsausbeuten hat; in Gegenwart eines O_2/H_2O -Trägergases müssten sich sonst höhere Ausbeutewerte ergeben. Um den Verlauf der MoO_3 -Freisetzung aus Al_2O_3 unter den optimalsten Sublimationsbedingungen bei Gegenwart von N_2/H_2O genauer zu bestimmen, wurden die Ausbeute-Zeit-Kurven bei vier verschiedenen Temperaturen ermittelt.

Die folgende Abb. 28 gibt die erhaltenen Daten bei Temperaturen von 960° , 1075° , 1150° und $1250^\circ C$ wieder.

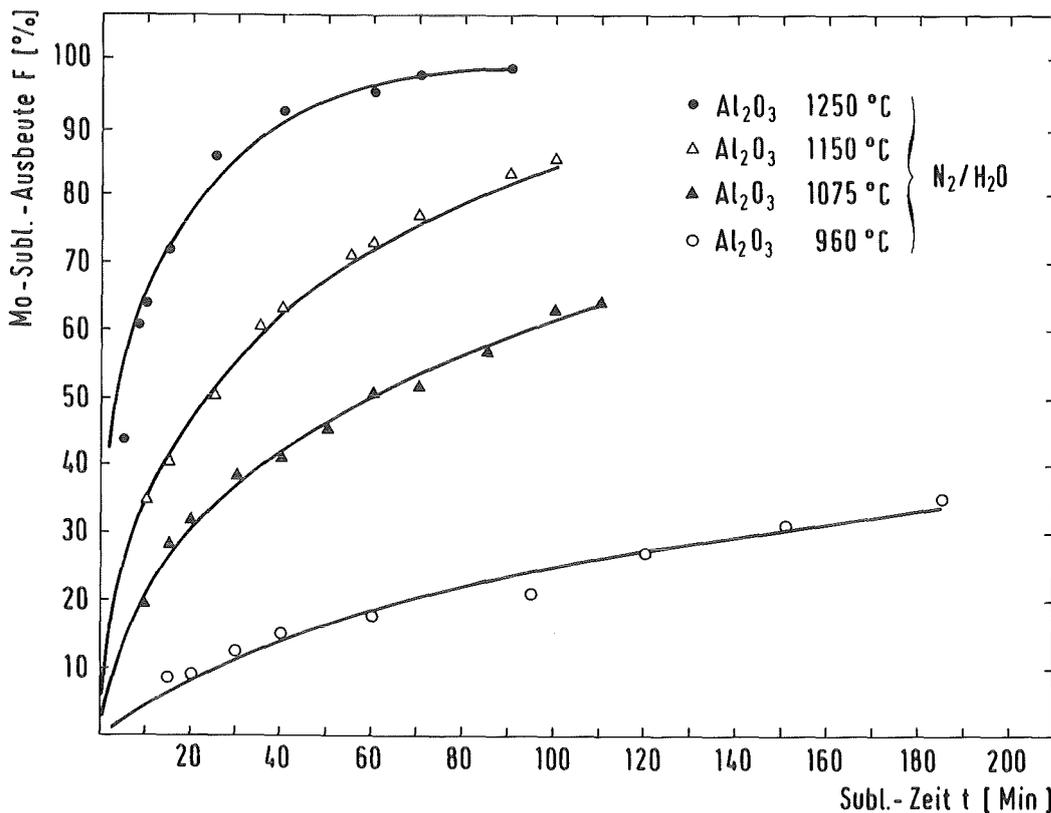


Abb.28: Mo-Freisetzung aus beladenem Al_2O_3 -Austauscher als Funktion der Subl.-Zeit bei verschiedenen Subl.-Temperaturen; N_2/H_2O -Trägergas: 33,3 l/h mit 32 g H_2O / h; Beladung: 4,7 mg Mo/ g Al_2O_3 ; (zur Herkunft der durchgezogenen Kurven vgl. S.97)

Die Form der Kurven weist wiederum auf die diffusionskontrollierte Desorption hin.

Hierbei ist in Bezug auf die praktische Anwendung festzustellen, daß zur Erzielung vollständiger Mo-Ausbeuten, in einem für einen Produktionsprozeß angemessenen Zeitraum, trotz des günstigen H_2O -Einflusses, die höchste vertretbare Temperatur von $1250^\circ C$ gewählt werden muß.

Auf die quantitative Behandlung der diffusionsabhängigen Mo-Verflüchtigung im Al_2O_3 -System wird im Kapitel 4.3.2 näher eingegangen.

Eine entscheidende Größe hinsichtlich der gewünschten hohen spezifischen Aktivität des sublimierten Mo-99-Endprodukts (vgl. Kap. 1.1) ist die Beladung der Adsorbermatrix.

Sind zur Erzielung hoher Verflüchtigungsausbeuten nur geringe Beladungen erforderlich, kann auf die Zugabe von inaktivem Molybdänträger, welcher zur Herabsetzung der spezifischen Aktivität führt, verzichtet werden.

Falls dagegen Beladungen, wie z.B. der verwendete Wert von $4,7 \text{ mg Mo/g}$ Austausch, eingestellt werden müssen, um die beschriebenen Mo-Ausbeuten zu erreichen, führt dies bei der Sorption des Molybdäns aus stark verdünnten Prozeßlösungen zu unpraktikabel langen Kontaktzeiten (siehe Kap. 4.1.2).

In Abbildung 29 sind die bei $1250^\circ C$ und N_2/H_2O -Gegenwart nach 40-minütiger Sublimationszeit erhaltenen Mo-Sublimationsausbeuten als Funktion der Beladung des Oxids aufgetragen.

Ab einem Wert von $\geq 4 \text{ mg Mo/g } Al_2O_3$ werden die prozentuellen Anteile des desorbierten Molybdäns von der Beladung des Austauschers unabhängig und erreichen jeweils ca. 93% der fixierten Menge. Unterhalb dieser Beladung fallen die Werte nahezu linear ab. Die konstanten prozentuellen Ausbeuten F bei höheren Werten stehen in Einklang mit der im nächsten Kapitel beschriebenen diffusionsabhängigen Freisetzung des Molybdäns bei diesen Bedingungen.

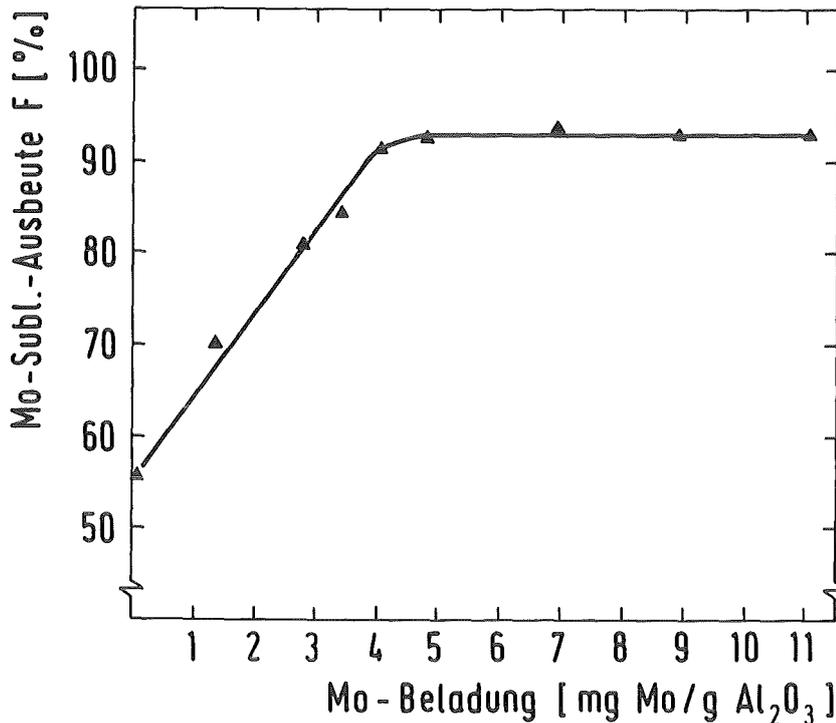


Abb.29: Prozentuelle Mo-Sublimationsausbeuten aus Al₂O₃-Austauscher in Abhängigkeit von der Mo-Beladung der Matrix; Subl.-Temperatur: 1250°C; Subl.-Zeit: 40 Min.; N₂/H₂O-Trägergas: 33,3 l/h mit 32 g H₂O/h;

Betrachtet man Gleichung 4.6. (Kap. 4.3.2), so ergibt sich, daß die fraktionalen Ausbeuten f bzw. die prozentuellen F -Werte nur vom Diffusionskoeffizienten D , der Sublimationszeit t und dem mittleren Radius der Al₂O₃-Partikel abhängen.

Bei der Ableitung der Gleichung wird der Diffusionskoeffizient als konstant angenommen, und daher ergeben sich - falls die Beziehung auf die experimentell ermittelten Daten anwendbar ist - bei ansonsten gleichen Sublimationsbedingungen unabhängig von der Beladung dieselben relativen Ausbeutewerte.

Aus diesem Grund kann Gleichung 4.6. nur für Beladungen ≥ 4 mg Mo/g Al₂O₃ angewandt werden; unterhalb dieser Ausgangsbeladung sind die Diffusionskoeffizienten nicht mehr unabhängig von der aufgegebenen Mo-Menge, so daß die Beschreibung der Verflüchtigungsausbeuten durch diese relativ einfach abzuleitende Beziehung nicht möglich ist. Die Ursache hierfür dürfte in der ungleichmäßigen Mo-Beladung innerhalb der Austauscherkörner liegen.

Bei geringerer Beladung mit Mo erfolgt die Sorption bevorzugt an der äußeren Oberfläche der Körner, so daß ein Konzentrationsgefälle nicht nur von der Kornoberfläche zur Gasatmosphäre besteht, sondern auch ins Innere des Korns. Erst wenn ab einer gewissen Mo-Beladung eine gleichmäßige Besetzung der "aktiven Zentren" innerhalb des Adsorbers erfolgt ist, verläuft die Diffusion eindeutig in Richtung äußere Oberfläche.

Durch die Abnahme der relativen Sublimationsausbeuten im Al_2O_3 -System ab Beladungen ≤ 4 mg Mo/g Al_2O_3 ist die Anwendung dieses Austauschers bei der thermischen Mo-Desorption sehr eingeschränkt, da die erforderlichen, verhältnismäßig hohen Beladungsgrade die oben beschriebenen Nachteile mit sich bringen.

4.3.2 BESCHREIBUNG DER DIFFUSIONSKONTROLLIERTEN

Mo-DESORPTION BEIM Al_2O_3

Die in Kapitel 4.3.1 diskutierten Mo-Ausbeute-Zeit-Kurven stimmen sehr gut mit einer theoretischen Berechnung der freigesetzten fraktionalen bzw. prozentuellen Mo-Anteile überein.

Hierbei wird angenommen, daß die Geschwindigkeit der thermischen Desorption allein durch die Diffusion der Mo-Spezies vom Korninneren an die Austauschoberfläche bestimmt wird. Eine diffusionsbedingte Hemmung der Mo-Freisetzung durch schlechten Stoffübergang in der Grenzschicht Korn/Gas konnte durch die bei den relativ hohen Gasdurchsätzen von 33 l/h N_2 bzw. O_2 bedingte turbulente Strömung vermieden werden.

Eine Abhängigkeit der freigesetzten Mo-Menge vom Trägergasdurchsatz war bei Werten von 15 - 33 l/h N_2 bzw. O_2 innerhalb der Meßgenauigkeit nicht festzustellen, wodurch Filmdiffusion auszuschließen ist /95/.

Die verwendete mathematische Beschreibung der experimentell erhaltenen Sublimationsausbeuten geht zurück auf BOYD, ADAMSON und MYERS /96/ und wird heute allgemein für die diffusionskontrollierte Freisetzung bzw. Aufnahme von Spezies bei kugelförmigen Partikeln verwendet.

Die makroskopisch meßbare Geschwindigkeit der Diffusion in einem Austauscherkorn gegebener Größe wird von der Raumfüllung der Matrix und Parametern wie Porengröße, Porenverteilung etc. weitgehend beeinflußt.

Die theoretische Berechnung der Diffusionskoeffizienten würde eine genaue Kenntnis der komplizierten Austauschergeometrie voraussetzen, was meistens nicht der Fall ist.

Bei der mathematischen Behandlung der Kinetik geht man daher diesen Schwierigkeiten aus dem Weg, indem man den Austauscher als quasi homogene Phase betrachtet und die Diffusion als unabhängig vom Ort innerhalb des Partikels annimmt.

Der erhaltene mittlere Diffusionskoeffizient stellt demzufolge einen makroskopischen Mittelwert für alle diffundierenden Spezies in engen und weiten Poren dar und setzt voraus, daß man die Partikel in makroskopischen Dimensionen als homogen ansehen kann.

Die Grundgleichung für die Herleitung der fraktionalen bzw. prozentuellen Freisetzungsausbeuten ist das 2. Fick'sche Gesetz, das es ermöglicht, die Konzentration der diffundierenden Spezies als Funktion von Ort und Zeit auszudrücken, und sich in seiner allgemeinsten Form wie folgt schreiben läßt:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \text{div} (D \text{ grad } c) \quad (4.1.)$$

c = Konzentration der diffundierenden Substanz pro Einheitsvolumen

t = Zeit (s)

D = Diffusionskoeffizient im Austauscherkorn ($\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$)

Diese Beziehung gilt unabhängig vom gewählten Koordinatensystem und läßt sich auch in Zylinder- bzw. Polarkoordinatenform schreiben, wo c nur vom Radius r abhängt und im letzteren Fall von den Winkeln θ und ϕ nicht beeinflußt wird. Für den speziellen Fall kugelförmiger Partikel erhält man:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \left[\frac{\delta^2 c}{\delta r^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \frac{\delta c}{\delta r} \right] \quad (4.2.)$$

r = Variable für die Position der diffundierenden Substanz im Kugelkoordinatensystem

Die Lösung dieser Gleichung, bei der D als unabhängig von der Konzentration und der Koordinatenposition angenommen wird, ergibt sich nach BARRER /97/ unter den Randbedingungen

$$\begin{aligned} c &= c_0 \neq 0 & \text{für} & \quad 0 < r < a & \quad t = 0 \\ c &= 0 & \text{für} & \quad r = a & \quad t > 0 \end{aligned}$$

mit c = Konzentration der diffundierenden Substanz pro Einheitsvolumen zum Zeitpunkt t

c_0 = anfängliche Konzentration der diffundierenden Substanz pro Einheitsvolumen (konstant über das ganze Korn)

a = (mittlerer) Partikelradius (cm)

wie folgt:

$$c = - \frac{2c_0 \cdot a}{\pi \cdot r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n \cdot \pi \cdot r}{a} \cdot e^{-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{a^2}} \quad (4.3.)$$

Nach weiteren vereinfachenden Rechenschritten ergibt sich bei einer Diffusion aus dem Korn mit Radius a für die mittlere

Gesamtkonzentration im Partikel /98/:

$$\bar{c} = \frac{6 \cdot c_i}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{a^2}} \quad (4.4.)$$

\bar{c} = mittlere Konzentration der diffundierenden Substanz im Partikel zum Zeitpunkt t

c_i = anfängliche Konzentration der diffundierenden Substanz zum Zeitpunkt t= 0

Gleichung 4.4. läßt sich noch weiter umformen, indem man das Verhältnis der Konzentrationsänderungen $\frac{c_i - \bar{c}}{c_i - c_f}$ angibt:

$$\frac{c_i - \bar{c}}{c_i - c_f} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{a^2}} \quad (4.5.)$$

mit c_f = Endkonzentration der diffundierenden Substanz im Partikel zum Zeitpunkt t = ∞ (sollte den Wert $c_f = 0$ annehmen)

Nimmt man eine vollständige Freisetzung zum Zeitpunkt t = ∞ an, so fällt c_f weg. $\frac{c_i - \bar{c}}{c_i}$ entspricht aber den experimentell ermittelten fraktionalen Sublimationsausbeuten bzw. den prozentuellen Sublimationsausbeuten $\frac{F}{100}$:

$$f = \frac{F}{100} = \frac{c_i - \bar{c}}{c_i} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{a^2}} \quad (4.6.)$$

Setzt man nun noch für

$$(4.7.) \quad \frac{D \cdot \pi^2}{a^2} = B \left[\frac{1}{\text{sec}} \right] = \text{"Geschwindigkeitskonstante der Desorption"},$$

so erhält man die f-Werte in Abhängigkeit von der dimensionslosen Größe B · t:

$$f = \frac{F}{100} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-n^2 B \cdot t} \quad (4.8.)$$

Zu jedem f -Wert läßt sich der zugehörige Bt -Wert errechnen und umgekehrt. Trägt man die errechneten Bt -Werte als Funktion der Sublimationszeit t auf, so sollte man, falls die Gleichung gilt, Geraden erhalten, aus deren Steigung man B ermitteln kann.

Da die Umrechnung der f in die Bt -Werte durch das Summenzeichen in Gleichung 4.8. erschwert wird, wurden von D. REICHENBERG /99/ Näherungsgleichungen angegeben, die ein einfaches Umformen erlauben. Es gelten folgende Beziehungen:

für $f = 0 - 0.85$ ($\hat{=} F = 0 - 85\%$)

$$Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 \cdot f}{3} - 2\pi \left(1 - \frac{\pi \cdot f}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.9.)$$

für $f = 0.86 - 1.0$ ($\hat{=} F = 86 - 100\%$)

$$Bt = -\ln \frac{\pi^2}{6} (1-f) \quad (4.10.)$$

Die Fehler der erhaltenen Bt -Werte entsprechen einer Variation von $f < \pm 0,001$.

Die zu den experimentellen F - t -Wertepaaren in Abbildung 28 (Kapitel 4.3.1) zugehörigen Bt - t -Werte sind in der folgenden Abbildung 30 dargestellt. Am Beispiel dieser nach Gleichung 4.9. bzw. 4.10. erhaltenen dimensionslosen Größen Bt soll gezeigt werden, daß sich bei der Auftragung gegen die zugehörige Sublimationszeit t ein linearer Zusammenhang ergibt und die experimentell erhaltenen M_0 -Ausbeuten durch die diskutierte diffusionskontrollierte Freisetzung beschrieben werden können.

Bei allen vier Temperaturen ergeben sich im Rahmen der Meßfehler Geraden, die durch den Ursprung gehen. Die jeweiligen Konstanten B wurden jedoch nicht graphisch aus der Geradensteigung bestimmt, sondern über die bei einer linearen Regressionsanalyse der Bt - t -Wertepaare erhaltene Steigung der Ausgleichsgeraden.

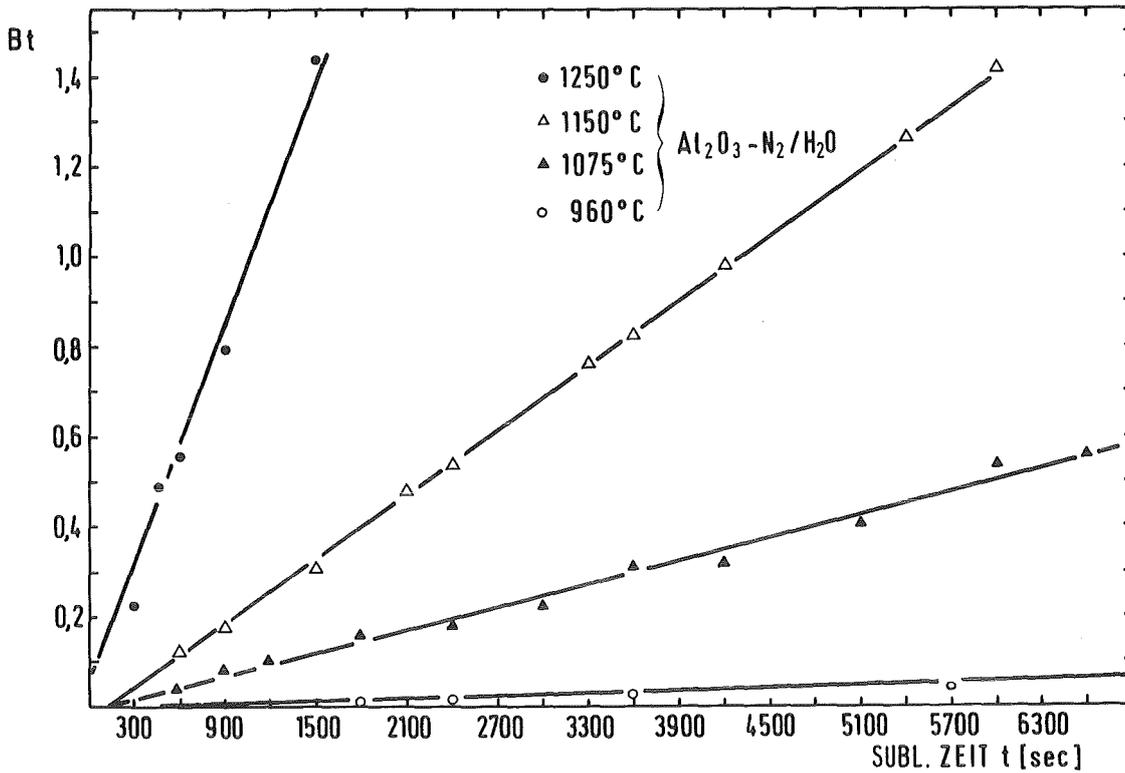


Abb.30: Abhängigkeit der dimensionslosen Größe Bt von der Sublimationszeit t; (zugehörige F-Werte vgl. Abb.28);

Hierbei wurden stets Korrelationskoeffizienten $> 0,987$ erhalten. Der errechnete mittlere B-Wert konnte wiederum in Bt- bzw. F-Werte zurückgerechnet werden; die hieraus erhaltenen, optimal angepassten Kurven sind in den Abbildungen 27 und 28 als durchgezogene Linien eingezeichnet und demonstrieren ebenfalls, daß sich die Ausbeuten durch den errechneten mittleren B-Wert gut beschreiben lassen. Die Werte der jeweiligen Konstanten B sind bei den entsprechenden experimentellen Daten im Tabellenanhang aufgelistet.

Gleichung 4.7. sagt aus, daß eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Konstanten B und dem Quadrat des mittleren Kornradius bestehen sollte, falls die oben abgeleitete Diffusionsgleichung auf die Ergebnisse anwendbar ist:

$$B \sim \frac{1}{a^2} \quad (4.11.)$$

Daher wurde in den folgenden Experimenten die Abhängigkeit des bei den Sublimationen erhaltenen B-Wertes vom mittleren Radius der benutzten Kornfraktion näher untersucht.

Hierzu dienten zwei Al₂O₃-Siebfraktionen von 80 - 90 µm und 150 - 160 µm Korngrößenintervall.* Diese wurden mit der schon bei den vorherigen Experimenten gewählten Mo-Beladung von 4,7 mg Mo/g Al₂O₃ beaufschlagt und unter N₂/H₂O-Atmosphäre auf 1250°C erhitzt. Die nachfolgende Tabelle 4 zeigt die erhaltenen Daten:

	mittlerer Korndurchmesser \bar{x} [µm]	mittlerer Kornradius a [µm]	Sublimations- Zeit t [sec]	Mo-Subl.- Ausbeute F [%]	Bt	B [$\frac{1}{s}$]	$\frac{B_1}{B_2}$
①	85	42,5	600	88,2	1,6393	$2,732 \times 10^{-3}$	3,14
②	155	77,5	600	62,0	0,5223	$8,705 \times 10^{-4}$	
①	85	42,5	900	92,95	2,1544	$2,393 \times 10^{-3}$	3,03
②	155	77,5	900	69,27	0,7117	$7,907 \times 10^{-4}$	

Bei gleichen experimentellen Bedingungen sollte der aus den Sublimationen erhaltene Quotient $\frac{B_1}{B_2}$ folgenden Wert annehmen:

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{\frac{D \cdot \pi^2}{a_1^2}}{\frac{D \cdot \pi^2}{a_2^2}} = \frac{a_2^2}{a_1^2} = \frac{(77,5)^2}{(42,5)^2} = 3,32 \text{ (Fehler } \pm 13\%)$$

Vergleicht man das aus den Verflüchtigungsexperimenten erhaltene Verhältnis der B-Werte mit dem aus den Kornradien erhaltenen Wert, so kann - berücksichtigt man den relativ großen Fehler, der bei der Bestimmung der Kornradien auftritt - davon ausgegangen werden, daß die erwähnte Proportionalität erfüllt ist. Dies darf als weiterer Beweis für die diffusionskontrollierte Freisetzung der Mo-Spezies gewertet werden.

* Die Partikel erfüllen in befriedigender Näherung die Kugelform. Als Partikeldurchmesser wurde das arithmetische Mittel zwischen oberem und unterem Intervallgrenzwert gewählt.

Gleichung 4.7. ermöglicht die Berechnung des Diffusionskoeffizienten D bei der jeweiligen Sublimationstemperatur, falls die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante B und der mittlere Kornradius a des eingesetzten Austauschermaterials bekannt sind.

Nachdem B aus den Verflüchtigungsdaten ermittelt werden konnte, war es nun noch erforderlich, die Größe a des verwendeten Al_2O_3 -Materials durch Siebanalyse zu bestimmen (vgl. Kap. 3.5.5).

Der erste Schritt der Analyse besteht in der fortlaufenden Addition der auf die Gesamtmenge an gesiebttem Al_2O_3 bezogenen, prozentuellen Siebrückstände der einzelnen Siebböden; je nachdem, ob man bei der größten oder kleinsten Korngröße beginnt, erhält man die Rückstandssumme R bzw. die Durchgangssumme D in (Gew.-%) /100/.

Abbildung 31 zeigt die aus den experimentellen Daten berechneten Rückstands- bzw. Durchgangssummenkurven des Al_2O_3 -Austauschers als Funktion der Korngröße x .

Die Durchgangssumme D gibt den Mengenanteil der Körner $< x$, die Rückstandssumme R den Mengenanteil aller Körner $> x$ an.

Beide sind durch die Normierungsbedingung

$$R + D = 100 \% \quad (4.12.)$$

verknüpft. Wird die Durchgangssummenkurve schrittweise differenziert, indem man für gleichbleibende Achsenabschnitte Δx die zugehörigen Ordinatenwerte ΔD abgreift und den Quotienten $\frac{\Delta D}{\Delta x}$ ($\frac{\text{Gew.}\%}{\mu\text{m}}$) über dem Korngrößenintervall aufträgt, so erhält man die Kornverteilung.

Das Blockdiagramm in Abbildung 32 zeigt den Aufbau der verwendeten Al_2O_3 -Austauscherkörnung; anhand des Maximums ist ersichtlich, daß die Korngrößenklasse 150 - 160 μm am häufigsten vertreten ist.

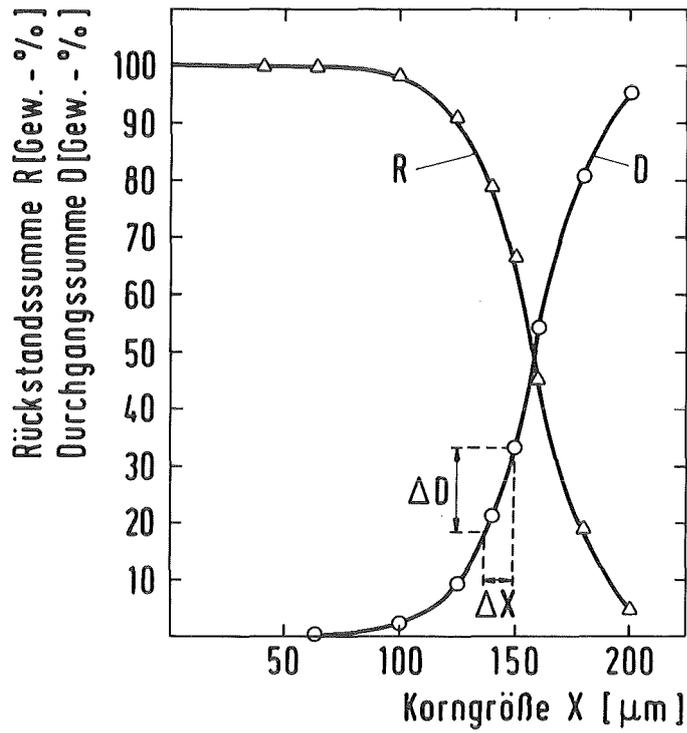


Abb.31: Durchgangs- bzw. Rückstandssummenkurve der verwendeten Al_2O_3 -Körnung als Funktion der Korngröße;

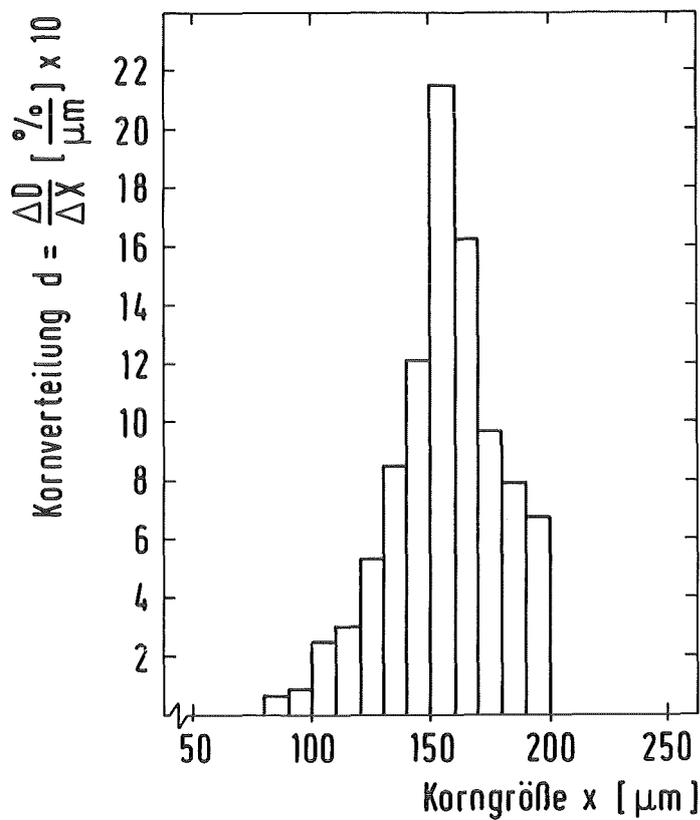


Abb.32: Kornverteilungsdiagramm der verwendeten Al_2O_3 -Partikel

Die mittlere Korngröße, d.h. im Falle der kugelförmigen Al_2O_3 -Partikel der mittlere Korndurchmesser \bar{x} , läßt sich mittels eines funktionalen Zusammenhangs zwischen der Rückstandssumme R (Gew.-%) und der Korngröße x, nämlich der von ROSIN, RAMMLER, SPERLING und BENNETT abgeleiteten RRSB-Verteilung, bestimmen. Hierbei gilt folgende Beziehung /101/:

$$R = 100 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\bar{x}}\right)^n} \quad (4.13.)$$

- R = Rückstandssumme (Gew.-%)
- x = Korngröße (bzw. -durchmesser)
- \bar{x} = mittlere Korngröße (bzw. -durchmesser)
- n = sogenannte "Gleichmäßigkeitszahl"

Zweimaliges Logarithmieren überführt die Formel in eine Geradengleichung

$$\lg \left(\lg \frac{100}{R} \right) = n \cdot \lg x + n \lg \left(\frac{1}{\bar{x}} \right) + \lg (\lg e) \quad (4.14.)$$

und ermöglicht eine graphische Auswertung mit einem Körnungnetz entsprechender Koordinateneinteilung.

Wie aus Abbildung 33 zu erkennen ist, erhält man aus der Auftragung der R-Werte der verwendeten Al_2O_3 -Körnung im Körnungnetz als Funktion der Korngröße x eine Gerade, wodurch die Anwendbarkeit der oben erwähnten Formel gewährleistet ist. Für $x = \bar{x}$ schneidet die Gerade den Wert

$$R = 100 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\bar{x}}\right)^n} = \frac{100}{e} = 36.8 \% \quad (4.15.)$$

Der mittlere Korndurchmesser \bar{x} ergibt sich als Abszisse des Schnittpunktes der Geraden mit der im Netz bei $R = 36,8\%$ eingezeichneten Horizontalen.

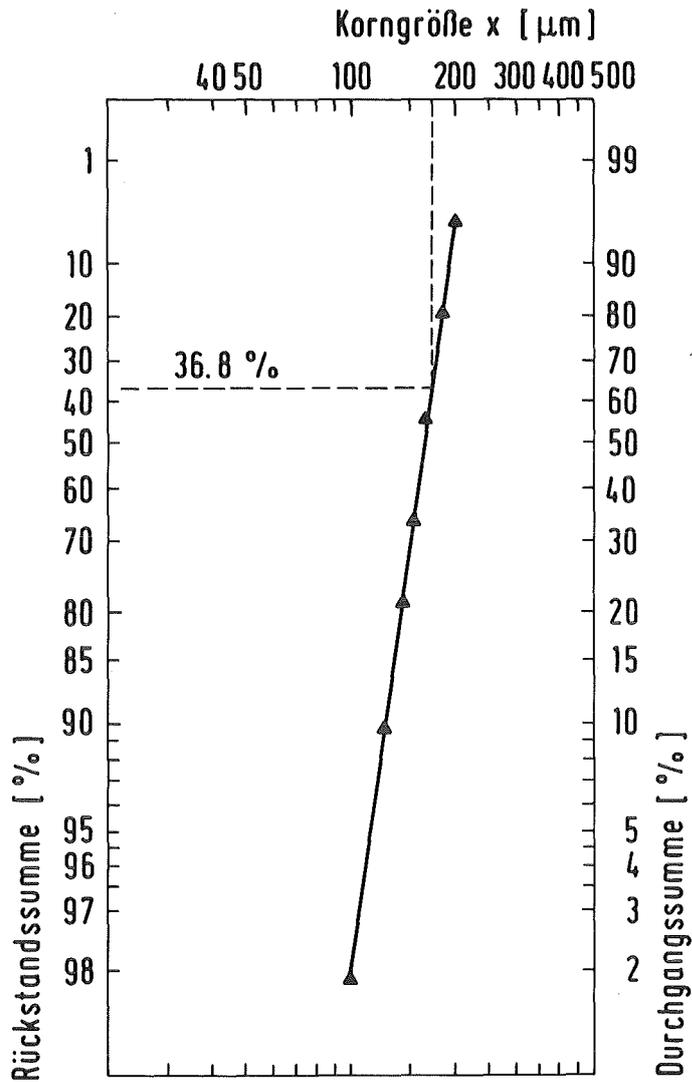


Abb.33: Rückstands- bzw. Durchgangssummenkurve der Al_2O_3 -Körnung als Funktion der Korngröße im RRSB- Körnungsnetz;

Ein genauer Wert läßt sich mittels Regressionsanalyse der $\lg (\lg \frac{100}{R}) / \lg x$ -Wertepaare (Gleichung 4.14.) anhand der erhaltenen Regressionskoeffizienten bestimmen:

$$\bar{x} = 171,0 \mu\text{m} \pm 1,3 \mu\text{m}$$

und mit $a = \frac{\bar{x}}{2}$ ergibt sich der mittlere Kornradius zu

$$a = 85,5 \mu\text{m} \pm 0,66 \mu\text{m} .$$

Der Korrelationskoeffizient der Anpassung lag bei 0,995. Die "Gleichmäßigkeit" n, die identisch ist mit der Geradensteigung, stellt ein Maß für die Gleichkörnigkeit des Materials gegebener Mittelfeinheit \bar{x} dar.

Ab Werten $n > 1$ besitzt die Gewichtsverteilungskurve ein Maximum, und mit steigenden Werten von n wird der Feinkornanteil geringer. Der für die Al_2O_3 -Partikel erhaltene Wert von $n = 6,66 \pm 0,26$ weist darauf hin, daß Partikel kleineren Kornradius' im Austauschermaterial relativ unterrepräsentiert sind.

Nachdem die Größen B und a bekannt waren, konnten die von der jeweiligen Sublimationstemperatur abhängigen Diffusionskoeffizienten der aus den Al_2O_3 -Partikeln herausdiffundierenden Mo-Spezies errechnet werden. In Abbildung 34 sind die erhaltenen D -Werte als Funktion der Temperatur bei An- bzw. Abwesenheit einer H_2O -Atmosphäre dargestellt.

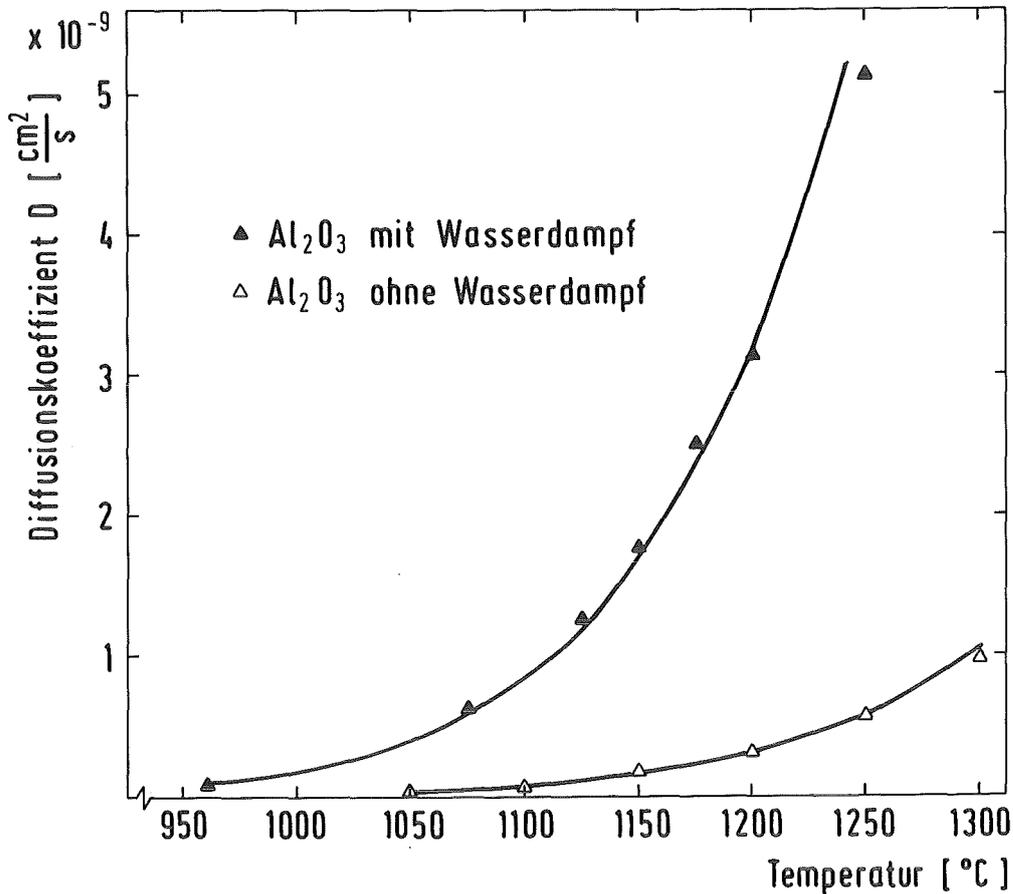


Abb.34: Diffusionskoeffizienten der aus den Al_2O_3 -Partikeln herausdiffundierenden Mo-Spezies als Funktion der Subl.-Temperatur (nach Gl. 4.7. berechnet); N_2 -Atmosphäre: 33,3 l/h mit und ohne H_2O -Dampf (32 g/h); Mo-Beladung: 4,7 mg/ g Al_2O_3 ; mittlerer Kornradius: 85,5 μm ;

Die Diffusionskoeffizienten steigen in beiden Fällen entsprechend der Arrhenius-Beziehung

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q_A}{R \cdot T}} \quad (4.16.)$$

D_0 = Frequenzfaktor ($\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$) R = Gaskonstante = $8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$
 Q_A = Aktivierungsenergie ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) T = absolute Temperatur (K)

exponentiell mit der Temperatur an, wobei Werte zwischen 10^{-11} - $5 \times 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ erreicht werden. Die erheblich höhere Mo-Beweglichkeit im Korn bei Anwesenheit von Wasserdampf spiegelt sich in dem mit zunehmender Temperatur wesentlich stärker erfolgenden Anwachsen der zugehörigen Diffusionskoeffizienten wider.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten läßt sich die Aktivierungsenergie Q_A sowie der Frequenzfaktor D_0 des Diffusionsvorgangs ermitteln.

Trägt man die aus den experimentellen Daten berechneten D-Werte auf einer halblogarithmischen Skala als Funktion der reziproken Temperatur $\frac{1}{T}$ (K^{-1}) auf, so ergibt sich, wie aus Abbildung 35 zu entnehmen ist, in beiden Fällen ein linearer Verlauf.

Wendet man die Regressionsanalyse auf die logarithmierte Form der Arrhenius-Beziehung

$$\ln D = -\frac{Q_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln D_0 \quad (4.17.)$$

an, so lassen sich aus den erhaltenen Regressionskoeffizienten die Werte von Q_A und D_0 bestimmen. In Anwesenheit von H_2O -Dampf ergeben sich Werte von $Q_A = 221,6 \pm 5,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und

$$D_0 = 0,23 \begin{matrix} +0,14 \\ -0,09 \end{matrix} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}.$$

Die entsprechenden Werte für das H_2O -freie System betragen

$$Q_A = 239,7 \pm 10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ und } D_0 = 0,098 \begin{matrix} +0,12 \\ -0,05 \end{matrix} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}.$$

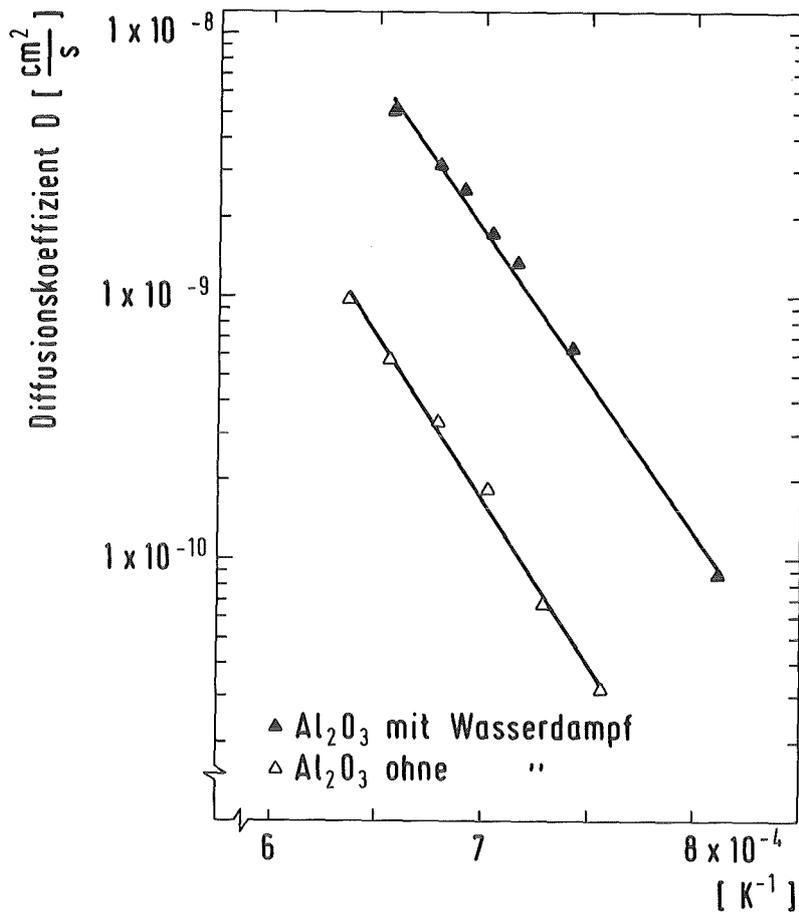


Abb.35: Diffusionskoeffizienten der aus den Al_2O_3 -Partikeln herausdiffundierenden Mo-Spezies als Funktion der reziproken absoluten Temperatur $\left[\frac{1}{K}\right]$; (gemäß Arrhenius-Beziehung); experimentelle Parameter siehe Abb.34;

In beiden Fällen wurden Korrelationskoeffizienten $> 0,996$ erhalten. Die angepassten Kurven bzw. Geraden sind in den Abbildungen 34 und 35 als Verbindungslinien zwischen den experimentell erhaltenen Werten eingezeichnet.

Rechnet man die angepassten D-Werte wieder zurück in F-Werte, so werden die experimentell erhaltenen Daten in Abb. 26 (Kap. 4.3.1) durch die durchgezogenen, angepassten Kurven beschrieben, wobei ein S-förmiger Kurvenverlauf auftritt.

Der Unterschied in der Aktivierungsenergie Q_A bei An- bzw. Abwesenheit von H_2O -Dampf ist im Rahmen der Fehlergrenzen recht gering, was sich auch in dem nahezu parallelen Verlauf der beiden Geraden in Abbildung 35 widerspiegelt.

Die Frequenzfaktoren D_0 unterscheiden sich dagegen um den Faktor 2, so daß der hiermit verbundene entropische Einfluß auf die D-Werte sicher stärker zu bewerten ist, obwohl eine absolute Aussage aufgrund der großen Fehler bei der Ordinatenabschnittsbestimmung nicht möglich ist. Man könnte sich jedoch vorstellen, daß die Anwesenheit von Wasserdampf - ähnlich wie bei Molybdän(VI)-oxiddämpfen (vgl. Kap. 2.4) - eine Bildung monomerer (hydr-)oxidischer Mo-Spezies gegenüber tri-, tetra- und pentameren Aggregaten begünstigt, so daß durch die vermehrte Anzahl diffundierender Teilchen eine günstige Entropiezunahme des Systems erreicht wird.

4.3.3 ABHÄNGIGKEIT DER MO-AUSBEUTEN VON DER SUBLIMATIONSTEMPERATUR, -ZEIT, TRÄGERGASATMOSPHERE UND DER MO-BELADUNG IM SnO_2 -SYSTEM

Die im Al_2O_3 -System erzielten Ergebnisse erwiesen sich für den praktischen Einsatz aufgrund der erwähnten Nachteile einer hohen Mo-Beladung und der relativ langsamen Desorptionskinetik als nicht empfehlenswert. Bessere Matrixeigenschaften dürfte das nur begrenzt poröse SnO_2 bieten.

Die folgenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen verdeutlichen dies. Während die Al_2O_3 -Körner gut erkennbar Furchen und Unebenheiten an der Oberfläche zeigen, die auf eine hohe Porosität hinweisen, wirkt die SnO_2 -Oberfläche relativ glatt.

Ein gewisser Porenanteil allerdings muß vorhanden sein, sonst ließe sich die ermittelte spezifische Oberfläche von $8,5 \text{ m}^2/\text{g}$ nicht erklären; die Porengröße dürfte aber im Schnitt sehr viel kleiner sein als beim Al_2O_3 , so daß die Sorption der großen Mo-Aggregate vermehrt an den leichter zu erreichenden "aktiven Zentren" der äußeren Oberfläche erfolgt.

Bei der thermischen Desorption muß dann nur ein Teil der fixierten Mo-Spezies aus den Poren herausdiffundieren, während die Hauptmenge relativ ungehindert an der äußeren Oberfläche in

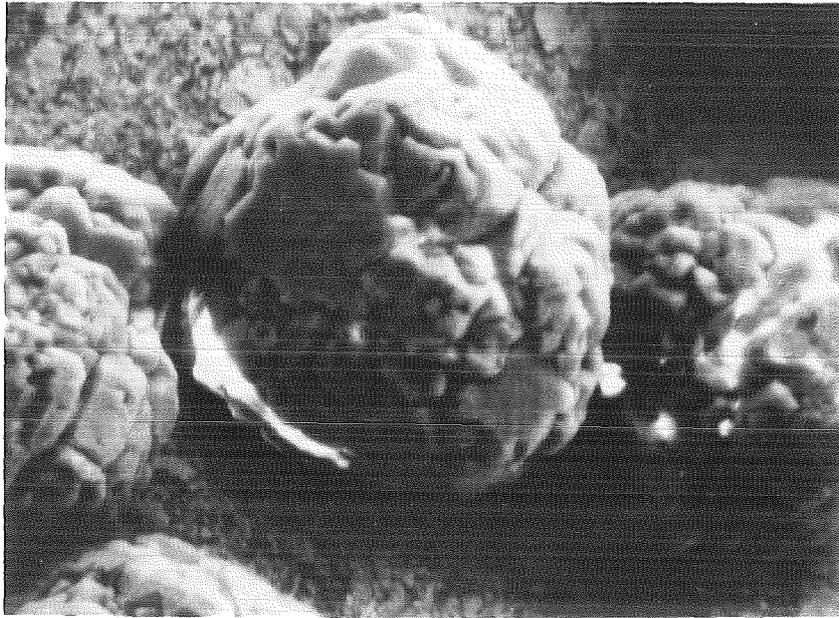


Abb.36a: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Al₂O₃-Austauscherpartikeln, 300-fache Vergrößerung;

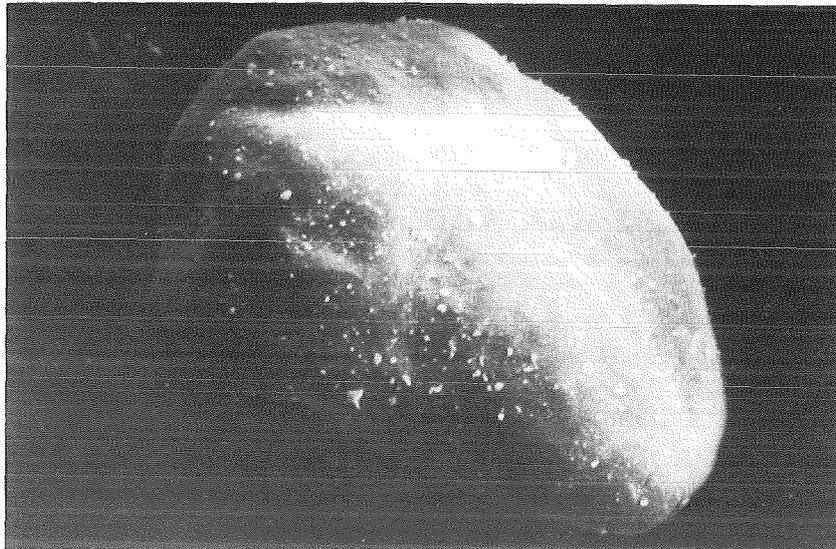


Abb.36b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines SnO₂-Austauscherpartikels, 300-fache Vergrößerung;

die Gasphase übergehen kann, so daß höhere Freisetzungsausbeuten pro Zeiteinheit denkbar sind.

Abbildung 37 zeigt die beim SnO_2 -System erzielten prozentuellen Mo-Ausbeuten F in Abhängigkeit von der Sublimationstemperatur in Stickstoffatmosphäre mit und ohne Wasserdampf:

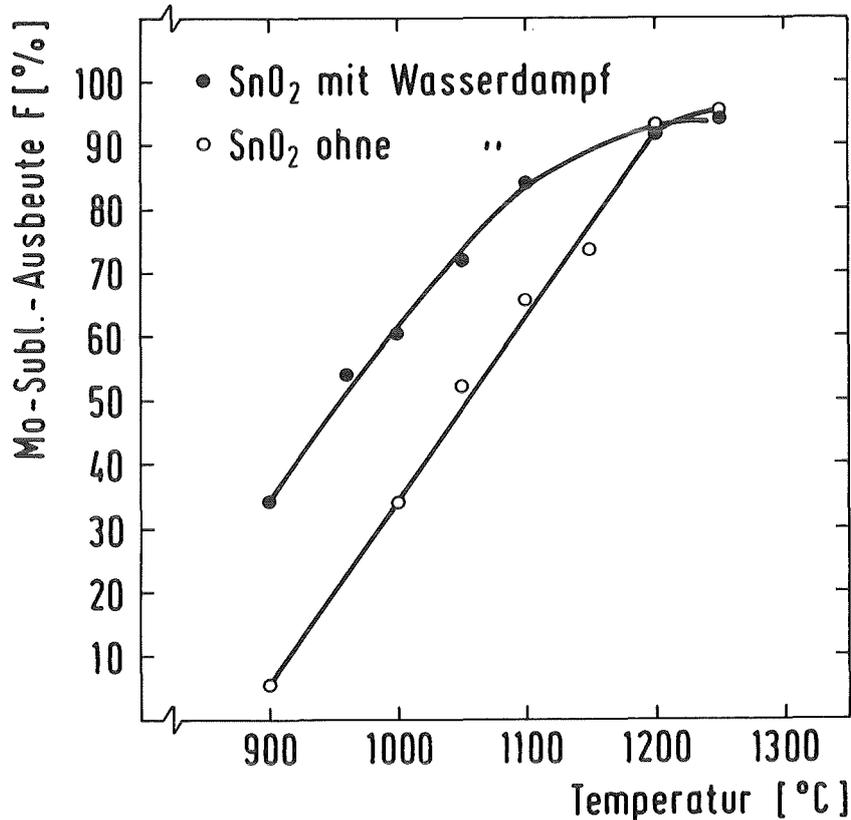


Abb.37: Prozentuelle Mo-Ausbeuten aus beladenem SnO_2 -Austauscher als Funktion der Subl.-Temperatur; Subl.-Zeit: 60 Min.; Beladung: 4,7 mg Mo/g SnO_2 ; N_2 -Trägergas: 33,3 l/h mit und ohne Wasserdampf (32 g H_2O /h)

Erwartungsgemäß werden bei dieser Matrix bereits unterhalb 1000°C spürbare Mo-Anteile verflüchtigt. Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß bis zu einer Temperatur von ca. 1100°C in beiden Fällen ein linearer Anstieg der Verflüchtigungsausbeuten erfolgt. Bis zu dieser Temperatur verlaufen die Desorptionskurven nahezu parallel, wobei eine deutliche Überlegenheit des wasserdampfhaltigen Systems zu beobachten ist.

Bei einer weiteren Temperatursteigerung knickt die in Gegenwart von Wasserdampf erhaltene Ausbeutekurve stark ab und nähert sich asymptotisch einem Wert von ca. 94%.

Im trockenen N_2 -Gasstrom bleibt der lineare Verlauf bis ca. $1200^\circ C$ erhalten und flacht dann bei weiterer Temperaturerhöhung ebenfalls ab.

Die ab ca. $1100^\circ C$ eintretende, unerwartet geringe Zunahme der aus SnO_2 freigesetzten Mo-Anteile in N_2/H_2O -Atmosphäre ist auf eine chemische Hemmung zurückzuführen, die im folgenden noch näher diskutiert wird.

In Abb. 38 sind die unter N_2/H_2O -Bedingungen ermittelten Mo-Ausbeute-Zeit-Kurven aus SnO_2 bei Temperaturen von 960° , 1050° und $1250^\circ C$ aufgetragen:

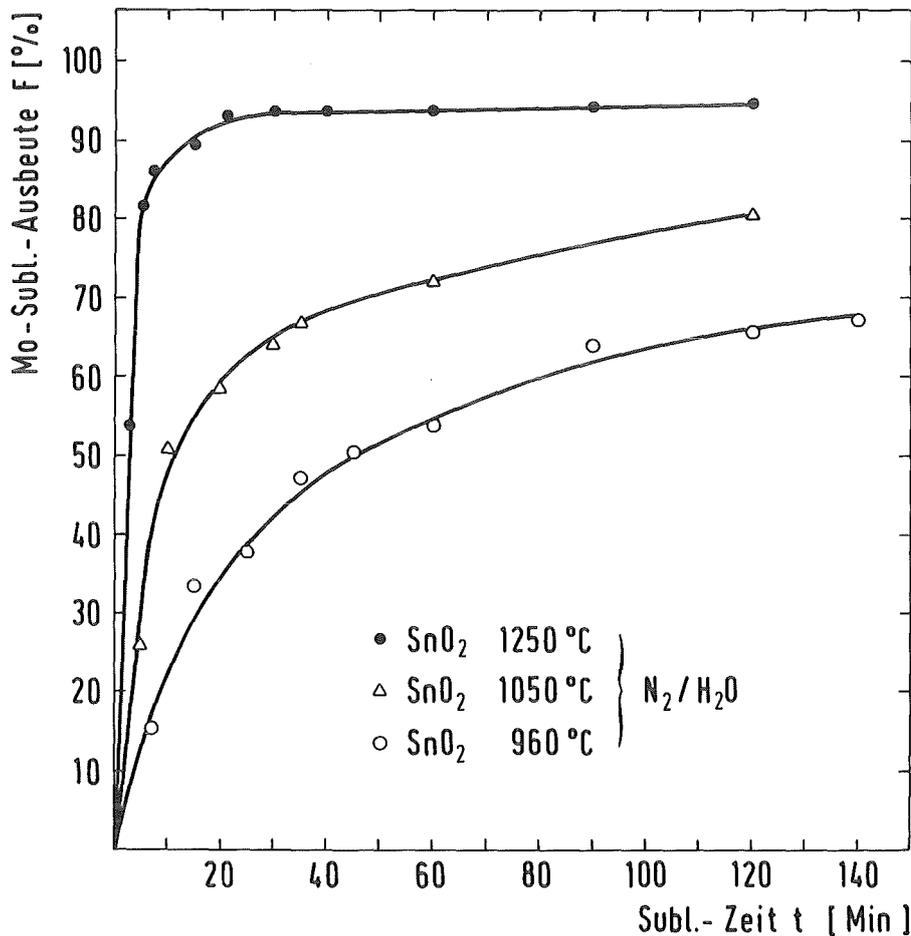


Abb.38: Mo-Freisetzung aus beladenem SnO_2 -Austauscher als Funktion der Sublimationszeit bei verschiedenen Sublimationstemperaturen; N_2/H_2O -Trägergas: 33,3 l/h mit 32 g H_2O/h ; Mo-Beladung: 4,7 mg/ g SnO_2 ;

Nach einem äußerst schnellen Anstieg der Mo-Ausbeuten bei kurzen Sublimationszeiten erfolgt ein drastisches Abflachen der Kurven, das mit zunehmender Temperatur immer ausgeprägter zu erkennen ist und besonders bei der 1250°C-Kurve auffällt. So steigen die Ausbeuten bei dieser Temperatur innerhalb von 10 Minuten auf Werte um 90%, bleiben dann jedoch nach ca. 20 Minuten nahezu konstant auf einem Wert von knapp 94% stehen.

Die erhaltenen Daten lassen sich weder mit der beim Al_2O_3 -System auftretenden diffusionskontrollierten Freisetzung noch mit einer ähnlichen, relativ einfach zu beschreibenden Gesetzmäßigkeit in Einklang bringen.

Dies ist mit ziemlicher Sicherheit darin begründet, daß unter $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Bedingungen verschiedene Einflußfaktoren bei der Molybdän(VI)-oxid-Desorption aus SnO_2 ineinandergreifen.

Die Mo-Sublimation wird einerseits durch die Verflüchtigungsgeschwindigkeit der an der äußeren Oberfläche sorbierten Mo-Spezies bestimmt, andererseits durch die diffusionskontrollierte Freisetzung der geringeren Mo-Anteile, die in den Poren fixiert sind.

Als dritter Faktor kommt die bereits erwähnte chemische Hemmung hinzu, die beim Al_2O_3 -System aufgrund seiner Stabilität nicht auftritt. Die bei den höheren Sublimationstemperaturen erfolgende Dissoziation der SnO_2 -Matrix in SnO und O_2 (vgl. Kap. 2.5) kann durch die verwendete $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre nicht verhindert werden.

Durch die stets in geringen Mengen vorhandenen SnO -Anteile kann eine teilweise Reduktion der Molybdän(VI)-oxide zu nichtflüchtigen niederen Oxiden erfolgen, die nur eine unvollständige Freisetzung erlauben, wie sie in der 1250°C-Kurve beobachtet wurde.

Ein Anhaltspunkt hierfür sind die nach längeren Sublimationszeiten bei dieser Temperatur und unter $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre beobachteten SnO_2 -Sublimatabscheidungen, die röntgendiffraktometrisch

nachgewiesen werden konnten. SnO_2 , das bei dieser Temperatur nur als SnO verflüchtigt werden kann, entsteht beim Zerfall des instabilen SnO bei Abscheidungstemperaturen von 300°C - 500°C im Oberteil der Quarzglasapparatur nach folgender Disproportionierung:



Weiterhin verfärbten sich die SnO_2 -Partikel im Rückstand während der Sublimationen von ursprünglich weiß mit blaßgelbem Schimmer, nach hellgrau, was auf die Anwesenheit geringer Spuren Sn schließen läßt, aber röntgendiffraktometrisch aufgrund der geringen Mengen nicht eindeutig nachzuweisen war.

In dem Bestreben, schnelle und nahezu quantitative Mo-Sublimationsausbeuten zu erreichen, müßte, basierend auf den beschriebenen chemischen Abläufen im obigen System, die Anwendung einer oxidierenden Atmosphäre eine Verbesserung erbringen.

Hier wird die Bildung von SnO durch die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts auf die Seite des SnO_2 unterbunden. Die folgende Abbildung 39, in der die bei 1250°C verflüchtigten Mo-Anteile in Abhängigkeit von der Trägergasatmosphäre dargestellt sind, bestätigt die angeführte Erklärung.

Wird ein Sauerstoff-Wasserdampf-Gasgemisch benutzt, lassen sich innerhalb 30 Minuten nahezu vollständige Mo-Verflüchtigungsausbeuten erzielen. Da hierbei auch keine Mitsublimation der SnO_2 -Matrix auftritt, die das Mo-Produkt chemisch verunreinigen würde, können diese Bedingungen als optimal für einen praktischen Einsatz bezeichnet werden.

Weiterhin ist aus der Abbildung zu entnehmen, daß die quantitativen Mo-Ausbeuten beim SnO_2 zwar erst durch den Einsatz von Sauerstoff möglich, aber nur durch die Zudosierung von H_2O -Dampf innerhalb 30 Minuten erreichbar sind. Auch bei den in N_2 bzw. $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre durchgeführten Sublimationen zeigt sich der positive H_2O -Einfluß bis zu Sublimationszeiten von 50 Minuten.

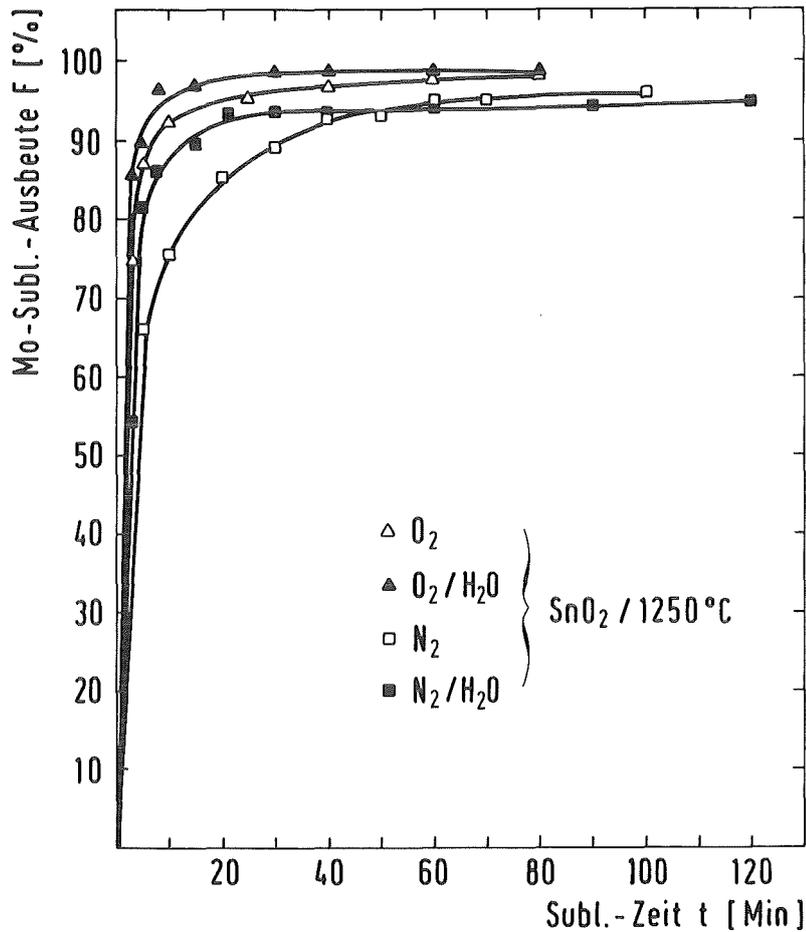


Abb.39: Mo-Freisetzung aus beladenem SnO₂-Austauscher als Funktion der Sublimationszeit bei verschiedenen Trägergasatmosphären; Subl.-Temperatur: 1250°C; Mo-Beladung : 4,7 mg/g SnO₂; jeweiliger Gasdurchsatz: 33,3 l/h;

Die in der vorhergehenden Abbildung 38 bereits beschriebene Kurve unter N₂/H₂O-Bedingungen steigt gegenüber der unter reiner N₂-Atmosphäre ermittelten zunächst steiler an, jedoch ab einer Sublimationszeit von 50 Minuten kann durch die oben erwähnte chemische Hemmung kein Vorteil gegenüber den unter trockenem N₂-Inertgas erhaltenen Ausbeutewerten erzielt werden, und beide Kurven bleiben nahezu konstant bei Werten um 94%.

Aus den bisher dargelegten Ergebnissen läßt sich eine deutliche Überlegenheit des SnO₂-Systems hinsichtlich des thermischen Mo-Desorptionsverhaltens gegenüber dem Al₂O₃ feststellen. So werden bei einer Temperatur von 1250°C im sauerstoffhaltigen System sowohl in trockener als auch wasserhaltiger Atmosphäre wesentlich höhere Verflüchtigungsausbeuten pro Zeiteinheit erzielt, wie aus

einem Vergleich der in Abbildung 27 (Kap.4.3.1) und Abbildung 39 wiedergegebenen Mo-Ausbeutewerte der beiden Oxide hervorgeht.

Eine weitere wichtige Randbedingung bei der Auswahl optimaler Sublimationsparameter ist die Kenntnis der in Abhängigkeit vom Mo-Beladungsgrad erzielbaren Verflüchtigungsausbeuten aus der Oxidmatrix. Um einen möglichst anschaulichen Vergleich zwischen SnO_2 und Al_2O_3 zu erhalten, wurden Versuchsbedingungen ausgewählt, bei denen unter denselben experimentellen Voraussetzungen die gleiche Sublimationsausbeute vorlag.

Die in Abbildung 28 und Abbildung 38 aufgetragenen Mo-Ausbeute-Zeit-Kurven bei 1250°C in einer $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre schneiden sich nach einer Sublimationszeit von 40 Minuten. Bei diesen Versuchen lag die jeweilige Austauscherbeladung bei $4,7 \text{ mg Mo/g}$ Austauscher.

In der nächsten Abbildung sind die aus beiden Oxiden bei verschiedenen Mo-Beladungen erhaltenen Sublimationsausbeuten einander gegenübergestellt:

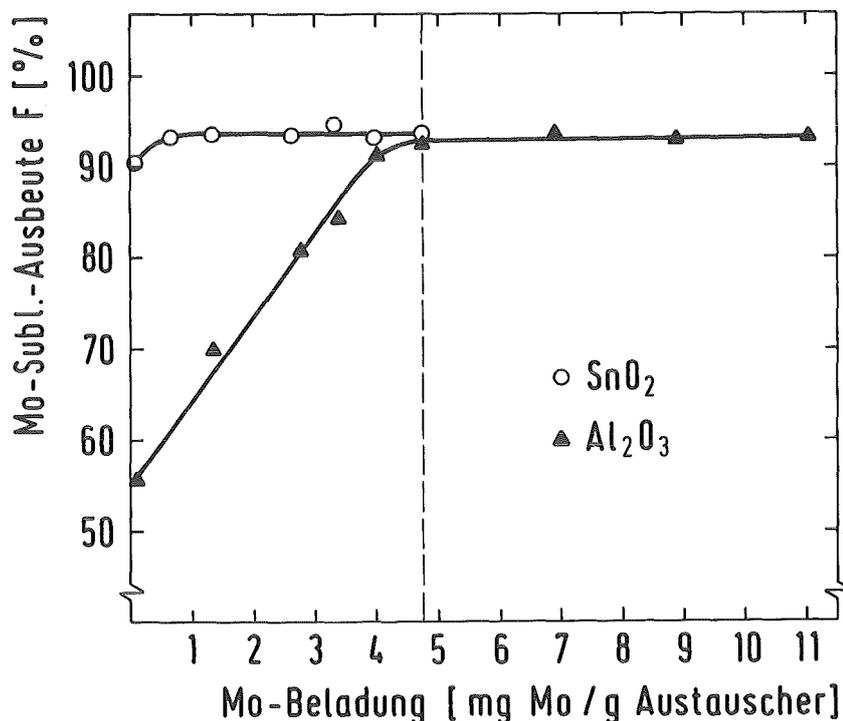


Abb.40: Prozentuelle Mo-Ausbeuten aus Al_2O_3 - bzw. SnO_2 -Austauscher in Abhängigkeit von der Mo-Beladung der Matrix; Subl.-Temperatur: 1250°C ; Subl.-Zeit: 40 Min.; $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Trägergas: $33,3 \text{ l/h}$ mit $32 \text{ g H}_2\text{O/h}$

Während die freigesetzten Mo-Anteile im Al_2O_3 -System - wie schon erwähnt - ab Beladungen < 4 mg/g Austauscher drastisch abfallen, bleiben sie beim SnO_2 bis zu einem Wert von 0,6 mg Mo/g SnO_2 konstant und erleiden selbst bis 0,05 mg Mo/g SnO_2 nur einen Rückgang um ca. 3%.

Höhere Beladungen als die Durchbruchskapazität von 4,7 mg Mo/g Austauscher (gestrichelte Linie Abb.40) sind beim SnO_2 nicht sinnvoll (vgl. Kap. 4.1.1), da ab diesem Wert keine quantitative Mo-Rückhaltung mehr möglich ist.

Die bei SnO_2 erhaltenen Ausbeute-Zeit-Kurven sind auch für wesentlich kleinere Beladungen gültig; Stichproben unter O_2 - bzw. $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bestätigten dies ebenfalls. Beim Al_2O_3 -System ist dies nicht der Fall.

Die weitgehende Unabhängigkeit von der Beladung der SnO_2 -Austauschermatrix bedeutet aber, daß bei der praktischen Anwendung keinerlei Mo-Trägerzusatz nötig ist, so daß eine schnelle Sorptions- bzw. Desorptionskinetik mit hohen spezifischen Aktivitäten des Produkts vereinbar wird.

4.4 BEGLEITENDE FREISETZUNG DER AN SnO_2 ZURÜCKGEHALTENEN SPALTPRODUKTSPEZIES

4.4.1 THERMISCHE DESORPTIONSAUSBEUTEN DER MITFIXIERTEN SPALT-PRODUKTE BEI DER OPTIMALEN PROZESSTEMPERATUR IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TRÄGERGASATMOSPHERE

Die Mo-Rückhalte- und Desorptionsexperimente ergaben, daß SnO_2 aufgrund seiner von Aciditätsschwankungen unabhängigen Rückhaltekapazität und der auch bei niederen Oxidbeladungen schnellen und quantitativen Mo-Freisetzung dem Al_2O_3 hinsichtlich der Einsetzbarkeit in der Mo-99-Separation vorzuziehen ist.

Die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Untersuchungen zum Verteilungsverhalten relevanter Spaltprodukte zeigten jedoch, daß die Elemente Sn, Te, Ru und Zr ebenfalls an SnO_2 mitfixiert werden, wenn sie neben Molybdän in Lösung vorhanden sind.

Von besonderem Interesse war nun, inwiefern auch diese in wesentlich geringerem Ausmaß aufgenommenen Spaltprodukte bei der Aufheizung der SnO_2 -Proben auf die erforderlichen Mo-Sublimationstemperaturen mitverflüchtigt werden. Hierbei stellt sich heraus, daß wiederum die Trägergaszusammensetzung einen starken Einfluß auf die freigesetzten Anteile hat.

In Abb. 41 ist zunächst der zeitliche Verlauf der Spaltproduktverflüchtigung aus beladenen SnO_2 -Matrizes bei 1250°C und $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre den unter gleichen experimentellen Bedingungen erhaltenen Mo-Sublimationsausbeuten gegenübergestellt:

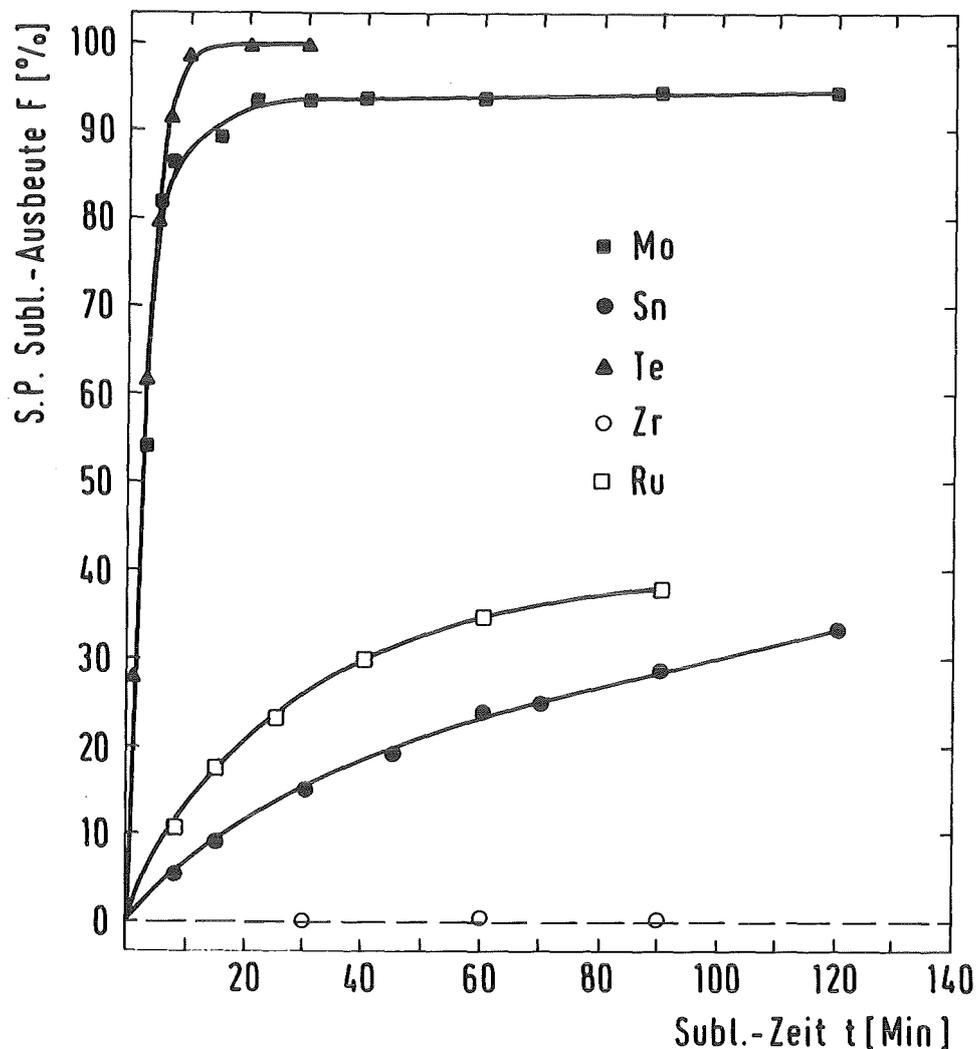


Abb.41: Prozentuelle Verflüchtigungsausbeuten von Mo,Ru,Sn,Te und Zr aus beladenem SnO_2 -Austauscher als Funktion der Sublimationszeit; Subl.-Temperatur: 1250°C ; Beladung: $8,4 \times 10^{-6} \text{ mol Sn, Te, Zr / g SnO}_2$, $5 \times 10^{-8} \text{ mol Ru / g SnO}_2$; $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Trägergas: 33,3 l/h mit 32 g $\text{H}_2\text{O/h}$;

Überraschend ist die äußerst schnelle und innerhalb 10 Minuten quantitative Werte erreichende Tellurfreisetzung, die selbst die erreichten Molybdänwerte übersteigt.

Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, denn vergleicht man die Flüchtigkeit der in Gegenwart von H₂O-Dampf zu erwartenden MoO₂(OH)₂- bzw. TeO(OH)₂-Spezies (siehe auch Kap. 2.4 und 2.5), so sollte laut Literatur /60/ die Molybdänverbindung den höheren Dampfdruck besitzen.

Die grauschwarze Färbung des im Oberteil der Sublimationsapparatur niedergeschlagenen Kondensats wies jedoch darauf hin, daß elementares Tellur verflüchtigt wurde und nicht Tellurdioxid, das nach dem Zerfall des TeO(OH)₂ entstehen würde.

Eine beim Aufnehmen des Kondensats in heißer konzentrierter H₂SO₄ erhaltene purpurrote Färbung der Lösung durch Te₄²⁺ bestätigte das Vorhandensein von metallischem Tellur /103/.

Dies würde auch im Einklang mit dem im Vergleich zu Molybdän höheren Sublimationsausbeutewerten stehen, da Te-Metall wesentlich flüchtiger ist als TeO₂ bzw. TeO(OH)₂.

In Gegenwart der inerten N₂/H₂O-Atmosphäre werden im SnO₂-Adsorber durch die schon beschriebene partielle Zersetzung der Matrix reduzierende Bedingungen geschaffen. Sie führt einerseits zu einer Verminderung der Mo-Ausbeuten und andererseits zu einer schnelleren Tellurfreisetzung aufgrund der zumindest teilweisen Reduktion zum Te-Metall.

Auch bei den sorbierten Elementen Ru und Sn wurde eine merkliche Verflüchtigung beobachtet. Beim Zinn ist der Grund hierfür die schon erwähnte Zersetzung des während des Aufheizens gebildeten SnO₂ in flüchtiges SnO und Sauerstoff.

Die freigesetzten Rutheniumoxidspezies können laut Literatur nur RuO₄ (g) und RuO₃ (g) sein (vgl. Kap. 2.5), da das einzige in der festen Phase stabile Oxid RuO₂ bei 1250°C nicht flüchtig ist. Die Bildung der Ru(VI)- bzw. Ru(VIII)-oxidverbindung RuO₂ unter diesen experimentellen Bedingungen ist nur schwierig zu erklären.

Der hierfür nötige Sauerstoff dürfte jedoch aus der Oxidmatrix stammen.

Beim Zirkonium läßt sich, wie zu erwarten, nach 30-, 60- und 90-minütiger Sublimationszeit keinerlei Freisetzung feststellen, da das aus den fixierten Zr-Spezies entstandene ZrO_2 bei $1250^\circ C$ äußerst stabil und nicht flüchtig ist. Geht man auf die für eine optimale Mo-Sublimation erforderliche O_2/H_2O -Trägergasatmosphäre über, so ergeben sich teilweise drastische Veränderungen in den Verflüchtigungsausbeuten. Durch den hohen O_2 -Partialdruck wird, wie in Abb. 42 gezeigt, die SnO_2 -Zersetzung und somit die Verflüchtigung völlig zurückgedrängt, und wie beim Zirkonium bleibt die Gesamtmenge an Zinn in der Oxidmatrix fixiert.

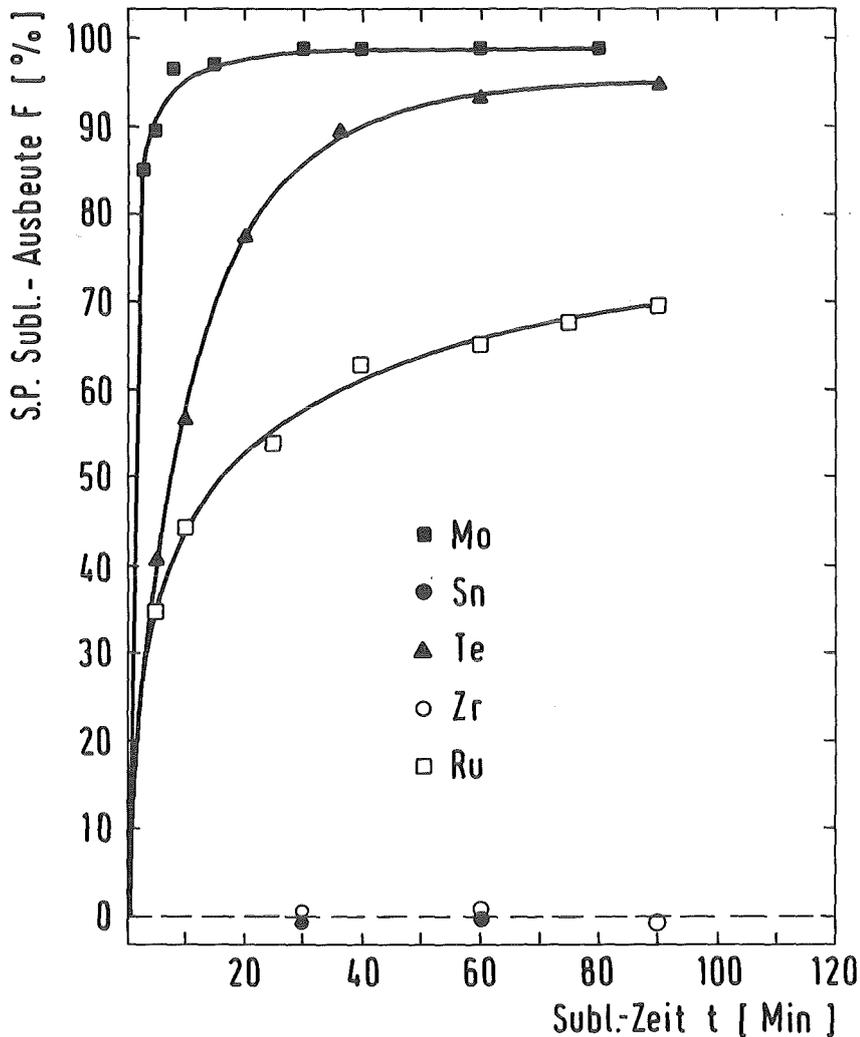


Abb.42: Prozentuelle Verflüchtigungsausbeuten von Mo,Ru,Sn,Te und Zr aus beladenem SnO_2 -Austauscher als Funktion der Sublimationszeit; O_2/H_2O -Atmosphäre: 33,3 l/h mit 32g H_2O/h ; sonstige Parameter wie in Abb.41;

Beim Vergleich der ermittelten Mo- und Te-Ausbeuten ergibt sich das erwartete Bild der etwas höheren Flüchtigkeit von $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ gegenüber $\text{TeO}(\text{OH})_2$.

Unter diesen oxidierenden Bedingungen wird weißes Telluroxid als Kondensat erhalten; Te-Metall konnte im Sublimat nicht nachgewiesen werden.

Die Ru-Ausbeuten werden bei O_2 -Anwesenheit durchschnittlich um den Faktor 2 erhöht, da nun eine verstärkte Oxidation des RuO_2 vor allem zu $\text{RuO}_3(\text{g})$ erfolgt.

Eine einfache mathematische Beschreibung der aufgeführten Ausbeute-Zeit-Kurven von Ru, Sn und Te ist wie schon zuvor beim Molybdän aufgrund des Zusammenwirkens von diffusionsbedingten Hemmungen und chemischen Einflüssen sowohl der Oxidmatrix als auch der Trägergasatmosphäre nicht möglich.

4.4.2 MÖGLICHKEITEN DER Mo-DEKONTAMINATION DURCH KOMBINATION DER CHROMATOGRAPHISCHEN SORPTION MIT DER THERMISCHEN DESORPTION IM SnO_2 -SYSTEM

Aufgrund der ermittelten Sorptions- und Desorptionskurven des Molybdäns und der relevanten Spaltprodukte Ru, Sn, Te und Zr im SnO_2 -System lassen sich Dekontaminationsfaktoren für diese vier Elemente angeben (vgl. Kap. 2.1).

Abbildung 43 zeigt die bei den aufeinanderfolgenden Prozeßschritten der Sorption und thermischen Desorption erhaltenen Dekontaminationsfaktoren sowie den Gesamt-DF, der sich aus deren Multiplikation ergibt.

Bei der Berechnung der Dekontaminationsfaktoren aufgrund unterschiedlich schneller Sorptionskinetik wurden die bei vollständiger Mo-Fixierung nach 45minütiger Kontaktzeit erhaltenen Rückhaltewerte der erwähnten vier Elemente aus Abb. 25 (Kap.4.2.2) zu Grunde gelegt.

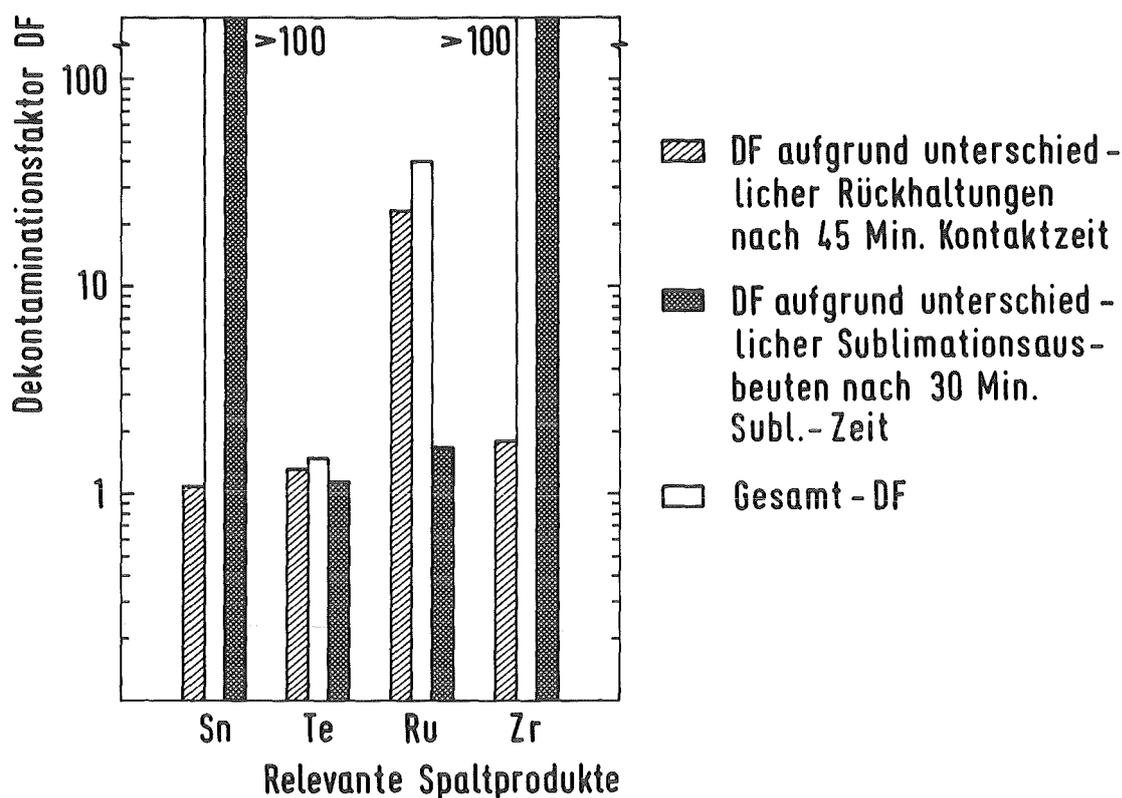


Abb.43: Dekontaminationsfaktoren der Spaltprodukte Ru,Sn,Te und Zr (bezogen auf Mo) bei der Sorption bzw. thermischen Desorption im SnO₂-System; experimentelle Parameter siehe Abb. 25 bzw. Abb.42;

In derselben Weise wurden die Dekontaminationsfaktoren infolge unterschiedlicher Verflüchtigungsausbeuten bei 1250°C unter O₂/H₂O-Atmosphäre nach 30minütiger Kontaktzeit und quantitativer Mo-Freisetzung aus den Daten von Abbildung 42 (Kap. 4.4.1) berechnet. In der linken Spalte sind die aufgrund unterschiedlicher Aufnahmegeschwindigkeit erreichbaren, auf Molybdän bezogenen Dekontaminationsfaktoren der Spaltprodukte Sn, Te, Ru und Zr dargestellt.

Während bei Zirkonium mit DF = 1,8 und vor allem bei Zinn und Tellur mit Werten von 1,01 bzw. 1,3 bei der Sorption kaum eine wirksame Dekontamination erzielt werden kann, zeigt sich, daß im Falle des Rutheniums mit einem relativ günstigen Dekontaminationsfaktor von 23,8 eine ca. 96%ige Abreicherung möglich ist.

In der rechten Spalte sind die jeweils durch unterschiedliche Flüchtigkeit erzielbaren Dekontaminationsfaktoren bei der thermischen Desorption dargestellt.

Hierbei läßt sich Tellur aufgrund seiner dem Molybdän nahekommenden Verflüchtigungsausbeuten mit einem DF von 1,15 ebenfalls nur geringfügig abreichern; auch für Ru ergibt sich lediglich ein Wert von 1,7. Hoch sind dagegen die Dekontaminationsfaktoren für Sn und Zr die mit Werten $\gg 100$ quantitativ abgereichert werden können.

Eine genaue Angabe der DF-Werte ist hier wegen der praktisch bei 0% liegenden Sublimationsausbeuten nicht möglich.

Die Gesamtdekontaminationsfaktoren in der mittleren Spalte zeigen, daß sich nur bei Tellur mit $DF = 1,5$ eine unbefriedigende Abreicherung von ca. 33% ergibt.

Ruthenium ($DF = 40$) und die ebenfalls mitfixierten Elemente Sn und Te ($DF \gg 100$) können durch die kombinierten Prozeßschritte wirksam vom Mo-99-Endprodukt abgetrennt werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Elemente Ce, J, Ru, Sn und Zr, die im Mo-99-Separationsprozeß normalerweise aufgrund der vorangehenden chromatographischen Trennschritte schon weitestgehend abgetrennt sind (vgl. Kap. 1.1), auch bei einer eventuellen - z.B. durch Prozeßstörungen hervorgerufenen "Verschmierung" - bis hin zum Mo-Sublimationsschritt durch das beschriebene Verfahren wirksam vom Mo-99-Endprodukt separiert werden können.

5.0 SCHLUSSBETRACHTUNG

Ziel der Arbeit war es, ein Austauschsystem zu ermitteln, das günstige Molybdänsorptions- mit optimalen -desorptionseigenschaften verbindet. Diese beiden Prozeßschritte stellten folgende Anforderungen an die auszuwählende Adsorbermatrix:

Mo-Sorption: - gute und von Aciditätsschwankungen der Aufgabelösung unabhängige Rückhaltekapazität;
- schnelle und quantitative Aufnahme der Mo-Spezies;
- hohe Mo-Selektivität, d.h. möglichst geringe Mitsorption eventuell vorhandener unerwünschter Spaltprodukte;
- ausreichende Abriebfestigkeit der Austauscherpartikel, verbunden mit leichter Filtrier- bzw. Sedimentierbarkeit;

Mo-Desorption: - schnelle und vollständige Molybdän(VI)-oxid-freisetzung aus dem Austauscher bei relativ niedrigen Sublimationstemperaturen;
- thermische Stabilität des Adsorbers zur Vermeidung einer Mitverflüchtigung und Verunreinigung des Mo-99-Sublimates;
- keine Neigung zur Bildung schwer zersetzlicher Verbindungen mit den fixierten Mo-Spezies, die eine quantitative Verflüchtigung erschweren könnten;

Ausgehend von diesen Rahmenbedingungen schien die Gruppe der anorganischen Metalloxaustauscher am geeignetsten, das wichtige Kriterium einer hohen thermischen Stabilität zu erfüllen. Aus der größeren Anzahl bekannter oxidischer Ionenaustauscher konnten nur solche eingesetzt werden, die keine oder lediglich eine äußerst geringe Löslichkeit in den HNO_3 -haltigen Medien der Mo-Aufgabelösungen zeigen, d.h. vornehmlich Oxide

hoher bis mittlerer Acidität. Aufgrund dieser Überlegungen wurden einerseits die stark aciden Oxide Sb_2O_5 und MnO_2 sowie SnO_2 und Al_2O_3 , die vermehrt amphoterer Verhalten aufweisen, für die grundlegenden Molybdänsorptionsuntersuchungen ausgewählt. Die Verbindungen Sb_2O_5 und MnO_2 sind in der Literatur ausschließlich als Kationenaustauscher, SnO_2 bzw. Al_2O_3 hingegen gleichermaßen als Kationen- und Anionenaustauscher beschrieben. Ein Vergleich der Rückhalteeigenschaften dieser Adsorber, deren unterschiedliches Sorptionsverhalten stark von der jeweiligen Oxidacidität beeinflusst wird, bot daher günstige Voraussetzungen, ein optimales System für die Fixierung der in Abhängigkeit von der Säuremolarität anionisch oder kationisch vorliegenden Molybdänspezies zu finden.

Die Bildung unzersetzlicher Mischoxide mit den sorbierten Mo-Spezies bei den zu erwartenden Sublimationstemperaturen $> 1000^\circ\text{C}$ konnte bei allen vier Oxiden anhand von Literaturangaben ausgeschlossen werden.

Die Austauschexperimente in HNO_3 -Medien verschiedener Molarität erbrachten - wie erwartet- deutliche Abweichungen in den Rückhaltekapazitäten der einzelnen Adsorber. In Lösungen mäßiger Salpetersäurekonzentration werden diese im wesentlichen von der spezifischen Oberfläche und Kristallinität der Oxidmatrix beeinflusst, während bei höheren Säuremolaritäten der Einfluß der Oxidacidität vorherrscht. Obwohl MnO_2 und Sb_2O_5 betrachtet man allein die Rückhaltekapazitäten- teilweise Vorzüge gegenüber Al_2O_3 und SnO_2 besitzen, zeigen sie bei anderen Auswahlkriterien erhebliche Nachteile. Aufgrund der unbefriedigend langsamen Mo-Sorptionsgeschwindigkeit des Antimonpentoxids und der hohen Abriebempfindlichkeit und Schwerfiltrierbarkeit des Mangandioxids sind beide für die vorgesehenen Prozeßschritte nicht praktikabel.

Die genannten Nachteile wurden weder beim Al_2O_3 - noch beim SnO_2 -System beobachtet, so daß die nachfolgenden detaillierten Untersuchungen auf diese beiden Adsorber konzentriert werden konnten. Hierzu wurden das Mo-Verteilungsverhalten in Abhängig-

keit vom pH-Wert und der Mo-Konzentration sowie die Rückhalteeigenschaften für die relevanten Spaltprodukte Ce, J, Ru, Sn, Te und Zr experimentell ermittelt.

Während das acidere SnO_2 ab $\text{pH} < 0,5$ erheblich höhere Mo-Verteilungskoeffizienten als Al_2O_3 erreicht, ist dieses ab pH-Werten > 1 durch seine größere Anzahl "aktiver Zentren" überlegen. Die gegenüber SnO_2 deutlich gesteigerten Mo-Verteilungskoeffizienten mit zunehmender Verdünnung der Aufgabelösung sind ebenfalls hierauf zurückzuführen.

Hinsichtlich des Auswahlkriteriums einer möglichst geringen Mitsorption relevanter Spaltprodukte ergab sich, daß eine partielle Rückhaltung eventuell in der Mo-Aufgabelösung vorhandener Ru-, Sn-, Te- und Zr-Spezies an beiden Oxiden nicht verhindert werden kann. Eine eindeutige Überlegenheit des einen oder anderen Systems wurde hier nicht festgestellt; je nach Element und HNO_3 -Molarität zeigt entweder Al_2O_3 oder SnO_2 die niedrigeren Rückhaltewerte.

Nach Abschluß der Austauschexperimente galt es, in den Untersuchungen zur thermischen MoO_3 -Desorption zu ermitteln, welches der beiden Oxide die besseren Voraussetzungen für eine optimale Mo-Freisetzung bietet. Hierzu wurde der Einfluß der Parameter Sublimationstemperatur, -zeit, Trägergasatmosphäre und Mo-Beladung der jeweiligen Adsorbermatrix auf die Molybdän(VI)-oxidverflüchtigungsausbeuten untersucht. Aus den experimentellen Daten geht hervor, daß die Mo-Freisetzung aus der wesentlich poröseren Al_2O_3 -Matrix, bei der die Mo-Spezies im wesentlichen an der inneren Oberfläche fixiert sind, durch die relativ langsame Diffusion vom Korninneren an die Kornoberfläche bestimmt wird. Die erhaltenen Sublimationsausbeuten lassen sich durch eine von BOYD, ADAMSON und MYERS hergeleitete mathematische Beziehung für die diffusionskontrollierte Freisetzung aus kugelförmigen Partikeln beschreiben. Hierdurch konnten die Diffusionskoeffizienten der im Korn wandernden Molybdänoxidspezies berechnet werden und über deren Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozeß.

In Anwesenheit einer wasserdampfhaltigen Trägergasatmosphäre sind erhebliche Steigerungen der Sublimationsausbeuten pro Zeiteinheit möglich, da hierbei die aus der Literatur bekannte wesentlich flüchtigere $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ -Spezies gebildet wird; bei Einsatz von Sauerstoff als Trägergas kann keine Verbesserung der Ausbeutewerte erzielt werden.

Eine quantitative Mo-Freisetzung wird beim Al_2O_3 -System aufgrund der diffusionsbedingten Verzögerung selbst unter den günstigsten Sublimationsbedingungen von 1250°C und einer $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre erst nach 90 Minuten Sublimationszeit erreicht, einem Zeitraum, der für eine praktische Anwendung im Mo-99-Separationsprozess kaum tolerierbar ist. Hinzu kommt, daß zur Erzielung optimaler Ausbeutewerte eine Mindestbeladung von 4 mg Mo/ g Al_2O_3 erforderlich ist, die nur durch Zugabe von inaktivem Molybdänträger erreichbar ist; hierdurch kommt es aber zu einer unerwünschten Erniedrigung der spezifischen Aktivität des Endproduktes und zu längeren Kontaktzeiten bei der Sorption.

Erheblich bessere Desorptionsbedingungen waren von der weniger porösen SnO_2 -Matrix zu erwarten, da hier die Hauptmenge des Molybdäns auf der äußeren Austauscheroberfläche fixiert wird und somit relativ ungehindert verflüchtigt werden kann. Die unter jeweils vergleichbaren Bedingungen wie beim Al_2O_3 -System durchgeführten Untersuchungen ergaben die erwarteten deutlich höheren Molybdän(VI)-oxidausbeuten pro Zeiteinheit. Ein entscheidender Faktor für eine schnelle und quantitative Mo-Freisetzung ist in diesem System die verwendete Trägergasatmosphäre. Wird eine nicht oxidierende $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre angewandt, so steigen die Mo-Ausbeuten bei 1250°C innerhalb von 20 Minuten auf 94%, bleiben dann jedoch auch nach längeren Sublimationszeiten konstant auf diesem Wert. Der Grund hierfür ist die bei höheren Temperaturen auftretende Dissoziation der SnO_2 -Matrix in SnO und O_2 , wobei das entstehende SnO eine teilweise Reduktion des Molybdän(VI)-oxids zu nichtflüchtigen niederen Oxiden bewirken dürfte, so daß nur eine unvollständige Verflüchtigung möglich ist.

Ein Anhaltspunkt für das Auftreten von SnO während der Sublimationen waren die SnO₂-Abscheidungen im Sublimat, die durch die Disproportionierung des verflüchtigten, metastabilen SnO zu Sn und SnO₂ gebildet wurden und röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden konnten.

Wird dagegen eine O₂/H₂O-Atmosphäre verwendet und damit die Bildung von SnO verhindert, ergeben sich innerhalb von 30 Minuten nahezu vollständige Mo-Sublimationsausbeuten.

Ein weiterer entscheidender Vorteil gegenüber dem Al₂O₃-System ist die Unabhängigkeit der Verflüchtigungsausbeuten von der Mo-Beladung der SnO₂-Matrix, so daß kein Mo-Trägerzusatz nötig ist und somit hohe spezifische Aktivitäten des Endproduktes möglich werden.

Abschließende Experimente zum Verflüchtigungsverhalten der neben Mo hauptsächlich mitfixierten Spaltprodukte zeigten, daß in Gegenwart der für die optimale Mo-Desorption erforderlichen O₂/H₂O-Atmosphäre mit Ausnahme von Te bei den Elementen Ru, Sn und Zr eine wirksame zusätzliche Dekontamination erzielt werden kann.

Zinndioxid erwies sich hinsichtlich der vorgegebenen Auswahlkriterien im Rahmen der untersuchten Metalloxide als das effektivste System für die kombinierten Prozeßschritte von Molybdänadsorption und thermischer -desorption. Durch diese neue Variationsmöglichkeit in der Mo-99-Prozeßführung entfallen zuvor nötige Elutions- und Eindampfschritte, wodurch eine deutliche Reduzierung des zeitlichen Aufwandes von 5 auf ca. 1,5 Stunden und eine Verringerung der anfallenden radioaktiven Abfalllösungen möglich wird.

Das entwickelte Verfahren kann aufgrund der genannten Vorzüge hinsichtlich einfacherer Handhabung, kurzer Prozeßzeiten und erzielbarer quantitativer Mo-Desorptionenausbeuten als ausgereift angesehen werden.

6.0 LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Radioisotope Production and Quality Control, Techn.Rep.Ser., IAEA, Vienna, 128, 659 (1971)
- /2/ Sameh A. Ali und H. J. Ache, 4th Int.Symp.Radiopharm.Chem., Abstracts, KFA Jülich, (1982) S.168
- /3/ R. Münze, O. Hladik, G. Bernhard, W. Boessert und R. Schwarzbach, Int.J.Appl.Radiat.Isot., 35, 749 (1984)
- /4/ W. D. Tucker, M. W. Greene und A. P. Murrenhoff, Atompraxis, 8, 163 (1963)
- /5/ J. J. Pinajian, Int.J.Appl.Radiat.Isot., 17, 664 (1966)
- /6/ S. Meloni, A. Brandone, Int.J.Appl.Radiat.Isot., 19, 164 (1968)
- /7/ Sameh A. Ali, P.-M. Menzler, J. Reinhardt: U.S. Pat. No. 4093697 (1978)
- /8/ Sameh A. Ali, J. Reinhardt, J. Knapp: U.S. Pat. No. 4094953 (1978)
- /9/ Sameh A. Ali, Fuel Reprocessing and Waste Management, Am.Nucl. Soc.Int.Top.Meet., Jackson (Wyoming), 1, 227 (1984)
- /10/ S. Wukovnic, Dissertation Karlsruhe (1984)
- /11/ O. Glemser, R. v. Haeseler, Z.Anorg.Allg.Chem., 316, 168 (1962)
- /12/ F. Helfferich, Ionenaustauscher, Verlag Chemie, Bd. 1 (1959) S.64-87
- /13/ F. Helfferich, Ionenaustauscher, Verlag Chemie, Bd. 1 (1959) S.156
- /14/ K. A. Kraus, H. O. Phillips, T. A. Carlson and J. S. Johnson, Proc.2nd.Int.Conf.Peaceful Uses At.Energy, P/1832, 28, 3 (1958)
- /15/ R. Bock, Methoden der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Bd. 1, Trennungsmethoden (1974) S.1-3
- /16/ T. A. Carlson, K. A. Kraus, J. S. Johnson und H. O. Phillips, Report ORNL 1583, (1955) S.202
- /17/ K. A. Kraus, H. O. Phillips, J.Am.Chem.Soc., 78, 249 (1956)
- /18/ C. B. Amphlett, Inorganic Ionexchangers, Elsevier, Kap. 5 (1964) S.84

- /19/ M. J. Fuller, *Chromatogr.Rev.*, 14, 45 (1971)
- /20/ V. Vesely, V. Pekarek, *Talanta*, 19, 219 (1972)
- /21/ M. Abe, *Bunseki Kagaku (Japan Analyst)*, 23, 1254 (1974)
- /22/ A. K. De, A. K. Sen, *Sep.Sci.Technol.*, 13, 517 (1978)
- /23/ A. Clearfield, *Inorganic Ionexchange Materials*, CRC Press, (1982) Kap. 5 und 6, S.141
- /24/ B. Sansoni, R. Winkler und K. Starke, *Angew.Chem.*, 78, 645 (1965)
- /25/ C. B. Amphlett, L. A. McDonald and M. J. Redman, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 6, 236 (1958)
- /26/ I. A. Korshunov, N. G. Chernorukov and T. V. Prokof'eva *Radiokhimiya*, 18, 5 (1976)
- /27/ C. Konecný, V. Koúrim, *Radiochem.Radioanal.Lett.*, 2, 47 (1969)
- /28/ D. Aldcroft, G. C. Bye, C. A. Hughes, *J.Appl.Chem.*, 19, 167 (1969)
- /29/ R. J. Atkinson, A. M. Posner, J. P. Quirk, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 30, 2371 (1968)
- /30/ J. D. Donaldson, M. J. Fuller, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 30, 1083 (1968)
- /31/ S. Ahrland, I. Grenthe and B. Norén, *Acta Chem.Scand.*, 14, 1059 (1960)
- /32/ M. Abe and T. Ito, *J.Chem.Soc.Jap.*, 86, 1259 (1965)
- /33/ I. Lindqvist, *Acta Chem.Scand.*, 5, 568 (1951)
- /34/ P. Cannon, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 9, 252 (1959)
- /35/ E. Pungor, A. Halasz, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 32, 1187 (1970)
- /36/ K.-H. Tytko and O. Glemser, *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.*, 19, 239 (1976)
- /37/ J. J. Cruywagen, E. F. C. H. Rohwer, *Inorg.Chem.* 14, 3136 (1975)
- /38/ F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Edit., Interscience N.Y., (1982) S.868-872
- /39/ A. K. Babko, B. I. Nabivanets, *Zhur.Neorg.Khim.*, 2, 2085 (1957)
- /40/ J. J. Cruywagen, J. B. B. Heyns, E. F. C. H. Rohwer, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 40, 53 (1978)

- /41/ A. K. Podshivalova, A. S. Chernyak , I. K. Karpov,
Russ.J.Inorg.Chem., 29, 1458 (1984)
- /42/ G. R. Choppin, W. F. Strazik, Inorg.Chem., 4, 1250 (1965)
- /43/ Y. Marcus, M. Givon, J.Phys.Chem., 68, 2230 (1964)
- /44/ A. I. Mikhailichenko, I. E. Kurdin, Soviet.Radiochem.,
11, 348 (1969)
- /45/ E. E. Kriss, Z. A. Sheka, Soviet.Radiochem., 4, 279 (1962)
- /46/ G. Jander, E. Blasius, Lehrbuch der analytischen und
präparativen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 10.Aufl.,
(1976) S.165
- /47/ E. Henrich, R. Hufner, A. Sahm, in Nukleare Entsorgung,
Verlag Chemie, Weinheim Bd.1, (1981) S.85
- /48/ A. A. Siczek, M. J. Steindler, Atom.Energ.Rev., 16,
575 (1978)
- /49/ E. Blasius, J.-P. Glatz und W. Neumann
Radiochim.Acta 29, 159 (1981)
- /50/ J. O. Bailar et al., Comprehensive Inorganic Chemistry,
Pergamon Press, Oxford, (1973) S.1200
- /51/ Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Verlag Chemie,
Weinheim, System-Nr.46 Zinn, Teil B, (1971) S.391
- /52/ V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich, E. M. Nevskaya,
Russ.J.Inorg.Chem., 16, 980 (1971)
- /53/ E. Sh. Ganeling, V. A. Borgoyakov, Russ.J.Inorg.Chem.,
16, 318 (1971)
- /54/ T. Sekine, H. Iwaki, M. Sakairi, F. Shimada, M. Inarida,
Bull.Chem.Soc.Jap., 41, 1 (1968)
- /55/ V. P. Tolstikov, J.Gen.Chem. USSR, 39, 223 (1969)
- /56/ I. E. Starik, A. P. Ratner, I. A. Shul'skii, K. A. Gavrilov,
Zhur.Neorg.Khim., 2, 1175 (1957)
- /57/ A. N. Zelikman, N. N. Gorovits, T. E. Prosenkova,
Russ.J.Inorg.Chem., 1, 26 (1956)
- /58/ E. K. Kazenas, Yu. V. Tsvetkov, Russ.J.Inorg.Chem.,
14, 5 (1969)
- /59/ J. Berkowitz, M. G. Inghram, W. A. Chupka, J.Chem.Phys.,
26, 842 (1957)

- /60/ O. Glemser, H. G. Wendlandt, *Adv.Inorg.Chem.Radiochem.*,
5, 215 (1963)
- /61/ J. Sonnemans, P. Mars, *J.Catalysis*, 31, 209 (1973)
- /62/ J. Bürck, *Diplomarbeit, Karlsruhe* (1983)
- /63/ W. P. Doyle, G. Mc Guire, G. M. Clark, *J.Inorg.Nucl.Chem.*,
28, 1185 (1966)
- /64/ P. Rajaram, B. Viswanathan, G. Aravamudan, V. Srinivasan,
M. V. C. Sastri, *Thermochim. Acta*, 7, 123 (1973)
- /65/ D. Dollimore, K.-H. Tonge in *Reactivity of Solids*,
Elsevier, Amsterdam, (1965) S.497
- /66/ W. P. Doyle, F. Forbes, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 27, 1271 (1965)
- /67/ S. V. Gerei, K. M. Kholyavenko, I. M. Baryshevskaya,
N. A. Chervukhina, V. I. Lazukin, *Metody Issled.Katal.*
Katal.Reakts.Sb., 2, 334 (1965)
- /68/ M. Parmentier, A. Courtois, C. Gleitzer, *Bull.Soc.Chim.Fr.*,
75, 7 (1974)
- /69/ H. Schäfer, A. Tebben, W. Gerhardt, *Z.Anorg.Allg.Chem.*,
321, 41 (1963)
- /70/ A. B. Nikol'skii, A. N. Ryabov, *Russ.J.Inorg.Chem.*,
10, 1 (1965)
- /71/ A. Dietzel, W. Poch, *Radex Rundsch.*, 1, 52 (1960)
- /72/ R. Colin, J. Drowart, G. Verhaegen, *Trans.Faraday Soc.*,
61, 1364 (1965)
- /73/ A. P. Malinauskas, *Report ORNL 4300* (1968) S.19
- /74/ O. Glemser, R. v. Haeseler, A. Müller, *Z.Allg.Anorg.Chem.*,
329, 51 (1964)
- /75/ C. Mikeš, *Laboratory Handbook of Chromatographic Methods*,
D. van Nostrand Company Ltd., London (1966) S.196
- /76/ C. Bigliocca, F. Girardi, J. Pauly, E. Sabbioni, S. Meloni,
A. Provasoli, *Analyt.Chem.*, 39, 1634 (1967)
- /77/ S. Meloni, A. Brandone, *Int.J.Appl.Radiat.Isot.*, 19,
164 (1968)
- /78/ F. Girardi, E. Sabbioni, *J.Radioanalyt.Chem.*, 1, 169 (1968)
- /79/ L. H. Baetsle, D. Huys, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 30, 639 (1968)
- /80/ M. Abe in *Inorganic Ionexchangers and Adsorbents for
Chemical Processing in the Nuclear Fuel Cycle*, IAEA,
Vienna, *Tech.Document*, 337 (1985) S.263

- /81/ F. Helfferich, Ionenaustauscher, Verlag Chemie, Bd.1,
(1959) S.282
- /82/ J. V. Smith (Ed.), X-Ray Powder Data File,
Am.Soc.Testing Mater., Spec.Tech.Publ., 48-N (1964)
- /83/ R. Haul, G. Dümbgen, Chem.-Ing.Techn., 35, 586 (1963)
- /84/ W. Walcher, Praktikum der Physik, Verlag B. G. Teubner
Stuttgart, 3. Auflage, (1974) S.30
- /85/ L. Sachs, Angewandte Statistik, Springer Verlag Berlin,
6. Auflage, (1983) S.298-356
- /86/ L. Maya, Radiochim.Acta, 31, 147 (1982)
- /87/ M. Abe, T. Ito, Bull.Chem.Soc.Jap., 41, 333 (1968)
- /88/ A. Kozawa, J.Elektrochem.Soc., 106, 552 (1959)
- /89/ J. D. Donaldson, M. J. Fuller. J.Inorg.Nucl.Chem.,
32, 1703 (1970)
- /90/ E. Blasius, K. Müller, Radiochim.Acta, 37, 217 (1984)
- /91/ J. P. Gabano, P. Etienne, J. F. Laurent, Electrochim.Acta,
10, 947 (1965)
- /92/ P. J. Anderson, Trans.Faraday Soc., 54, 130 (1958)
- /93/ J. R. Günther, J.Solid State Chem., 5, 354 (1972)
- /94/ Y. Kotera, A. Ueno, Bull.Chem.Soc.Jap., 46, 3431 (1973)
- /95/ H.-K. Hofmeister, R. v. Haeseler, O. Glemser,
Z.Elektrochem., 64, 513 (1960)
- /96/ G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, J.Am.Chem.Soc.,
69, 2836 (1947)
- /97/ R. M. Barrer, Diffusion in and through Solids,
Cambridge Press, (1941) S.29
- /98/ W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic
Press, London, 5th print, (1969) S.45
- /99/ D. Reichenberg, J.Am.Chem.Soc., 75, 589 (1953)
- /100/ T. Allen, Particle Size Measurement, Chapman&Hall,
London, (1968)
- /101/ W. R. A. Vauck, H. A. Müller, Grundoperationen chemischer
Verfahrenstechnik, Verlag T. Steinkopff, Dresden, 2. Auf-
lage (1966), S.199
- /102/ C. Decroly, M. Ghodsi, Mem.Sci.Rev.Met., 63, 109 (1966)
- /103/ J. Barr, R. J. Gillespie, G. P. Pez, P. K. Ummat, O. C. Vaidya,
Inorg.Chem., 10, 362 (1971)

7.0 TABELLENANHANG

Tabelle 5: Eichkurve des Gasdurchflußmessers (Rotameter) und der transportierten H₂O-Menge bei N₂ bzw. O₂-Trägergas

Rotameterskala	Volumenstrom N ₂ [L/h]	Volumenstrom O ₂ [L/h]	transportierte H ₂ O-Menge [g/h]	
			in N ₂	in O ₂
3	9,6	-	-	-
4	15,3	12,9	10,8	-
4,3	-	15,3	-	11,4
5	23,2	20,4	22,0	-
5,4	-	23,2	-	21,6
6	33,2	28,5	31,8	-
6,5	-	33,3	-	32,6
7	-	38,9	-	-

Tabelle 6: Abhängigkeit der Standardabweichung s_{KD} [ml/g] und des relativen Fehlers F_{KD} [%] vom Verteilungskoeffizienten K_D [ml/g] bei einer Variation des Verhältnisses von $\frac{V}{m}$ (statische Austauschexperimente)

V = Volumen der überstehenden Lösung [ml]
 m = Gewicht des Ionenaustauschers [g]

$$F_V = 2\% \quad F_m = 0,5\%$$

$$I_V = 15000 \text{ Imp/10 Min}$$

$$I_{V,O} = 500 \text{ Imp/10 Min}$$

$$I_{n,O} = 10 \text{ Imp/10 Min}$$

$K_D \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$	$\frac{V}{m} = 16 \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$		$\frac{V}{m} = 100 \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$		$\frac{V}{m} = 400 \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$	
	$s_{K_D} \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$	$F_{K_D} [\%]$	$s_{K_D} \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$	$F_{K_D} [\%]$	$s_{K_D} \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$	$F_{K_D} [\%]$
1	0,2	20,4	1,2	118,9	4,7	471
2	0,2	11,1	1,2	60,2	4,7	236
3	0,25	8,0	1,2	40,6	4,7	158
5	0,3	5,7	1,25	25,0	4,8	95,4
7	0,33	4,7	1,3	18,4	4,8	68,6
10	0,4	4,0	1,35	13,4	4,85	48,5
15	0,5	3,6	1,4	9,5	4,9	32,8
20	0,7	3,4	1,5	7,6	5,0	25,0
30	1,0	3,2	1,7	5,8	5,2	17,3
50	1,6	3,2	2,2	4,4	5,5	11,1
100	3,4	3,4	3,5	3,5	6,5	6,5
300	13,4	4,5	10	3,2	11,4	3,8
1000	72,3	7,2	37	3,7	32,0	3,2
5000	870	17,4	327	6,5	198	3,9
10000	2780	27,8	910	9,1	494	4,9
20000	9452	47,3	2657	13,3	1308	6,5
30000	19874	66,2	5091	17,0	2367	7,9
50000	51918	103,8	11877	23,7	5115	10,2
100000	197276	197,3	39573	39,5	15168	15,2

Tabelle 6

Tabelle 7: Abhängigkeit der Standardabweichung s_R bzw. s_F [%] und des relativen Fehlers F_R bzw. F_F [%] von der Rückhaltung R [%] bzw. Sublimationsausbeute F [%]
 $I_{n,0} = 10 \text{ Imp./10 Min}$

R bzw. F [%]	$I_V = 1500$ } Imp./10 Min $I_{V,0} = 50$ }		R bzw. F [%]	$I_V = 15000$ } Imp./10 Min $I_{V,0} = 500$ }	
	s_R bzw. s_F [%]	F_R bzw. F_F [%]		s_R bzw. s_F [%]	F_R bzw. F_F [%]
4	3,61	90,3	1,24	1,16	93,8
5	3,58	71,6	1,72	1,16	67,4
6	3,55	59,2	2,44	1,15	47,2
10	3,44	34,4	3,62	1,14	31,5
20	3,15	15,8	4,76	1,13	23,8
30	2,87	9,6	6,98	1,11	15,9
40	2,57	6,4	11,1	1,07	9,7
50	2,28	4,5	20,0	0,99	4,9
60	1,97	3,3	23,0	0,97	4,2
70	1,65	2,4	33,3	0,87	2,6
80	1,36	1,6	42,8	0,78	1,8
90	0,90	1,0	50,0	0,72	1,4
95	0,69	0,7	71,4	0,5	0,7
99	0,39	0,4	83,3	0,36	0,4
			96,1	0,17	0,17
			99,6	0,06	0,06

Tabelle 8: Mo-Rückhaltungen (in % der aufgegebenen Mo-Menge)
 an den Metalloxidaustauschern Al_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 und
 Sb_2O_5 in Abhängigkeit von der aufgegebenen Mo-Menge
 $c_{\text{Mo}} = 1,77 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$ B= Mo-Aufgabebeladung $\left[\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right]$
 $c_{\text{HNO}_3} = 0,02 \text{ Mol/l}$ R= Rückhaltung [%]
 Kontaktzeit $t = 20 \text{ Std}$ s_R = Standardabweichung von
 R [%]

Al_2O_3			SnO_2			MnO_2			Sb_2O_5		
B	R	s_R	B	R	s_R	B	R	s_R	B	R	s_R
5	99,9	0,15	0,79	99,8	0,3	1,43	99,9	0,03	0,71	99,8	0,07
10	99,1	0,26	1,3	99,9	0,3	2,73	100	0,02	0,87	94,4	0,32
15	98,4	0,34	3,04	99,8	0,4	6,01	99,9	0,03	1,48	89,4	0,45
20	99,9	0,21	4,7	99,6	0,4	10,81	99,8	0,04	3,33	77,5	0,67
30	99,8	0,23	5,2	90,9	0,9	14,78	99,7	0,05	6,15	71,5	0,76
35	96,1	0,49	7,91	71,3	1,8	18,22	99,5	0,07	8,96	68,9	0,8
40	90,8	0,83	10,09	60,4	2,1	22,3	98,4	0,1	10,89	68,1	0,9
45	87,6	0,75	15	46,6	2,7	27,05	95,9	0,2	13,65	53,5	1,0
50	80,5	0,98	21,5	34,8	3,0	33,9	91,0	0,3	17,3	34,8	1,3
60	70,3	1,2				44,2	79,8	0,4	26,7	15,8	1,6

Tabelle 9: Mo-Rückhaltungen (in % der aufgegebenen Mo-Menge)
 an den Metalloxidaustauschern Al_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 und
 Sb_2O_5 in Abhängigkeit von der aufgegebenen Mo-Menge
 $c_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ Mol/l}$
 sonstige Parameter wie in Tabelle 8

Al ₂ O ₃			SnO ₂			MnO ₂			Sb ₂ O ₅		
B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R
0,21	99,8	0,13	0,77	99,5	0,08	1,43	99,9	0,04	0,47	99,3	0,25
0,55	97,6	0,34	1,19	99,0	0,11	2,26	99,9	0,04	1,47	99,5	0,43
0,86	92,4	0,6	2,01	98,7	0,12	3,1	100	0,05	1,91	99,1	0,36
1,17	86,9	0,8	3,16	98,0	0,16	4,3	99,9	0,06	2,19	98,7	0,4
1,7	76,7	1,1	4,4	76,8	0,6	7,5	99,8	0,07	3,8	98,2	0,43
2,7	58,9	1,5	6,0	58,5	0,9	11,0	99,6	0,08	4,4	95,9	0,5
4,1	44,0	1,9	7,2	46,3	1,1	13,2	99,1	0,14	5,4	94,9	0,6
6,6	28,6	2,2	8,7	34,2	1,3	18,1	97,1	0,25	7,8	91,2	0,8
9,0	20,0	2,5	12,1	18,1	1,5	28,2	84,4	0,59	11,4	90,6	0,9
13,1	14,1	2,6	18,4	2,6	1,7	33,8	75,8	0,63	14,5	86,6	1,0
19,5	11,7	1,8							19,7	78,0	1,3
26,6	9,6	1,8							29,1	64,0	1,8
30,4	8,0	1,9									
34,0	8,3	1,9									

Tabelle 9

Tabelle 10: Mo-Rückhaltungen (in % der aufgegebenen Mo-Menge) an den Metalloxidaustauschern Al₂O₃, SnO₂, MnO₂ und Sb₂O₅ in Abhängigkeit von der aufgegebenen Mo-Menge
 $c_{\text{HNO}_3} = 14,4 \text{ Mol/l}$
 sonstige Parameter wie in den Tabellen 8 und 9

Al ₂ O ₃			SnO ₂			MnO ₂			Sb ₂ O ₅		
B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R
0,89	42,4	0,99	1,1	99,8	0,05	0,42	99,9	0,03	0,88	97,6	0,46
1,63	33,4	1,1	1,65	98,7	0,1	2,73	99,9	0,03	1,88	88,6	0,82
2,4	26,3	1,2	2,74	94,0	0,22	3,9	99,6	0,05	2,7	81,1	1,12
3,6	21,2	1,24	3,9	83,5	0,37	6,1	98,9	0,08	3,4	74,3	1,32
4,9	16,5	1,3	5,2	72,9	0,50	8,7	97,7	0,13	4,6	69,5	1,47
7,1	8,3	1,4	6,5	55,0	0,69	10,7	96,8	0,15	6,3	65,8	1,61
10,3	4,2	1,43	8,98	46,5	0,77	13,0	95,8	0,17	7,6	59,0	1,77
13,7	4,9	1,43	10,3	38,4	0,85	17,6	94,4	0,20	10,7	54,8	1,94
15,9	2,0	1,46	12,5	31,8	0,91	21,7	92,5	0,31	13,4	53,2	1,94
20,9	3,5	1,44	15,4	27,5	0,95	27,2	90,8	0,27	16,8	54,2	1,94
26,1	1,4	1,46	18,0	23,8	0,99	33,8	85,8	0,34	21,3	50,2	2,0
									26,9	43,7	2,2

Tabelle 11: Mo-Rückhaltungen (in % der aufgegebenen Mo-Menge) an Sb₂O₅ in Abhängigkeit von der aufgegebenen Mo-Menge nach 3 bzw. 20 Std Kontaktzeit

c_{HNO₃} = 0,02 Mol/l; sonstige Parameter und Werte für t= 20 Std siehe Tabelle 8; hier: t=3 Std

B	0,8	1,1	1,7	2,4	3,4	4,9	6,2	7,7	9,7	11,7	16,8
R	85,5	78,0	66,9	57,1	44,6	36,9	36,6	31,7	28,3	29,9	27,4
s _R	0,58	0,73	0,92	1,1	1,31	1,43	1,43	1,51	1,57	1,54	1,59

Tabelle 12: Röntgeninterferenzen für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (chromatographisches Aluminiumoxid) Gittertyp: kubisches System mit $a_0 = 7,9 \text{ \AA}$ Zuordnung aufgrund der stark verbreiterten Peaks nur relativ ungenau möglich; Lit.: ASTM-Kartei 10-425 /82/

$2\Theta [^\circ]$ (exp.)	d (exp.)	d (lit.)	I/I_0 (exp.)	I/I_0 (lit.)	hkl (lit.)
—	—	4.56	—	40	111
32.0	2.794	2.80	10	20	220
37.3	2.40	2.39	65	80	311
39.4	2.284	2.28	45	50	222
45.8	1.979	1.977	70	100	400
60.8	1.522	1.520	20	30	511
67.0	1.395	1.395	100	100	440
5 weitere intensitätsschwache Linien					

Tabelle 13: Röntgeninterferenzen für $\beta\text{-MnO}_2$ (HMD); Gittertyp: tetragonales System mit $a_0 = 4,399 \text{ \AA}$, $c_0 = 2,874 \text{ \AA}$ Zuordnung nur für intensitätsstärkste Interferenzen möglich; Lit.: ASTM-Kartei 24-735 /82/

$2\Theta [^\circ]$ (exp.)	d (exp.)	d (lit.)	I/I_0 (exp.)	I/I_0 (lit.)	hkl
28.6	3.118	3.110	70	100	110
37.4	2.402	2.407	100	55	101
2 verbreiterte, nicht dem $\beta\text{-MnO}_2$ zuzuordnende Peaks; intensitätsschwache Peaks des $\beta\text{-MnO}_2$ nicht erkennbar		2.199	—	8	200
		2.110	—	16	111
		1.968	—	5	210
56.5	1.627	1.623	35	55	211
21 weitere intensitätsschwache Linien					

Tabelle 14: Röntgeninterferenzen für $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HAP)
 Gittertyp: kubisches System mit $a_0 = 10,38 \text{ \AA}$
 Lit.: ASTM-Kartei 21- 803 /82,87/

2Θ [°] (exp.)	d (exp.)	d (lit.)	I/I_0 (exp.)	I/I_0 (lit.)	hkl (lit.)
14.78	5.988	5.985	100	100	111
28.48	3.131	3.128	55	70	311
29.78	2.997	2.995	70	75	222
34.5	2.597	2.594	15	15	400
37.78	2.379	2.381	7	11	331
—	—	2.119	—	2	422
45.4	1.995	1.998	12	17	511
49.7	1.833	1.835	21	31	440
52.1	1.754	1.754	13	22	531
—	—	1.583	—	11	533
59.04	1.563	1.565	10	24	622
25 weitere intensitätsschwache Linien					

Tabelle 15: Röntgeninterferenzen für SnO₂ (TDO)

Gittertyp: tetragonales System (Cassiterit) mit

$a_0 = 4,738 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,188 \text{ \AA}$

Lit.: ASTM-Kartei 21- 1250 /82/

2 θ [°] (exp.)	d (exp.)	d (lit.)	I/I ₀ (exp.)	I/I ₀ (lit.)	hkl (lit.)
26.59	3.350	3.351	100	100	110
33.96	2.645	2.644	94	80	101
37.92	2.370	2.369	27	25	200
38.96	2.309	2.309	4	6	111
42.62	2.119	2.120	2	2	210
51.76	1.764	1.765	75	65	211
54.78	1.674	1.675	18	18	220
57.96	1.592	1.593	9	8	002
62.00	1.495	1.498	15	14	310
64.78	1.437	1.439	18	18	112
66.0	1.414	1.415	19	16	301
71.5	1.318	1.322	8	8	202
19 weitere intensitätsschwache Linien					

Tabelle 16: Mo-Rückhaltung an Al_2O_3 , SnO_2 und MnO_2 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen fester und flüssiger Phase; $c_{\text{Mo}} = 1,04 \times 10^{-4}$ Mol/l; $c_{\text{HNO}_3} = 0,02$ Mol/l
 Mo-Aufgabebeladung: $B = 1$ mg/g Austauscher
 $t =$ Kontaktzeit [Min] $R =$ Rückhaltung [%]

Al_2O_3			MnO_2			SnO_2		
t	R	s_R	t	R	s_R	t	R	s_R
1,5	53,3	1,97	1	86,2	0,79	1	85,9	0,62
2,5	68,2	1,59	3	97,6	0,34	2,5	93,5	0,39
5	84,0	1,14	5	98,1	0,29	5	94,9	0,37
7,5	94,1	0,88	7,5	99,0	0,21	7,5	95,9	0,33
10	96,7	0,80	10	99,0	0,21	15	95,8	0,33
12,5	97,3	0,8	15	99,2	0,19	27,5	97,6	0,25
15	98,8	0,7	20	99,6	0,15	37,5	97,6	0,27
20	99,1	0,7	30	99,6	0,15	40	98,3	0,24
25	99,6	0,7	40	99,8	0,16			
30	99,4	0,7						
40	99,6	0,7						

Tabelle 17: Einfluß der Mo-Konzentration und Aufgabebeladung auf die Mo-Sorptionsgeschwindigkeit beim SnO_2 -Austauscher

$c_{\text{HNO}_3} = 0,02$ Mol/l $R =$ Rückhaltung [%]
 $t =$ Kontaktzeit [Min] $B =$ Aufgabebeladung
 Daten für $c_{\text{Mo}} = 1,04 \times 10^{-4}$ Mol/l und
 $B = 1$ mg/g SnO_2 siehe Tabelle 16

Tabelle 17

$c_{Mo} = 1,77 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$ $B = 2 \text{ mg Mo/g SnO}_2$			$c_{Mo} = 1,04 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$ $B = 2 \text{ mg Mo/g SnO}_2$		
t	R	s_R	t	R	s_R
2,5	75,5	0,77	2,5	28,4	1,65
5	85,7	0,56	5	48,7	1,3
7,5	94,3	0,34	7,5	67,2	0,98
10	97,6	0,22	10	74,0	0,85
12,5	98,0	0,2	12,5	83,5	0,63
16	97,8	0,23	20	90,2	0,50
20	99,3	0,12	30	93,0	0,40
25	99,3	0,12	37,5	96,7	0,30
30	99,2	0,12	45	97,7	0,24
40	99,3	0,11			

Tabelle 18: Mo-Verteilungskoeffizienten von Al_2O_3 - und SnO_2 -Austauscher als Funktion der Mo-Konzentration jeweiliger pH-Wert ≈ 2 Kontaktzeit $t = 20$ Std
Mo-Aufgabebelastung: $B = 2 \text{ mg Mo/g}$ Austauscher
 $K_D = \text{Verteilungskoeffizient} \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$
 $s_{K_D} = \text{Standardabweichung von } K_D \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$

$c_{Mo} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right]$	Al_2O_3		SnO_2	
	K_D	s_{K_D}	K_D	s_{K_D}
$5,21 \times 10^{-5}$	89411	19664	15700	1530
$1,04 \times 10^{-4}$	52408	11982	12545	1315
$2,08 \times 10^{-4}$	22294	2504	9293	1145
$6,25 \times 10^{-4}$	4915	791	4738	541
$1,04 \times 10^{-3}$	2784	341	3260	470
$2,08 \times 10^{-3}$	2114	228	2226	381

Tabelle 19: Mo-Verteilungskoeffizienten von Al_2O_3 und SnO_2 in Abhängigkeit vom pH-Wert

$c_{\text{Mo}} = 2,2 \times 10^{-3}$ Mol/l Kontaktzeit $t = 20$ Std

Mo-Aufgabeladung B: 3 mg Mo/g Austauscher

Al_2O_3			SnO_2		
pH	K_D	sK_D	pH	K_D	sK_D
-0,84	5,5	0,5	-0,84	95	5,3
-0,48	7,8	0,4	-0,48	147	9,5
0,29	365	20,8	0,27	392	25,3
0,54	949	80	0,62	1255	142
0,8	2552	325	1,26	4015	664
1,35	6284	1481	1,8	5050	920
3,84	8142	1822	2,29	5249	1029
5,6	8054	1793	3,6	4682	744
6,3	5728	1035	4,77	729	61,6
6,43	4900	855	6,1	28,7	1,1
7,2	2345	277	7,2	3,7	0,3
7,6	1030	84	7,45	2,8	0,3
7,75	152	7,4			
8,0	72,5	3			
8,35	17,2	0,9			
8,57	12,1	0,7			
8,92	7,4	0,5			

Tabelle 20: Rückhaltung der Spaltprodukte Ce, J, Ru, Sn, Te und Zr an Al_2O_3 -Austauscher in Abhängigkeit von der aufgegebenen Spaltproduktmenge

$c_{Ce,Zr} = 4,7 \times 10^{-4}$ Mol/l $c_{J,Sn,Te} = 4,6 \times 10^{-5}$ Mol/l

$c_{Ru} = 1,4 \times 10^{-5}$ Mol/l $c_{HNO_3} = 0,02$ Mol/l

Kontaktzeit $t = 20$ Std R = Rückhaltung [%]

B = Spaltproduktaufgabebeladung mg Ce, J, Ru, Sn, Te, Zr/g Al_2O_3

s_R = Standardabweichung von R [%]

Ce			J			Ru			Sn			Te			Zr		
B	R	s_R	B	R	s_R	B	R	s_R	B	R	s_R	B	R	s_R	B	R	s_R
0,2	12,0	0,58	0,05	22,6	2,03	0,005	77,2	1,22	0,03	68,4	1,74	0,08	95,5	1,61	0,16	16,3	1,58
0,5	7,9	0,60	0,08	19,9	2,08	0,011	72,3	1,28	0,04	66,1	1,79	0,39	86,4	1,73	1,01	13,9	1,62
0,7	5,1	0,62	0,14	16,6	2,16	0,024	69,2	1,31	0,12	62,4	1,88	0,53	81,6	1,77	1,97	11,7	1,64
1,1	2,5	0,63	0,25	14,2	2,21	0,04	63,3	1,37	0,28	57,2	2,26	0,78	79,4	1,80	2,6	10,9	1,68
1,8	3,9	0,62	0,54	9,6	2,26	0,08	54,0	1,54	0,37	54,1	2,25	0,95	79,7	1,79	4,0	9,2	1,67
2,5	-0,5	0,64	0,93	9,0	2,27	0,12	42,1	1,68	0,77	48,6	2,21	1,43	74,2	1,87	5,3	6,8	1,70
3,6	2,7	0,64	1,16	10,6	2,28	0,15	35,9	1,77	1,52	38,1	2,74	1,8	72,2	1,89	6,48	4,7	1,73
5,6	1,1	0,64	1,55	6,8	2,31	0,18	29,9	1,86	1,98	33,6	2,80	2,2	71,1	1,92	8,0	2,5	1,76
6,4	-0,4	0,64	2,2	5,3	2,34	0,27	18,2	2,04	2,46	32,8	2,83	2,7	69,8	1,94	10,3	-0,2	1,79
7,1	0,7	0,64	2,99	3,2	2,40	0,35	8,6	2,18	3,66	32,4	2,83	3,2	71,1	1,92			
8,5	-0,4	0,64	3,4	5,6	2,34	0,44	7,8	2,37	4,37	27,7	2,93	3,7	68,5	1,95			
			5,55	5,8	2,33				6,5	26,9	2,81	4,4	65,0	2,01			
			6,6	4,6	2,36							4,8	64,1	2,04			
												5,8	56,6	2,15			

Tabelle 21: Rückhaltung der Spaltprodukte Ce, J, Ru, Sn, Te und Zr an SnO₂-Austauscher in Abhängigkeit von der aufgegebenen Spaltproduktmenge

$c_{\text{HNO}_3} = 0,02 \text{ Mol/l}$

sonstige Parameter wie in Tabelle 20

Ce			J			Ru			Sn			Te			Zr		
B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R
0,37	0,5	0,47	0,05	6,5	2,15	0,005	68,6	1,83	0,1	99,8	0,14	0,04	86,9	1,79	0,16	99,5	1,34
0,53	1,3	0,47	0,27	2,1	2,23	0,008	63,4	1,95	0,3	99,8	0,14	0,09	80,4	1,93	0,24	99,8	1,16
0,80	0,5	0,47	0,35	2,9	2,21	0,017	51,3	2,28	0,6	99,7	0,14	0,40	76,8	1,96	0,34	99,7	1,15
1,12	4,4	0,46	0,69	1,3	2,23	0,024	47,3	2,41	0,9	99,0	0,15	0,54	72,0	2,01	0,52	98,0	1,17
1,6	4,2	0,46	1,09	-0,7	2,27	0,03	40,4	2,62	1,5	98,4	0,17	0,73	70,7	2,04	0,73	95,2	1,23
2,7	5,6	0,45	1,62	0,2	2,26	0,06	30,6	2,96	2,1	96,3	0,21	1,12	68,7	2,09	1,04	89,5	1,27
4,15	1,4	0,47	2,67	0,7	2,24	0,09	26,4	3,15	2,4	96,0	0,22	1,43	66,5	2,09	1,75	83,3	1,41
5,33	1,4	0,47	3,39	-2,2	2,3	0,16	25,2	3,21	3,2	95,3	0,23	1,83	65,7	2,12	2,70	75,5	1,54
7,3	3,8	0,46	4,08	1,1	2,24	0,21	18,1	3,41	3,7	95,3	0,23	2,43	62,2	2,17	3,47	71,2	1,60
8,09	-1,6	0,48	5,02	1,7	2,23	0,26	16,5	3,50	4,7	93,1	0,27	2,85	60,9	2,23	4,14	71,9	1,55
9,75	2,8	0,47				0,30	15,1	3,55	6,2	91,0	0,29	3,44	54,2	2,32	4,75	70,5	1,66
						0,36	12,2	3,67				4,57	43,4	2,50	6,35	64,3	1,75
												5,01	40,0	2,58	7,75	61,9	1,80
												5,35	35,6	2,68	9,05	57,6	1,89

Tabelle 22: Rückhaltung der Spaltprodukte Ce, J, Ru, Sn, Te und Zr an Al₂O₃-Austauscher in Abhängigkeit von der aufgegebenen Spaltproduktmenge

$c_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ Mol/l}$; sonstige Parameter wie in Tabelle 20

Ce			J			Ru			Sn			Te			Zr		
B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R
0,26	8,4	2,73	0,05	20,9	2,01	0,006	5,5	2,52	0,044	74,3	2,37	0,05	81,4	0,85	0,17	19,4	1,53
0,64	5,6	2,69	0,08	8,3	2,25	0,065	2,2	2,68	0,10	48,6	3,15	0,12	74,8	1,05	0,22	11,6	1,63
1,45	6,8	2,69	0,12	7,0	2,26	0,15	2,8	2,71	0,69	34,2	3,68	0,30	68,4	1,20	0,61	4,1	1,74
2,02	6,7	2,69	0,64	0,8	2,37	0,30	2,5	2,76	0,98	32,8	3,72	0,49	66,5	1,23	1,31	0,1	1,79
3,00	7,4	2,69	0,94	0,1	2,39	0,375	3,0	2,57	1,25	34,5	3,73	0,76	65,9	1,21	1,95	2,5	1,77
3,85	6,7	2,72	1,11	1,4	2,37	0,48	1,5	2,73	1,90	30,3	3,81	1,38	62,5	1,24	3,34	-0,2	1,81
5,13	5,9	2,74	2,39	2,9	2,35				2,36	30,2	3,67	2,10	56,6	1,31	4,65	1,8	1,78
7,15	5,9	2,81	3,40	0,6	2,38				2,76	26,9	3,78	2,62	51,9	1,31	6,26	-1,4	1,84
9,61	8,1	2,72	4,61	2,4	2,35				3,45	27,6	3,79	3,05	47,4	1,37	7,44	3,5	1,82
			5,91	3,7	2,32				5,42	27,8	3,96	3,82	46,1	1,40	9,02	0,2	1,81
			6,89	5,0	2,30							4,47	40,3	1,47			
												5,99	34,0	1,58			

Tabelle 23: Rückhaltung der Spaltprodukte Ce, J, Ru, Sn, Te und Zr an SnO₂ -Austauscher in Abhängigkeit von der aufgegebenen Spaltproduktmenge; c_{HNO₃} = 1 Mol/l; sonstige Parameter wie in Tabelle 20

Ce			J			Ru			Sn			Te			Zr		
B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R	B	R	s _R
0,25	10,7	3,74	0,05	18,2	2,05	0,012	-1,1	2,53	0,398	99,7	0,52	0,12	90,8	0,24	0,163	92,8	0,46
0,35	5,1	3,67	0,07	8,7	2,23	0,035	0,4	2,50	0,86	99,5	0,80	0,38	76,8	0,67	0,226	90,9	0,48
0,88	4,2	3,75	0,24	4,1	2,32	0,06	-3,5	2,63	1,41	99,0	0,80	0,95	62,8	0,87	0,37	86,4	0,56
1,60	5,9	3,64	0,45	4,6	2,30	0,14	-2,6	2,68	1,88	98,6	0,83	1,56	61,7	0,88	1,04	78,9	0,68
2,75	6,3	3,69	1,12	4,6	2,30	0,19	-2,0	2,67	2,27	99,3	0,85	2,08	57,3	0,94	1,79	59,7	0,97
3,99	8,4	3,71	1,73	3,3	2,33	0,25	-1,0	2,66	2,69	98,8	0,86	2,52	52,6	0,99	2,59	30,3	1,38
6,59	4,8	3,81	2,49	1,1	2,37	0,36	-1,4	2,72	3,12	98,0	0,84	2,98	49,7	1,03	3,48	23,4	1,48
8,65	7,7	3,75	3,37	0,5	2,40	0,45	-1,5	2,67	4,00	96,7	0,87	3,46	49,4	1,03	4,29	21,1	1,51
10,07	5,2	3,81	4,66	0,6	2,37				5,35	94,5	0,92	4,43	43,1	1,11	4,75	17,9	1,55
			5,79	1,0	2,37							5,92	40,4	1,03	5,63	11,8	1,63
															6,55	10,3	1,66
															7,47	6,0	1,71

Tabelle 24: Rückhaltung der Spaltprodukte Mo, Ru, Sn, Te und Zr an SnO₂-Austauscher in Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen fester und flüssiger Phase

$$C_{\text{Mo, Ru, Sn, Te, Zr}} = 1,04 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

$$\text{jeweilige Aufgabebeladung: } B = 2,08 \times 10^{-5} \text{ Mol/ g SnO}_2$$

$$C_{\text{HNO}_3} = 0,02 \text{ Mol/l} \quad t = \text{Kontaktzeit [Min]}$$

$$R = \text{Spaltproduktrückhaltung [\%]}$$

$$s_R = \text{Standardabweichung von R [\%]}$$

Werte für Molybdän siehe Tabelle 17

Ru			Sn			Te			Zr		
t	R	s _R	t	R	s _R	t	R	s _R	t	R	s _R
2	0,4	1,78	2	55,0	0,99	2	52,9	1,42	3	24,5	1,45
5	2,0	1,76	3	64,9	0,86	8	65,8	1,18	5	30,2	1,39
20	2,6	1,75	4	73,9	0,73	10	67,1	1,19	75	34,1	1,33
80	3,4	1,74	5	76,3	0,70	15	71,2	1,07	10	39,3	1,26
160	5,9	1,70	10	83,1	0,59	30	74,3	1,01	15	43,1	1,21
300	6,6	1,69	17,5	84,6	0,57	60	74,9	1,02	35	48,7	1,14
700	7,3	1,69	70	90,1	0,48	80	75,7	0,99	41	52,8	1,05
1385	9,3	1,66	1200	96,7	0,36	200	76,9	0,95	60	58,4	0,99
7273	9,3	1,65				1140	78,4	0,95	165	67,5	0,86
						2580	81,5	0,88	1110	85,5	0,57
									5760	92,2	0,44

Tabelle 25: Mo-Ausbeuten F [%] aus beladenem Al₂O₃-Austauscher in Abhängigkeit von der Sublimationstemperatur

Beladung: 4,7 mg Mo/ g Al₂O₃

Sublimationszeit t = 60 [Min]; T = Sublimations-

temperatur [°C]; N₂-Trägergasatmosphäre: 33,3 l/Std

F = prozentuelle Mo-Ausbeute; s_F = Standardabweichung von F [%]

ohne Wasserdampf			mit Wasserdampf (32g/h)		
T	F	S _F	T	F	S _F
1050	13,02	2,46	960	17,7	2,39
1100	18,61	1,28	1075	50,76	1,30
1150	29,86	1,21	1125	65,87	1,01
1200	38,53	0,87	1150	72,96	0,43
1250	49,3	0,95	1175	82,11	0,46
1300	60,06	1,78	1200	86,99	0,39
			1250	95,28	0,19

Tabelle 26: Kinetik der Mo-Freisetzung aus beladenem Al₂O₃-Austauscher bei 960°, 1075°, 1150° und 1250 °C in Gegenwart einer N₂/H₂O-Atmosphäre; Beladung: 4,7 mg Mo/ g Al₂O₃ ; N₂-Gasdurchsatz: 33,3 l/ Std (mit 32 g H₂O/ Std); F= prozentuelle Mo-Ausbeute; t= Sublimationszeit [Min]

960°C			1075°C			1150°C			1250°C		
t	F	S _F	t	F	S _F	t	F	S _F	t	F	S _F
15	8,6	1,08	10	19,6	1,8	10	34,6	1,1	5	43,5	1,1
20	9,1	1,06	15	28,5	1,55	15	40,2	1,07	8	60,7	0,8
30	12,4	1,61	20	31,5	1,84	25	50,4	0,59	10	63,7	0,65
40	15,2	1,24	30	38,4	1,20	35	60,5	0,71	15	72,0	0,45
60	17,7	2,4	40	40,7	1,65	40	62,8	1,18	25	85,6	0,67
95	21,1	1,8	50	44,7	1,28	55	71,2	0,93	40	92,3	0,3
120	26,7	0,81	60	50,8	1,30	60	73,0	0,43	60	95,3	0,19
151	31,1	0,93	70	51,5	1,43	70	77,0	0,58	70	97,5	0,1
185	35,1	1,15	85	56,5	1,28	90	82,9	0,34	90	98,7	0,13
			100	63,1	1,22	100	85,3	0,75			
			110	64,0	0,96						

Tabelle 27: Mo-Freisetzung aus beladenem Al_2O_3 -Austauscher als Funktion der Sublimationszeit bei verschiedenen Trägergasatmosphären;

Beladung: 4,7 mg Mo / g Al_2O_3 ;

jeweiliger Gasdurchsatz: 33,3 l/Std;

Sublimationstemperatur: 1250 [°C];

F= prozentuelle Mo-Ausbeute; t= Sublimationszeit [Min]; s_F =Standardabweichung von F [%]

Werte für $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ siehe Tabelle 26

O ₂ /H ₂ O-Trägergas			N ₂ -Trägergas		
t	F	s _F	t	F	s _F
5	49,7	1,22	7	20,0	1,08
10	66,3	0,51	10	23,4	1,25
15	72,1	0,88	25	33,7	1,91
20	78,4	0,77	30	40,2	0,98
30	87,0	0,48	50	47,0	0,78
40	92,0	0,27	60	49,3	0,95
50	94,3	0,38	80	54,0	0,65
60	94,9	0,34	110	63,5	0,74
80	97,5	0,31	130	65,5	0,61
90	98,5	0,16			

Tabelle 28: Mo-Sublimationsausbeuten aus beladenem Al_2O_3 - bzw. SnO_2 -Austauscher in Abhängigkeit von der Mo-Beladung der Matrix

N_2 / H_2O -Trägergasatmosphäre: 33,3 l/Std (mit 32g H_2O / Std); jeweilige Sublimationszeit: 40 [Min];

Sublimationstemperatur: 1250 [°C];

F= prozentuelle Mo-Sublimationsausbeute;

s_F = Standardabweichung von F [%]

Al_2O_3			SnO_2		
Mo-Beladung mg/g Al_2O_3	F	s_F	Mo-Beladung mg/g SnO	F	s_F
0,052	55,7	1,34	0,052	90,2	0,36
1,33	70,5	1,06	0,66	93,3	0,43
2,76	81,1	0,57	1,33	93,5	0,34
3,39	84,3	0,74	2,61	93,4	0,45
4,02	91,4	0,47	3,31	94,8	0,2
4,7	92,3	0,3	3,9	93,1	0,33
6,9	93,1	0,53	4,72	93,6	0,56
8,9	92,7	0,27			
11,0	93,1	0,23			

Tabelle 29: Abhängigkeit der berechneten Bt-Werte (Al₂O₃-System) von der Sublimationszeit t bei 960°, 1075°, 1150° und 1250°C (Bt-Werte wurden aus F-Werten der Tabelle 26 berechnet); t= Sublimationszeit [sec]; sonstige Parameter siehe Tabelle 26

960 °C		1075 °C		1150 °C		1250 °C	
t	Bt	t	Bt	t	Bt	t	Bt
900	0,00673	600	0,03683	600	0,12766	300	0,21549
1200	0,00750	900	0,08306	900	0,17923	480	0,49317
1800	0,01419	1200	0,10343	1500	0,30697	600	0,56283
2400	0,02171	1800	0,16155	2100	0,48951	900	0,79700
3600	0,02981	2400	0,18496	2400	0,54122	1500	1,44024
5700	0,04318	3000	0,22981	3300	0,77138	2400	2,07145
7200	0,07185	3600	0,31285	3600	0,83076	3600	2,55565
9060	0,10039	4200	0,32391	4200	0,98706	4200	3,17529
11100	0,13211	5100	0,40995	5400	1,27303	5400	3,80735
		6000	0,54779	6000	1,42617		
		6600	0,56937				
$\phi B =$ $1,19 \times 10^{-5}$ $\pm 0,073 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{sec}}$		$\phi B =$ $8,70 \times 10^{-5}$ $\pm 0,32 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{sec}}$		$\phi B =$ $2,42 \times 10^{-4}$ $\pm 0,022 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{sec}}$		$\phi B =$ $6,91 \times 10^{-4}$ $\pm 0,29 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{sec}}$	

ϕ B-werte wurden durch lineare Regressionsanalyse ermittelt

Tabelle 30: Rückstands- und Durchbruchssummenkurve in [Gew.-%] der verwendeten Al₂O₃-Austauscherkörnung als Funktion der Korngröße x [µm]

Tabelle 30

Kornklasse [μm]	Kornmenge je Klasse [g]	Kornmenge je Klasse [%]	Durchgangssumme D [Gew.-%]	Rückstandssumme R [Gew.-%]	Korngröße x [μm]
> 200	4,6728	4,74	95,26	4,74	200
200-180	14,3380	14,53	80,73	19,27	180
180-160	25,5552	25,90	54,83	45,17	160
160-150	21,1926	21,48	33,35	66,65	150
150-140	11,9500	12,11	21,24	78,76	140
140-125	11,8974	12,06	9,18	90,82	125
125-100	7,1699	7,27	1,91	98,09	100
100 - 63	1,6963	1,74	0,17	99,83	63
63 - 40	0,1653	0,17	0	100	40
	$\Sigma = 98,6375$	100,0			

Tabelle 31: Kornverteilung der verwendeten Al_2O_3 -Austauscherpartikel

Kornintervall Δx [μm]	Kornverteilung $d = \frac{\Delta D}{\Delta x} \times 10 \left[\frac{\%}{\mu\text{m}} \right]$
190 - 200	6,7
180 - 190	7,8
170 - 180	9,7
160 - 170	16,2
150 - 160	21,5
140 - 150	12,1
130 - 140	8,5
120 - 130	5,3
110 - 120	3,0
100 - 110	2,5
90 - 100	0,9
80 - 90	0,6

Tabelle 32: Diffusionskoeffizienten der aus den Al₂O₃-Partikeln herausdiffundierenden Mo-Spezies in Abhängigkeit von der Sublimationstemperatur bei An- bzw. Abwesenheit von H₂O-Dampf; Beladung: 4,7 mg/g Al₂O₃
 N₂-Trägergasdurchsatz: 33,3 l/Std
 mittlerer Al₂O₃-Partikelradius: 85,5 ± 0,66 μm
 B = Geschwindigkeitskonstante für die Desorption [$\frac{1}{\text{sec}}$]
 D = Diffusionskoeffizient [$\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$]

Al ₂ O ₃ mit Wasserdampfatosphäre			
Temperatur T [°C]	$\frac{1}{T}$ [$\frac{1}{K}$]	B [$\frac{1}{\text{sec}}$]	D [$\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$]
960	$8,109 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-5} \pm 0,073 \times 10^{-5}$	$8,8 \times 10^{-11} \pm 0,55 \times 10^{-11}$
1075	$7,417 \times 10^{-4}$	$8,70 \times 10^{-5} \pm 0,32 \times 10^{-5}$	$6,44 \times 10^{-10} \pm 0,25 \times 10^{-10}$
1125	$7,152 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-4} \pm 0,07 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-9} \pm 0,02 \times 10^{-9}$
1150	$7,027 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-4} \pm 0,022 \times 10^{-4}$	$1,79 \times 10^{-9} \pm 0,03 \times 10^{-9}$
1175	$6,905 \times 10^{-4}$	$3,41 \times 10^{-4} \pm 0,07 \times 10^{-4}$	$2,53 \times 10^{-9} \pm 0,06 \times 10^{-9}$
1200	$6,788 \times 10^{-4}$	$4,28 \times 10^{-4} \pm 0,08 \times 10^{-4}$	$3,17 \times 10^{-9} \pm 0,07 \times 10^{-9}$
1250	$6,565 \times 10^{-4}$	$6,91 \times 10^{-4} \pm 0,29 \times 10^{-4}$	$5,12 \times 10^{-9} \pm 0,23 \times 10^{-9}$
Al ₂ O ₃ ohne Wasserdampfatosphäre			
1050	$7,557 \times 10^{-4}$	$4,34 \times 10^{-6} \pm 1,53 \times 10^{-6}$	$3,22 \times 10^{-11} \pm 1,13 \times 10^{-11}$
1100	$7,282 \times 10^{-4}$	$9,20 \times 10^{-6} \pm 1,3 \times 10^{-6}$	$6,82 \times 10^{-11} \pm 0,97 \times 10^{-11}$
1150	$7,027 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-5} \pm 0,23 \times 10^{-5}$	$1,89 \times 10^{-10} \pm 0,17 \times 10^{-10}$
1200	$6,788 \times 10^{-4}$	$4,52 \times 10^{-5} \pm 0,23 \times 10^{-5}$	$3,34 \times 10^{-10} \pm 0,17 \times 10^{-10}$
1250	$6,565 \times 10^{-4}$	$7,82 \times 10^{-5} \pm 0,26 \times 10^{-5}$	$5,79 \times 10^{-10} \pm 0,21 \times 10^{-10}$
1300	$6,357 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-4} \pm 0,10 \times 10^{-4}$	$9,87 \times 10^{-10} \pm 0,75 \times 10^{-10}$

Tabelle 33: Mo-Ausbeuten F [%] aus beladenem SnO₂-Austauscher in Abhängigkeit von der Sublimationstemperatur

T = Sublimationstemperatur [°C] ;

F = prozentuelle Mo-Ausbeute ;

s_F = Standardabweichung von F [%];

sonstige Parameter wie in Tabelle 25

ohne Wasserdampf			mit Wasserdampf (32g/l)		
T	F	s _F	T	F	s _F
900	5,3	2,19	900	34,0	2,10
1000	34,2	1,07	960	53,7	0,79
1050	52,3	1,91	1000	60,5	0,54
1100	65,5	0,53	1050	72,0	1,64
1150	73,5	0,46	1100	84,0	0,36
1200	92,1	0,32	1200	91,6	0,28
1250	95,2	0,17	1250	93,7	0,22

Tabelle 34: Zeitabhängigkeit der Mo-Freisetzung aus beladenem SnO₂-Austauscher bei 960°, 1050° und 1250°C in Gegenwart einer N₂/H₂O-Atmosphäre

F= prozentuelle Mo-Ausbeute

t= Sublimationszeit [Min] ;

s_F = Standardabweichung von F ; sonstige Parameter wie in Tabelle 26

Tabelle 34

960°C			1050°C			1250°C		
t	F	s _F	t	F	s _F	t	F	s _F
7	15,5	1,20	5	25,8	0,96	3	53,8	0,89
15	33,5	1,12	10	50,9	1,57	5	81,5	0,45
25	37,7	1,14	20	58,5	1,77	7	86,0	0,27
35	47,2	1,04	30	64,1	0,69	15	89,1	0,42
45	50,4	1,03	35	66,6	0,86	21	93,3	0,23
60	53,7	0,79	60	72,1	0,47	30	93,3	0,19
90	63,9	0,71	120	80,4	0,92	40	93,6	0,55
120	65,4	0,78	196	83,5	1,25	60	93,7	0,22
140	67,1	0,64				90	94,3	0,25
						120	94,6	0,25

Tabelle 35: Zeitabhängigkeit der Mo-Freisetzung aus beladenem SnO₂-Austauscher bei verschiedenen Trägergasatmosphären; F= prozentuelle Mo-Ausbeute; Subl.-temperatur: 1250°C; t= Subl.-Zeit [Min]; s_F= Standardabweichung von F; Werte für N₂/H₂O siehe Tabelle 34 sonstige Parameter wie in Tabelle 27

O ₂ /H ₂ O -Trägergas			O ₂ -Trägergas			N ₂ -Trägergas		
t	F	s _F	t	F	s _F	t	F	s _F
3	85,6	0,27	3	74,7	0,85	5	66,0	1,24
5	89,6	0,21	5	86,9	0,52	10	74,9	0,38
8	96,3	0,20	10	92,3	0,39	20	85,3	0,29
15	97,0	0,29	25	95,2	0,39	30	89,1	0,34
30	98,6	0,15	40	97,3	0,27	40	92,8	0,44
40	98,6	0,15	60	97,4	0,27	50	93,0	0,40
60	98,9	0,16	80	98,2	0,13	60	95,2	0,17
80	98,8	0,08				70	94,8	0,37
						100	95,9	0,23

Tabelle 36: Freisetzung der neben Mo mitfixierten Spaltprodukte Ru, Sn, Te und Zr aus SnO₂-Austauscher in Abhängigkeit von der Sublimationszeit

N₂/H₂O-Atmosphäre: 33,3 l/Std (32g H₂O/Std)

Subl.-Temp.: 1250°C; t = Subl.-Zeit [Min]

Beladung der SnO₂-Matrix: 8,4 × 10⁻⁶ Mol/g SnO₂
bei Sn, Te und Zr

5 × 10⁻⁸ Mol/g SnO₂ bei Ru

F = prozentuelle Spaltproduktausbeute

s_F = Standardabweichung von F

Werte für Mo siehe Tabelle 34

Ru			Sn			Te			Zr		
t	F	s _F	t	F	s _F	t	F	s _F	t	F	s _F
8	10,7	2,72	8	5,5	3,1	1	27,8	2,85	30	0,10	2,24
15	17,2	2,50	15	8,9	2,81	3	61,7	1,88	60	0,28	2,25
25	23,1	2,07	30	15,0	2,73	5	79,5	1,3	90	0,09	2,21
40	29,9	2,08	45	19,0	2,43	7	91,7	0,99			
60	34,6	1,94	60	23,8	2,44	10	98,7	0,33			
90	37,7	1,89	70	24,8	2,52	20	99,5	0,38			
			90	28,4	2,3						
			120	33,2	2,67						

Tabelle 37: Freisetzung der neben Mo mitfixierten Spaltprodukte Ru, Sn, Te und Zr aus SnO₂-Austauscher in Abhängigkeit von der Sublimationszeit

O₂/H₂O-Atmosphäre: 33,3 l/Std (32 g H₂O/Std)

Werte für Mo siehe Tabelle 35

sonstige Parameter wie in Tabelle 36

Tabelle 37

Ru			Sn			Te			Zr		
t	F	S _F	t	F	S _F	t	F	S _F	t	F	S _F
5	34,6	1,34	30	0,18	2,82	5	40,6	1,81	30	0,92	2,6
10	44,2	1,29	60	-1,17	3,27	10	56,4	1,63	60	0,79	2,3
25	53,6	1,08				20	77,3	1,28	90	-0,57	2,42
40	62,6	1,16				36	89,5	0,98			
60	64,9	1,27				60	93,0	0,83			
75	67,6	1,03				90	94,3	0,89			
90	69,4	1,02									

Tabelle 38: Dekontaminationsfaktoren für die Elemente Ru, Sn, Te und Zr bei den aufeinanderfolgenden Prozeßschritten Sorption und thermische Desorption; DF = Dekontaminationsfaktor (auf Molybdän bezogen); experimentelle Parameter siehe Tabellen 24 und 37

	Ru	Sn	Te	Zr
DF aufgrund unterschiedlicher Rückhaltung nach 45 min. Kontaktzeit	23,83 ± ± 15,17	1,089 ± 0,006	1,31 ± 0,037	1,8 ± 0,035
DF aufgrund unterschiedlicher Sublimationsausbeute nach 30 min. Subl.-Zeit	1,71 ± 0,037	> 100 * (→ ∞)	1,15 ± 0,014	> 100 * (→ ∞)
Gesamt - DF durch beide Prozeßschritte	40,79 ± 25,9	> 100 * → ∞	1,50 ± 0,046	> 100 * → ∞

* Einen genauen DF-Wert anzugeben ist hier nicht sinnvoll, da die Sublimationsausbeuten von Sn und Zr nahe 0 % liegen und daher der Fehler in DF sehr groß wird