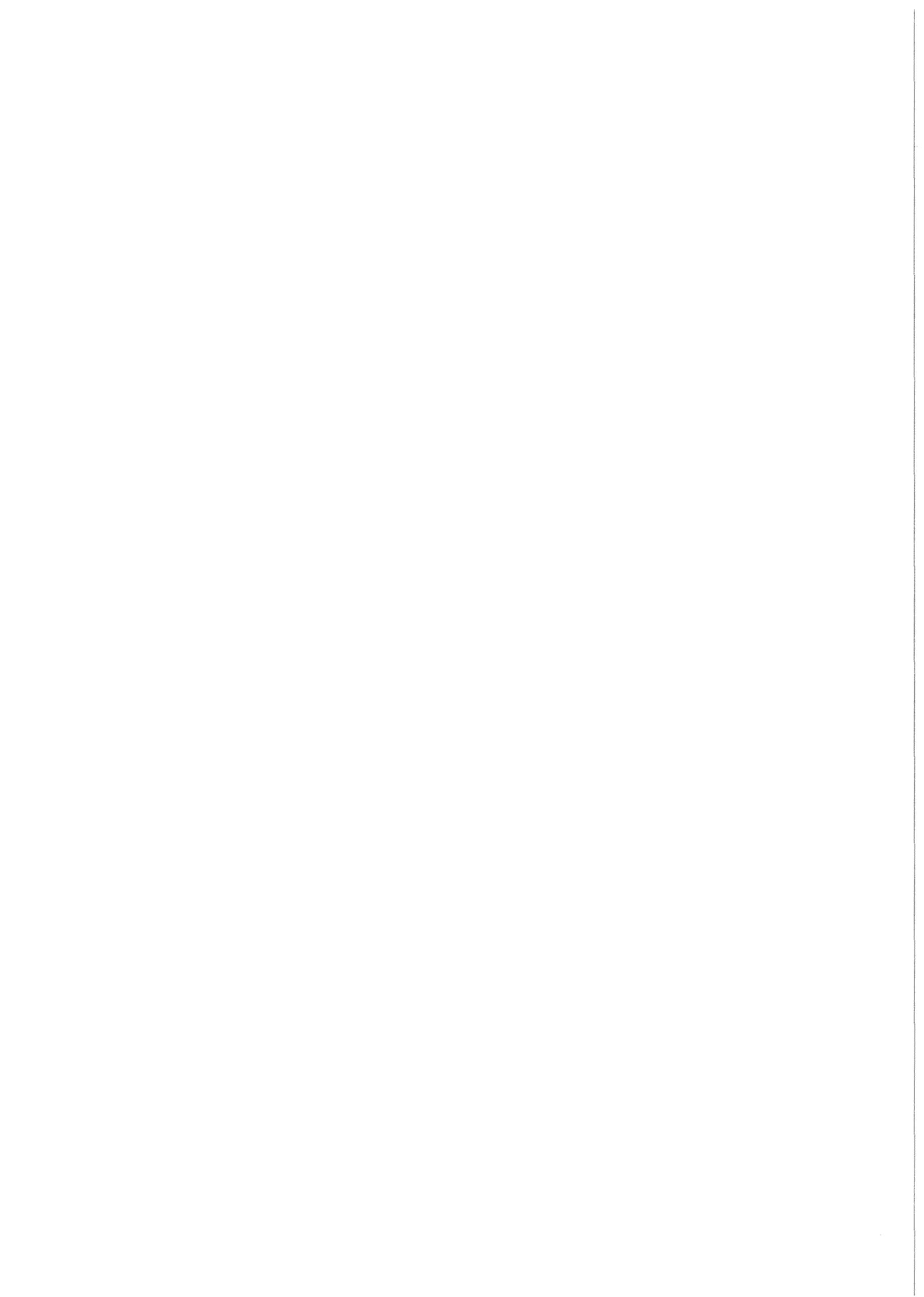


KfK 4258
April 1987

Einschluß von Edelgasen in Zeolithen

A. Dórea
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4258

EINSCHLUß VON EDELGASEN IN ZEOLITHEN

André Dórea

Dissertation genehmigt von der Fakultät für
Chemie der Universität Karlsruhe (TH)

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

Die Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon wurden in reiner Form und als Gasgemisch in herkömmlichem Typ A Zeolith unterschiedlicher Kationenzusammensetzung durch hydrothermale Behandlung zu Enkapsulaten verfestigt. Im Gegensatz zur Ausgangssubstanz sind die Edelgasenkapsulate röntgenamorph und haben nur eine geringe spezifische Oberfläche. Der Strukturzerfall des Ausgangszeoliths wurde nicht nur röntgenographisch, sondern auch durch das Verschwinden der charakteristischen IR-Schwingungen der Doppelvierer-Ringe im Alumosilikatgerüst nachgewiesen.

Unabhängig von der thermischen Vorbehandlung der Zeolithe erfolgt die optimale, d.h. unter den gewählten Bedingungen maximale Edelgasbeladung innerhalb eines definierten Temperaturfensters. Die Menge an eingeschlossenem Gas wird praktisch nur durch den während der Fixierung vorherrschenden Druck bestimmt. Im Druckbereich von 50 bis 2200 bar wurde keine Abhängigkeit der Beladung von der Edelgasart beobachtet. Bei der Fixierung von Edelgasgemischen kommt es durch kinetische und thermodynamische Effekte zu geringen Anreicherungen des jeweils schwereren Edelgases. Systematische Experimente ergaben, daß weder die Kationenart, noch die Kationenzusammensetzung im Ausgangszeolith geeignete Parameter zur Optimierung der technisch bedeutsamen Gesamtbeladung sind.

Die thermische Beständigkeit des Gaseinschlusses ist sehr hoch. Selbst bei Temperaturen über 750 °C erfolgt eine Rekristallisation des Enkapsulats zu Anorthit erst, nachdem das gesamte verfestigte Gas freigesetzt ist. Daraus ist zu schließen, daß die Gasatome eine die amorphe Struktur stützende Funktion ausüben.

Untersuchungen zum Mechanismus der Gasleckage unterhalb von 750 °C zeigten eine durch ein \sqrt{t} -Gesetz zu beschreibende

und damit diffusionskontrollierte Gasfreisetzung. Dadurch ist die aus den Enkapsulaten freigesetzte absolute Gasmenge eine Funktion der Gesamtbeladung. Selbst bei Beladungen von 45 Norm ml Kr/g ist jedoch unter den Endlagerbedingungen für Kr-85 die Gesamtleckage extrem gering. Die Ergebnisse zur Kinetik deuten darauf hin, daß die Edelgase nicht in Form von Agglomeraten, sondern homogen verteilt eingeschlossen sind. Dieses Resultat wurde durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse untermauert.

Abstract

Encapsulation of Noble Gas in Zeolites

The noble gases neon, argon, krypton and xenon were encapsulated hydrothermally as pure gases as well as in the form of mixtures in type A zeolite of various cationic compositions. As opposed to the starting material the encapsulates are X-ray amorphous and possess a very small specific surface area. The structural collapse is also apparent from the disappearance of IR frequencies characteristic to double four rings present in the zeolite aluminosilicate framework.

Irrespective of the thermal pretreatment of the zeolites the optimal loading occurred within a certain temperature window. The amount of gas trapped was essentially a function of the fixation pressure. Within the pressure range 50-2200 bar the obtained loading was independent from the type of noble gas. When mixtures of noble gases were encapsulated a small enrichment of the heavier noble gas, caused by kinetic and thermodynamic effects, was observed. Systematic experiments showed that neither the type nor the composition of the cations in the zeolite can be considered suitable parameters for the optimization of the technically important total loading.

The thermal stability of the encapsulates was found to be very high. Even at temperatures as high as 750 °C a recryst-

tallization to anorthite was only observed after practically all the trapped gas had been released. From this observation it may be concluded that the encapsulated atoms exert a support function on the amorphous structure.

Experiments destined to clarify the mechanism of gas leakage at temperatures below 750 °C suggest a diffusion controlled mechanism described by a \sqrt{t} law. The absolute quantity of released gas is therefore a function of total loading. However, even at loadings of 45 ml / (STP) Kr/g the leakage predicted under conditions as expected during long-term storage of Kr-85 is extremely small. Kinetic data demonstrate that the gas is not trapped in the form of agglomerates but rather exists homogeneously distributed within the encapsulate. This result is substantiated by electron beam microanalysis.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. LITERATURÜBERSICHT	3
3. ZIEL DER ARBEIT	8
4. EXPERIMENTELLES	9
4.1.Apparaturen zur Fixierung von Edelgasen	9
4.2.Apparaturen zur Bestimmung der Gesamt- beladung bzw. der Leckage	15
4.2.1.Apparatur mit gaschromatographischer Analyse	15
4.2.2.Apparatur mit massenspektrometrischer Analyse	16
4.3.Bestimmung der Beladung	17
4.4.Röntgendiffraktometrie	20
4.5.Mikrobereichanalyse	20
4.6.Infrarotspektroskopie	22
4.7.Bestimmung der spezifischen Oberfläche	22
5. ERGEBNISSE	25
5.1.Vorbehandlung der Zeolithe	25
5.2.Die Fixierung von Ar,Kr,Xe und Xe/Kr- sowie Xe/Ar-Gemischen in verschiedenen Typ A Zeolithen	27
5.3.Bestimmung der Beladung von Edelgasgemisch- Enkapsulaten	33
5.4.Bestimmung der Edelgasleckage	34
5.5.Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	54
5.6.Infrarotspektrometrische Untersuchungen	55

	Seite
5.7.Ermittlung der spezifischen Oberfläche	55
5.8.Mikrobereichanalyse	57
6. DISKUSSION	61
6.1.Struktur und Adsorptionseigenschaften von Mg-, Ca-, Sr- bzw. Cs-Ausgetausch- tem Typ A Zeolith	61
6.2.Fixierung von Gasen in Typ A Zeolith	64
6.3.Fixierung von binären Gasgemischen	75
6.4.Beständigkeit der Enkapsulate	80
6.5.Thermische Edelgasfreisetzung aus Enkapsulaten	83
6.6.Überlegung zur Leckage unter Endlager- verhältnissen	96
7. ZUSAMMENFASSUNG	98
8. SCHRIFTTUM	100
9. ANHANG	106

1. EINLEITUNG

Der Anteil der Kernenergie an der insgesamt in der Bundesrepublik Deutschland bereitgestellten elektrischen Energie hat in den letzten 10 Jahren um den Faktor 6 zugenommen; er betrug 1984 etwa 25 %. Aus ökologischen Gründen, aber auch im Hinblick auf eine bessere Ausnutzung der Uranressourcen wird damit eine Wiederaufarbeitung (WA) genutzter Brennelemente innerhalb der BRD unumgänglich.

Von dem Spaltproduktinventar im Brennstoff eines Leichtwasserreaktors entfallen nach zwei Jahren Vollastbetrieb bei einer thermischen Reaktorleistung von 4000 MW 65 % der gesamten Aktivität auf feste Spaltprodukte, 20 % auf flüchtige Spaltprodukte und 15 % auf Spaltgas (MÜNCH 1980). Zu den Spaltgasen zählen vor allem mehrere radioaktive Xe- und Kr-Isotope, von denen Kr-85 das langlebigste ist, gefolgt von Xe-131 und Xe-133 (GUBER et al. 1973). Die Aktivität des in einem typischen Leichtwasserreaktor anfallenden Kr-85 liegt im Durchschnitt bei ca. $1,1 \cdot 10^{16}$ Bq/GWe, in einem Hochtemperaturreaktor mit Gaskühlung bei ca. $2,1 \cdot 10^{16}$ Bq/GWe, während sie in einem schnellen Brutreaktor nur etwa $5,9 \cdot 10^{15}$ Bq/GWe beträgt (LEUDET, MIQUEL 1981).

Der größte Teil der im Kernreaktor gebildeten Spaltedelgase bleibt in der Brennelementmatrix zurück. Nur weniger als 1 % gelangt in das Kühlmittel und kann von dort über den Abluftkamin in die Atmosphäre abgegeben werden. Erst während der Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente werden die gesamten Spaltedelgase freigesetzt. Dabei ist die Entsorgung des Kr-85 - alle anderen Spaltedelgase sind während der üblichen Abklingzeit bereits zerfallen - im Rahmen der WA bisher nur unbefriedigend gelöst worden.

Wird das während der WA von bestrahltem Brennstoff mit einer Abklingzeit von 180 Tagen und einem Abbrand von 36000 MWd/tU anfallende Spaltedelgas Kr-85 durch Tieftemperatur-Rektifikation (TTR) aus dem Abgas abgetrennt, dann ist als Kopfprodukt der zweiten zur Kr/Xe-Trennung erforderlichen TTR-Kolonnen ein Kr-angereichertes Gasgemisch mit etwa folgender Zusammensetzung zu erwarten (NOMMENSEN 1981):

Kr	90	Vol. %
Xe	9,6	Vol. %
N ₂	0,4	Vol. %
Ar	0,08	Vol. %
O ₂	1	ppm
H ₂ O, CO ₂	1	ppm

Bei einer kommerziellen Wiederaufarbeitungsanlage (WAA) mit einer Kapazität von rund 500 tU/a werden ca. 54 Norm m³ Krypton als Kopfprodukt abgezogen.

Kr-85 geht durch β^- -Zerfall mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,57 % ($E_{\max} = 0,672$ MeV) direkt in den Grundzustand des Tochternuklids Rb-85 oder mit der Restwahrscheinlichkeit von 0,43 % ($E_{\max} = 0,158$ MeV) in einen angeregten Rb-85-Zustand über, welcher unter Emission eines γ -Quants von 0,514 MeV ebenfalls den stabilen Grundzustand des Rubidiums erreicht. Die Halbwertszeit dieser Zerfallprozesse beträgt 10,76 Jahre. Dementsprechend nimmt die Aktivität und ebenso die Zerfallswärme nach Ablauf von 100 Jahren um etwas weniger als den Faktor 1000 ab. Hinsichtlich der Lagerung dieses radioaktiven Gases sind daher besonders die ersten 20 Jahre am ungünstigsten, denn einerseits ist die Aktivität und die Zerfallswärme besonders hoch und andererseits kann bei entsprechend hohem Kr-85-Ausgangsinventar und ungünstiger Behälterkonfiguration das Rubidium wegen

seines niedrigen Schmelzpunktes (39°C) in flüssigem Zustand vorliegen.

Bei der in Planung befindlichen ersten deutschen Wiederaufarbeitungsanlage ist zur Einhaltung der Grenzwerte des § 45 der StrSchV eine Rückhaltung des Kr-85 noch nicht erforderlich. Es wird jedoch bereits vorgeschlagen, die Entwicklung eines technisch reifen Verfahrens zur Endlagerung dieses Edelgases voranzutreiben, um zukünftig für den Fall einer großtechnischen Wiederaufarbeitungsanlage die entsprechende Technologie zur Verfügung zu haben.

2. LITERATURÜBERSICHT

Entschließt man sich zur Abtrennung von Kr-85 bei der Wiederaufarbeitung, dann sind für die Entsorgung dieses radioaktiven Edelgases Methoden ohne und mit Konditionierung zu diskutieren.

Eine einfache, technisch erprobte Methode ohne Konditionierung ist das Abfüllen in Druckgasflaschen durch Aufkomprimieren oder durch Kryopumpen (WARNECKE, AHNER 1980). Durch gleichzeitige Verwendung von Adsorbentien kann die Korrosionsgefahr, z.B. Spannungsriß-Korrosion, während der Langzeitlagerung erheblich reduziert werden, weil bei vermindertem Gasdruck die Zugspannung auf die Behälterwand geringer wird (NIEPHAUS et al. 1981, BORGSTEDT et al. 1984).

Aus Gründen der inhärenten Sicherheit gegen die Freisetzung von radioaktivem Gas ist eine drucklose Lagerung, beispielsweise durch Gaseinschluß in eine feste Matrix, von großem Vorteil. Eine derartige Konditionierung ist in unterschiedlichster Weise möglich. So ist z.B. die Edelgasimplantation

in Metallen erprobt worden. Zur Implantation wird eine Spannung von einigen kV an zwei konzentrische Zylinderelektroden derart angelegt, daß im Ringspalt bei Drücken unter 1 mbar über eine Kaltkathodenentladung ein Plasma brennen kann. Durch Beschuß mit Kr-Ionen einer Energie von mehreren keV werden vom Material des Innenzylinders einige Atomlagen pro Sekunde abgestäubt und auf der Innenseite des geerdeten Außenzylinders aufgefangen. Die Entladungsspannung wird dann während einer kürzeren Implantationsphase unter Zuhilfenahme eines Hochleistungsumschalters umgepolt und die Kryptonionen in den frisch aufgestäubten Metallfilm hineingeschossen. Durch die periodische Wiederholung der Schaltzyklen lassen sich nach einigen Monaten Betriebszeit dicke, kryptonbeladene Metallschichten aufbauen (WHITMELL et al. 1985).

Wird die Plasmadichte durch die Elektronenemission aus einem Glühdraht erhöht, auf dem Innenzylinder zur Abstäubung eine Spannung von etwa 2 bis 3 kV und gleichzeitig auf den Außenzylinder eine Implantationsspannung von 0,2 bis 0,3 kV angelegt, dann gelingt die Implantation auch ohne den aufwendigen und störanfälligen Hochleistungsumschalter, z.B. in amorphen $\text{Fe}_{0,85}\text{Y}_{0,13}$ oder $\text{Fe}_{0,78}\text{Zr}_{0,20}$ -Legierungen (TINGEY et al. 1980, SCHMIDT et al. 1980).

Eine weitere Alternative der Konditionierung beruht auf der Verwendung von Einschlußverbindungen. Hier werden Edelgase als Gastatome durch sterische Barrieren in einem geeigneten Wirtsverband zurückgehalten. Zu ihnen gehören beispielsweise Clathrahydrate wie $\text{Kr} \cdot 5,75 \text{H}_2\text{O}$, die aus Wasser unter einem Kr-Druck von 14,5 bar bei 0°C rasch auskristallisieren (CLAUSSEN 1951, VON STACKELBERG, MÜLLER 1954). Sie scheiden wegen ihres bereits bei Zimmertemperatur sehr hohen Zersetzungsdruckes als Trägermaterial für die Lagerung von Kr-85 aus. Im Falle der Tiefseelagerung von Kr-85 wird dagegen die

Bildung von Hydraten als besonders vorteilhaft angesehen. Die Dichte der Hydrate ist nämlich höher als die des umgebenden Tiefwassers, wodurch die Ausbreitungsgeschwindigkeit des radioaktiven Edelgases herabgesetzt wird (SIMONIS, BRÜCHER 1984).

Auch in der Kristallstruktur gewisser organischer Substanzen wie Cyclodextrin (CRAMER, HENGLEIN, 1957), Hydrochinon (POWELL 1950; STOTTLEMEYER, DIETHORN 1965) oder Phenol (WHERHAHN; VON STACKELBERG, MÜLLER 1954) können Edelgase eingelagert werden. Von diesen Einschlußverbindungen ist nur das Hydrochinonclathrat als Trägermaterial im Hinblick auf die Langzeitlagerung von Kr-85 näher untersucht worden (STAPLES, PENCE 1974; CLARK, BLANCO 1970; MOCK et al. 1961; SCHUMANN 1977). Der Gleichgewichtsdruck über dem Kr-Clathrat ist jedoch bereits bei 25 °C sehr hoch, er beträgt 0,53 bar. Günstig erweist sich die Tatsache, daß radioaktive Strahlung, wahrscheinlich aufgrund der Bildung von Querverbindungen im Clathratgerüst, eine deutliche Herabsetzung der Freisetzungsrates herbeiführt (McCLAIN, DIETHORN 1964; CHLECK, ZIEGLER 1959).

In jüngster Zeit sind durch Röntgenstrukturbestimmung eine ganze Reihe von sogenannten Clathrasilen, d.h. silikatische Clathratverbindungen nachgewiesen worden, die eine Wirtstruktur aus SiO_4 -Tetraedern mit Kr, Xe und anderen anorganischen sowie organischen Molekülen als Gastmolekül besitzen (GIES, LIEBAU 1981; GIES et al. 1982; LIEBAU 1983). Wegen ihrer sehr hohen thermischen Stabilität und Wasser- bzw. Säurebeständigkeit sind diese Verbindungen als Speicher für radioaktive Gase prinzipiell geeignet. Bei der technischen Anwendung könnte sich jedoch die Bildung von Radiolysegasen (H_2 , O_2 usw.) während der wässrigen Synthese als nachteilig erweisen.

Ähnliches gilt für die von KÄMPER et al. (1979) entdeckten

und zur Lagerung radioaktiver Gase vorgeschlagenen Hexacyanopalladate und -platinate. Weitere systematische Untersuchungen, die den Besonderheiten der Kr-85-Langzeitlagerung Rechnung tragen, müssen noch durchgeführt werden, bevor eine Bewertung dieser Alternative vorgenommen werden kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Fixierung von Gasen bietet die Substanzklasse der Zeolithe. Zeolithe sind wasserhaltige Gerüstsilikate, die leicht bewegliche und austauschbare Kationen enthalten. Ihre Fähigkeit, Gase zu adsorbieren, hängt in komplexer Weise vom effektiven Porendurchmesser der Elementarzelle und der kritischen Größe des Adsorbatmoleküls ab. Infolge der Temperaturabhängigkeit des effektiven Porendurchmessers ist es möglich, Zeolithe bei erhöhten Temperaturen mit einem Gas zu beaufschlagen, das bei Zimmertemperatur von diesem weder adsorbiert noch desorbiert werden kann. Die Einkapselung von Gasen in Zeolithen nach diesem Prinzip wurde erstmals von SESNY und SCHAFFER (1967) eingehend untersucht. Entwässerte Zeolithe wurden bei einigen hundert Grad Celcius in Anwesenheit eines verdichteten Gases ($340 < p < 4000$ bar) längere Zeit erhitzt und bei hohem Druck gequenchet. Die thermische Stabilität des Enkapsulates erwies sich jedoch als gering, die Berührung mit Wasser führte zur sofortigen Freisetzung des eingelagerten Gases.

Durch Änderung der Kationengröße oder durch Ersatz der einwertigen durch mehrwertige Kationen im Zeolith können die Querschnitte der Porenöffnungen stark beeinflusst werden. TAKAISHI et al. (1981) haben NaA-Zeolith einem Ionenaustausch mit großen Cäsiumkationen unterworfen und bei hohen Temperaturen und Drücken mit Krypton beaufschlagt. Obgleich eine hohe Kryptonbeladung erzielt werden konnte, zeigte das Enkapsulat nur geringe thermische Beständigkeit. Bei 50°C entwichen bereits nach wenigen Stunden bis zu 40 % des verfestigten Edelgases aus dem Trägermaterial. Auch der

Ionenaustausch mit im Vergleich zum Cäsium noch größeren Rubidiumkationen in NaA Zeolith brachte keine nennenswerte Verbesserung (MIYAKE et al. 1984).

Erfolglos blieben auch Versuche, nach der Adsorption von Edelgasatomen an einem Zeolith den Wiederaustritt des Gases durch chemische Veränderung in der wässrigen Phase (Ionenaustausch mit großen Kationen, Bildung großer Ionen im Zeolithgitter selbst bzw. Beaufschlagung eines erschöpfend mit Ag^+ -Ionen beladenen Zeoliths mit CH_3I) zu bewerkstelligen (SCHNEIDER, TAMBERG 1971).

Die Eignung von Sodalith als Matrix für die Einkapselung von Edelgasen wie Ne, Ar und Kr wurde erstmals von BARRER und VAUGHAN (1971) beschrieben. Basierend auf deren Ergebnissen, jedoch mit der Zielsetzung der Entwicklung eines Trägermaterials für Langzeitlagerung von Kr-85, wurde Krypton bei 500 °C und etwa 2000 bar neben ausgelaugtem und nicht ausgelaugtem Sodalith in eine Vielzahl anderer Zeolithe (KA, RbNaA, RbKA, E-Erionith, Cs-Erionith, Rb-Erionith, K-Chabazit, Na-Chabazit, Chlorsodalith) und Festkörper ("thirsty vycor" - Glas, Quarzfiber, Silicagel, Graphit, Amersorb, Nosean) eingepreßt. Leckage-Experimente bei 150 °C über einen Zeitraum vom einem Monat ergaben, daß nur Sodalithe, deren Beladung verhältnismäßig gering ausgefallen war, eine niedrige Gasfreisetzungsrates liefern. Dieser Befund führte zu einer umfangreichen Untersuchung der Edelgasverfestigung in Sodalith (BROWN et al. 1976, CHRISTENSEN 1977, KNECHT 1977, BROWN et al. 1978, BENEDICT et al. 1979). Unter Einsatz des sogenannten HIP-Verfahrens (HIP = hot isostatic pressing) konnte bei 575 °C und 1630 bar eine Beladung im Sodalith von 20 bis 26 Norm ml Kr/g erzielt werden. Eine Hochrechnung der experimentell beobachteten Leckage ergab nach 100 Jahren bei 150 °C eine Gesamtfreisetzung von weniger als 1%.

Ein dauerhafter Einschluß gelingt auch, wenn Typ A Zeolith in Anwesenheit eines verdichteten Gases erhitzt wird, bis die ursprüngliche Kristallstruktur hydrothermal verglast (PENZHORN et al. 1982). Je nach Vorbehandlung des Zeoliths ist die Kryptoneinlagerung im Temperaturbereich 340-650 °C möglich. Während der Beladungsgrad deutlich vom Druck abhängt, ist sein Einfluß auf den Verglasungsvorgang gering. Orientierende Experimente ließen auf einen thermisch sehr stabilen Einschluß schließen. Auch weitere Voraussetzungen für eine Kr-85-Langzeitlagerung, beispielsweise Strahlenbeständigkeit, Resistenz gegenüber Wasser und Salzlauge, werden von den beladenen Proben erfüllt. Das in der Entwicklung befindliche Verfahren sieht eine Fixierung ohne Hochdruckkompressor in einem Einwegautoklav vor.

3. ZIEL DER ARBEIT

Zu den in der Diskussion stehenden Verfahren für Langzeitlagerung von Kr-85 zählt die Immobilisierung in hydrothermal verglastem Zeolith 5A. Die vom Kr-85 ausgesandte, hochenergetische β^- -Strahlung, die wegen ihrer geringen Reichweite vom Trägermaterial absorbiert wird, führt zu erhöhten Temperaturen im Endlagerbehälter. Die thermische Stabilität des Einschlusses ist daher ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung des Verfahrens und sollte durch experimentelle Untersuchungen belegt werden. Für das Verständnis des Mechanismus der Gasfreisetzung sollten die die Kinetik bestimmenden geschwindigkeitskontrollierenden Teilvorgänge des Stofftransports ermittelt werden. Mit dem Ziel der Optimierung der thermischen Beständigkeit war zu prüfen, ob und gegebenenfalls wie sich die Kationenart bzw. -zusammensetzung im Ausgangszeolith auf das Ausgasverhalten des Enkapsulates auswirken. Fixierungsexperimente mit verschiedenen Edelgasen

bzw. Edelgasgemischen und Zeolithen unterschiedlicher Kationenzusammensetzung sollten zur Klärung der Vorgänge beitragen, die den Gaseinschluß bestimmen. Auch galt es, den Einfluß des Belegungsgrades auf die Ausgasrate festzustellen. Grundlegende Untersuchungen mit unterschiedlichen physikalischen Meßmethoden waren erforderlich, um die das Gas einschließende Matrix zu charakterisieren.

4. EXPERIMENTELLES

Zeolithe wurden in zwei unterschiedlichen Apparaturen mit Edelgas beladen, danach die Ausgasrate entweder gaschromatographisch oder massenspektrometrisch bestimmt. Die Charakterisierung der Matrix wurde durch Röntgendiffraktometrie, IR-Spektroskopie, Bestimmung der BET-Oberfläche und Mikrobereichanalyse ausgeführt.

4.1. Apparaturen zur Fixierung von Edelgasen

Für die Fixierung von Edelgasen in Zeolithen kamen zwei nachfolgend unter a) und b) beschriebene Versuchsanordnungen zum Einsatz :

- a) Hochdruckanlage mit Autoklavenbatterie und Gasverdichtung mit Membrankompressor

Die wesentlichen Bestandteile der Anlage mit Autoklavenbatterie sind in Abb. 4.1 schematisch dargestellt. Zu dieser Anlage gehören eine Hochdruckerzeugungseinheit, vier Autoklaven (jeweils in einem Ofen, s. Abb. 4.2), und ein Steue-

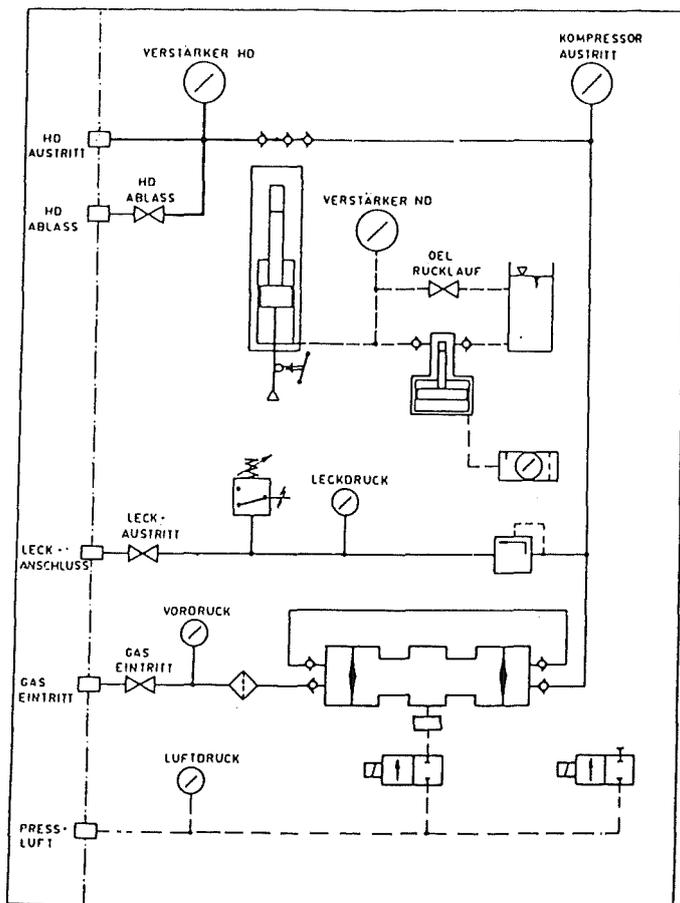
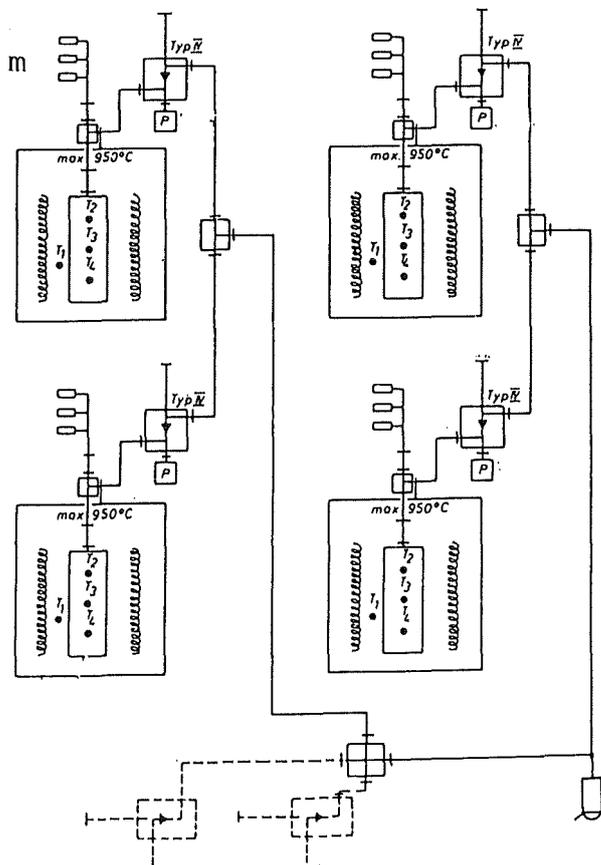


Abb.4.1 Funktionsschema der 3 kbar Hochdruckanordnung

Abb.4.2 Schema der Autoklavenbatterie

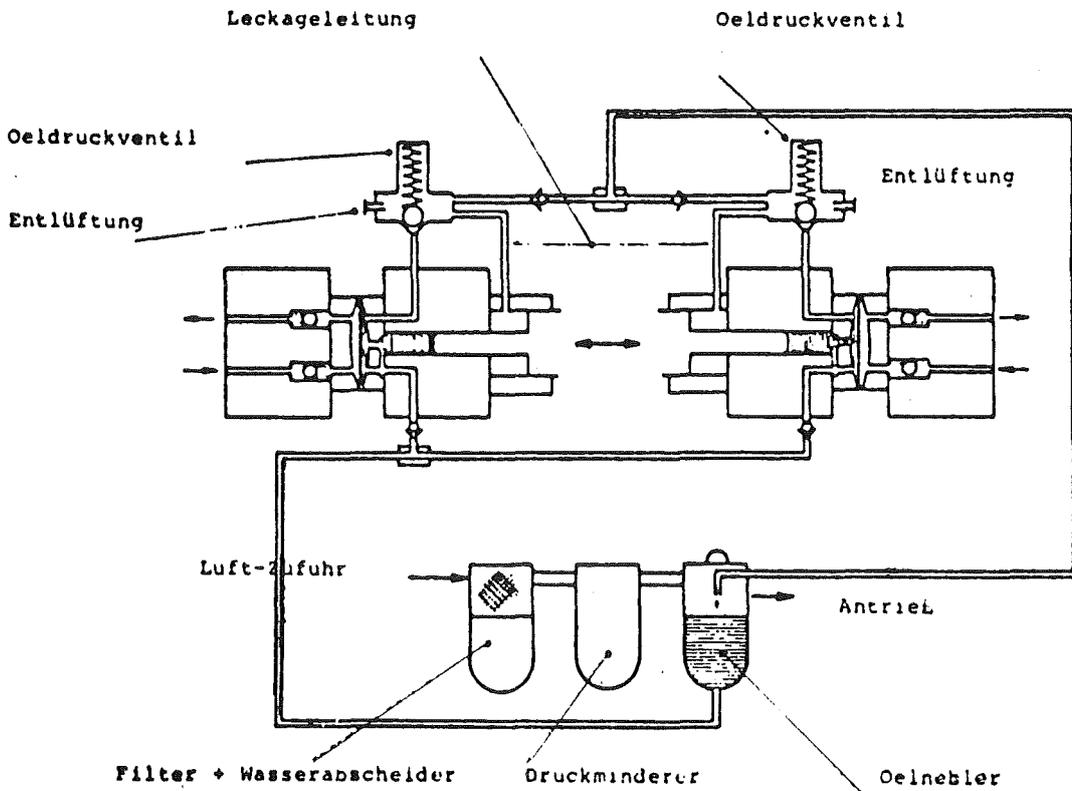
m = Multithermosonde



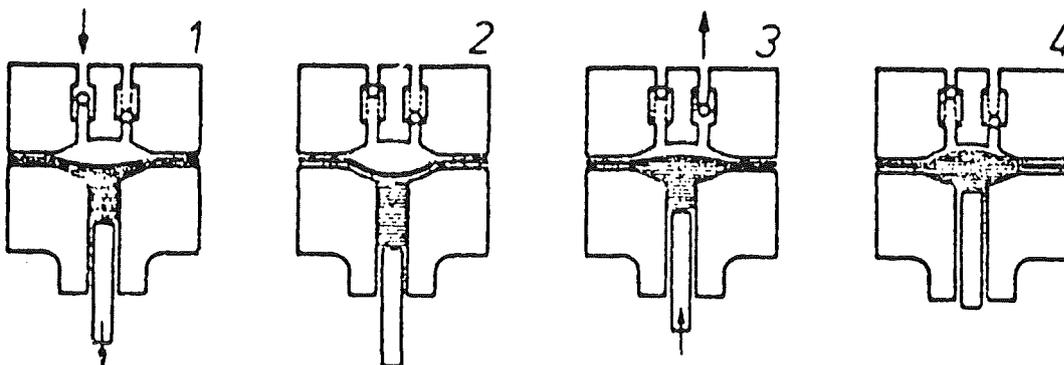
rungsschrank. Die Ölversorgung des pneumatisch betriebenen Membrankompressors, der für 3000 bar ausgelegt ist, zeigt Abb. 4.3a. Durch Begrenzung der Luftzufuhr kann der Förderdruck auf einer beliebigen Höhe gehalten werden. Der Kompressor komprimiert bis zu dem gewünschten Druck und fördert nur nach, wenn sekundärseitig ein Druckabfall auftritt. Abb. 4.3b zeigt die Funktionsweise des Kompressors. Der durch Pressluft bewegte Kolben vergrößert im Abwärtsschub den mit Öl gefüllten Raum unterhalb der Membrane. Das unter Vordruck stehende Gas dringt durch das Einlaß-Ventil in den Gasraum ein und drückt die Membrane, dem Öl folgend, nach unten (Schritt 1). Jetzt befindet sich der Kolben im unteren Totpunkt und die Membrane hat ihre tiefste Lage erreicht (Schritt 2). Im nächsten Schritt verdrängt der Kolben im Aufwärtsschub das Öl, wodurch die Membrane nach oben gepreßt wird. Das Gas im oberen Kavitätsraum wird komprimiert und bei Erreichen des Gegendruckes ausgestoßen (Schritt 3). Wenn der Kolben sich im oberen Totpunkt befindet, hat sich die Membrane der Kavitätsdecke bis auf einen minimalen Abstand genähert, der Gasraum ist entleert (Schritt 4).

Zur Bestückung der Anlage gehören mehrere Manometer, die der Kontrolle des Enddruckes, des Gasdruckes vor und nach dem Kompressor, des Hydraulikdruckes vom Druckverstärkerantrieb, des Antriebsluftdruckes usw. dienen. Die vier Autoklaven sind aus dem Werkstoff Nimonic 105 (0,12% C, 20% Co, 15% Cr, 5,0% Mo, 53% Ni, 4,7% Al, 1,2% Ti) hergestellt und haben ein Volumen von jeweils 10 cm³. Jeder Autoklav befindet sich bis zum Flansch in einem Ofen, dessen max. Leistung 950 W beträgt, und an dessen Innenwand ein Chromel/Alumel-Thermoelement anliegt, das zur Kontrolle der Temperatur bzw. der Sicherheit dient.

Um das axiale Temperaturprofil genauestens erfassen zu können, sind die Autoklaven mit drei jeweils ein, zwei bzw. drei cm vom Boden des Autoklaven positionierten Thermoelementen versehen (s. Abb. 4.2). Die drei Thermoelemente dieser Multithermosonde sind bei 630 °C abgeglichen und haben untereinander eine Toleranz von 1 °C.



a)



b)

Abb. 4.3 a) Ölversorgung des 3 kbar Membrankompressors

b) Funktionsweise des 3 kbar Membrankompressors

Neben der Multithermosonde beinhaltet jeder Autoklav einen Dehnungsmeßstreifen(DMS)-Druckaufnehmer und ein Hochdruckventil. Nach einer Edelgasfixierung können somit die noch heißen und mit einem hohen Druck beaufschlagten Autoklaven aus dem Ofen genommen und in einem speziellen Halter abgekühlt werden. Sowohl der Druck als auch die Temperatur können dabei weiter registriert werden.

b) Hochdruckanlage mit Gasverdichtung durch Ausfrieren/Verdampfen in einer Kryofalle/Autoklav - Kombination

Die Hochdruckanlage mit Kryofalle/Autoklav-Kombination ist in der Abb.4.4 schematisch zu sehen. Sie besteht aus einem 40 ml Kupfer/Beryllium-Behälter und einem 10 ml umfassenden Autoklaven, der vollständig in einen ebenfalls für max. 950W ausgelegten Ofen eingelassen werden kann. Zur Gasverdichtung wird zunächst das Edelgas direkt aus einer Druckgasflasche mit flüssigem Stickstoff in dem Kupfer-Beryllium-Behälter ausgefroren. Dieser Behälter wird anschließend von der Druckgasflasche durch Schließen eines Ventils isoliert und das kondensierte Gas in den Kryobehälter und Autoklaven verdampft. Der Autoklav wird dann verschlossen und die Temperatur bis auf die Fixierungstemperatur, z.B. 650°C, erhöht. Durch das Erhitzen auf 650 °C findet eine Druckerhöhung um ca. den Faktor 3 statt. Nach dieser Verfahrensweise gelingt die Gasverdichtung ohne Zuhilfenahme eines Kompressors. Für die Verdichtung von Edelgasgemischen wurde auf diese Methode der Kompression verzichtet, da während der Verdampfung eines binären Gemisches von Komponenten mit stark unterschiedlichem Siedepunkt erhebliche Entmischung auftreten kann.

In der Regel geschah die Vorbehandlung der Zeolithe(Entgasung und Entwässerung) durch Erhitzen unter Vakuum im Autoklaven selbst.

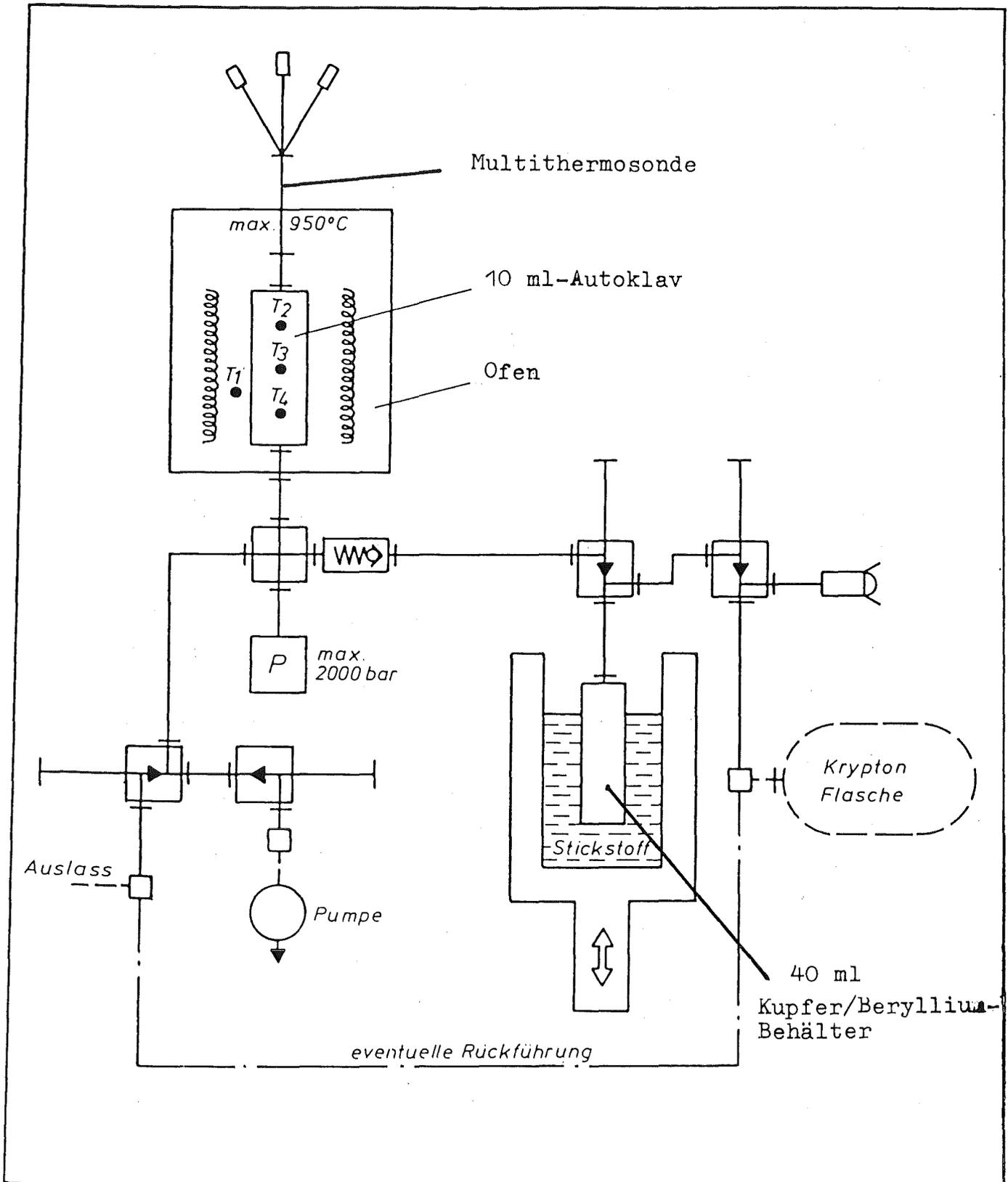


Abb. 4.4 Hochdruckanlage mit Kryofalle/Autoklav-Kombination

4.2. Apparaturen zur Bestimmung der Gesamtbeladung bzw. der Leckage

Zwei Laborapparaturen, die sich in erster Linie durch das herangezogene analytische Verfahren unterscheiden, wurden zur Bestimmung der Gesamtbeladung bzw. der Leckage erstellt.

4.2.1. Apparatur mit Gaschromatographischer Analyse:

Eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung mit gaschromatographischer Analyse zeigt Abb. 4.5. Sie

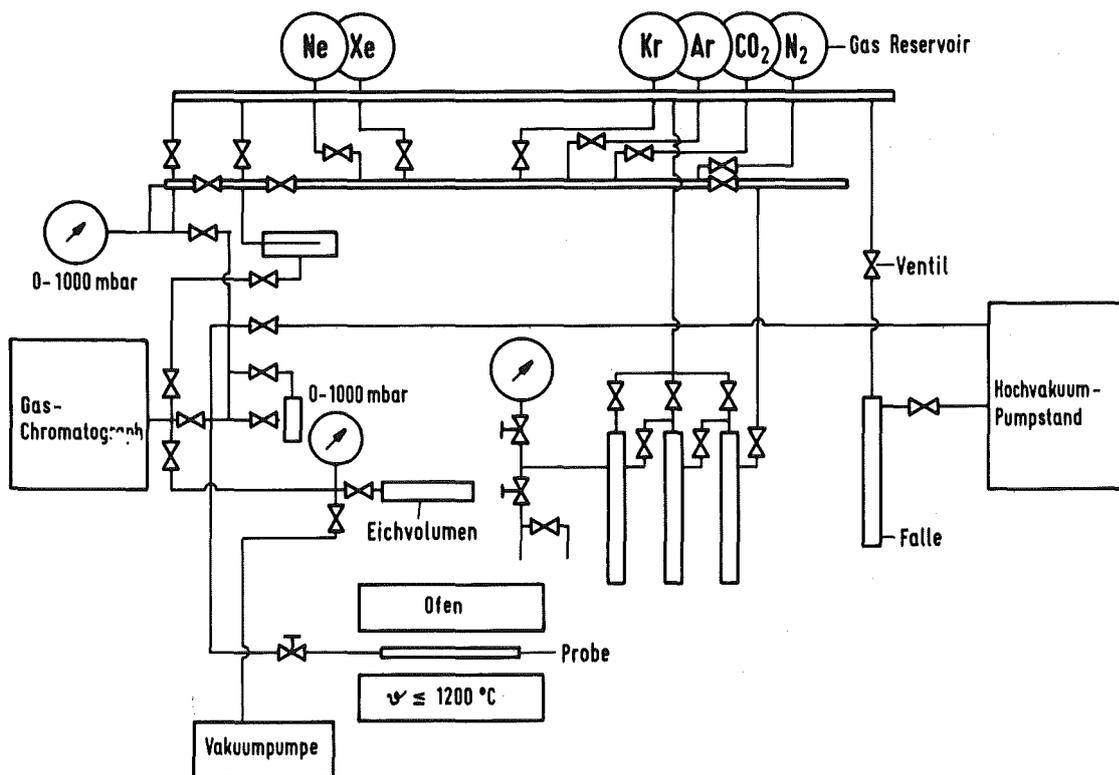


Abb. 4.5 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung mit gaschromatographischer Analyse

besteht im wesentlichen aus drei Fallen, in denen die Reinigung der Gase erfolgt, mehreren Kolben für Gasspeicherung, einem Kelvitron Heraeus-Rohrofen, mehreren Druck- und Vakuummeßgeräten (MKS-Baraton 170 M6B, Balzers APG 010 und Leybold Penningvac PM 410) zur Überwachung des Vakuums und zur volumetrischen Bestimmung der aus dem verglasten Zeolith freigesetzten Gase. Zur Analyse der Gase diente ein 5840 A Hewlett Packard Gaschromatograph, dessen Ofenbereich mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden kann, um die Trennung flüchtiger Gase zu ermöglichen.

4.2.2. Apparatur mit massenspektrometrischer Analyse

Mit Edelgasgemischen beladene Zeolithproben wurden in einem geschlossenen Kreislauf mit einem Volumen von insgesamt 1,2 Liter auf Gesamtbeladung sowie auf die Zusammensetzung des eingelagerten Gases massenspektrometrisch analysiert. 0,2-0,5 g einer beladenen Zeolithprobe wurden innerhalb eines Quarzrohres in einem Quarzschiffchen mit einem aufklappbaren Kelvitron Heraeus-Rohrofen und einer Kelvitronsteuerung und -programmierung erhitzt (s. Abb. 4.6). Zur Messung der Temperatur diente ein direkt in das Quarzschiffchen eingeführtes, an ein Millivoltmeter angeschlossenes Thermoelement. Eine Eichmessung ergab, daß die Temperatur der Zeolithschüttung im gesamten verwendeten Temperaturbereich (bis 1100 °C) um etwa 56 °C unter der Ofentemperatur lag. Die Gasumwälzung im Kreislauf erfolgte mit einem magnetgekoppelten TFK-1M Gaszirkulator der Fa. Brey (Fördermenge ca 10 l/min). Der Druck wurde mit einem MKS-Baraton, Typ 210, gemessen. Die Analyse der Gase geschah mit einem Balzers Quadrupol-Massenspektrometer, das mit einem Balzers QDP 101 Data-Prozessor verbunden ist. Das Massenspektrometer war direkt über ein Balzers GES 010 Gaseinlaßsystem an den Kreislauf angeschlossen. Mit diesem Einlaßsystem ist es möglich, ein Gasgemisch von hohem Druck ohne Entmischung

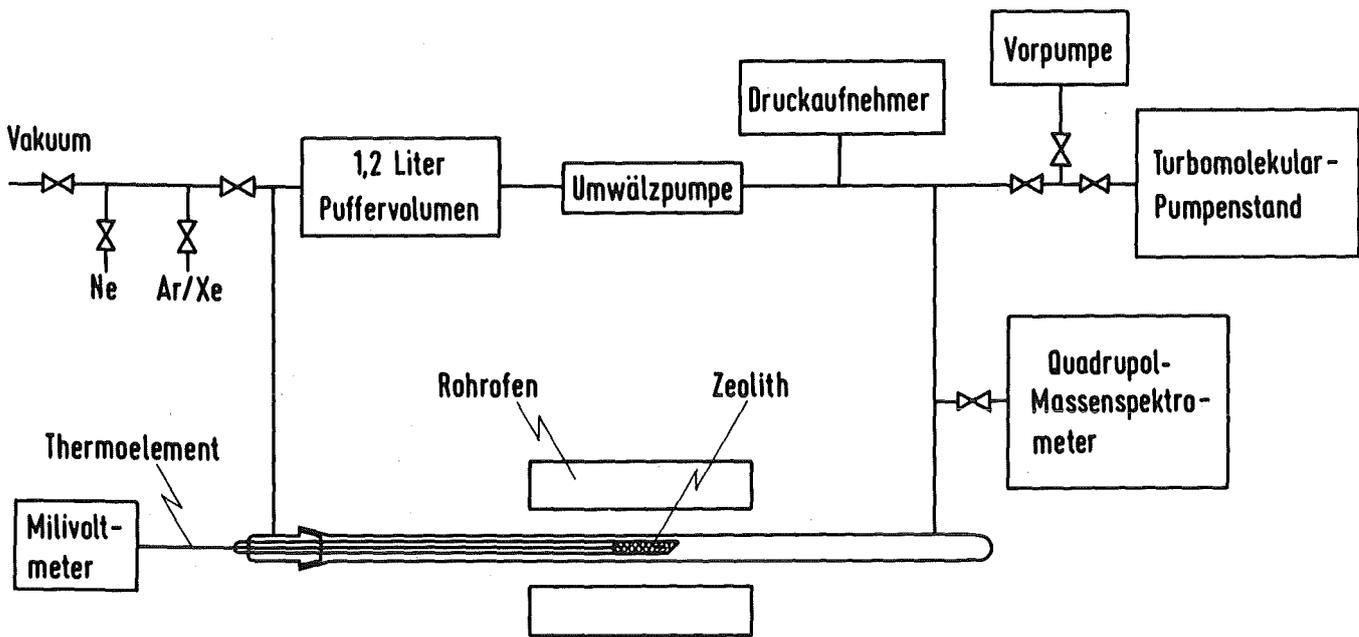


Abb. 4.6 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung mit massenspektrometrischer Analyse

in das Massenspektrometer kontinuierlich einzuleiten. Durch eine geeignete Kapillare wird das Gas laminar in den Rezipienten des Massenspektrometers gepumpt und analysiert.

4.3. Bestimmung der Beladung

Die Bestimmung der Gesamtbeladung erfolgte nach einer von zwei Methoden:

1. Methode: Eine ausgewogene Zeolithprobe wurde in einem Quarzrohr an eine Glasapparatur angeschlossen und nach Eva-

kuieren ausgeglüht(s.Abb.4.5).Um das eingeschlossene Gas vollständig auszutreiben zu können, waren 2 h bei 1100 °C erforderlich.Das freigesetzte Gas konnte während des Aufheizens in einem Kolben bekannten Volumens mit flüssigem N₂ ausgefroren werden.Danach wurde das fl. N₂-Bad durch ein Toluol/CCl₄-Bad(-25°C)ersetzt,um das in geringer Menge aus der verglasten Matrix entweichende Wasser zurückzuhalten, und eine volumetrische Bestimmung des verdampften Gases vornehmen zu können.Zur quantitativen Erfassung des eingelagerten Edelgases war die genaue Kenntnis der Gaszusammensetzung notwendig.Die Analyse der Edelgaszusammensetzung erfolgte gaschromatographisch auf einer Molekularsieb-Säule (s.Abb.4.7).

Wahrscheinlich durch thermische Zersetzung einer während der Zeolithsynthese eingelagerten Carbonatverbindung entsteht beim Erhitzen des Zeoliths auch etwas CO₂.Zur quantitativen Erfassung dieser Verbindung wurde eine 6 Fuß lange Porapak Q Säule bei 50 °C eingesetzt (für CO₂ ist eine Molekularsieb-Säule nicht geeignet).

2.Methode: Etwa 0,5 g einer beladenen Zeolithprobe wurden in einer mit einem Brechsiegel und offenem Rohransatz versehenen Quarzampulle (s.Abb. 4.8) über mehrere Stunden bei 10⁻³ mbar evakuiert und anschließend mit einem Wasserstoffbrenner unter Erhaltung des Vakuums zugeschmolzen.Das im Zeolith eingeschlossene Gas wurde dann bei 900 °C in einem Tiegelofen über einen Zeitraum von etwa 8 Stunden ausgetrieben.Nach Abkühlen der Ampulle wurde diese unter Zuhilfenahme von Colloidin an einen Rohransatz mit Ventil angeschlossen und das Volumen zwischen Ventil und Brechsiegel genau kalibriert.Dieses Volumen wurde danach mit einer bekannten Menge eines hinsichtlich gaschromatographischer Retentionszeit sich von dem zu analysierenden Edelgas gut un-

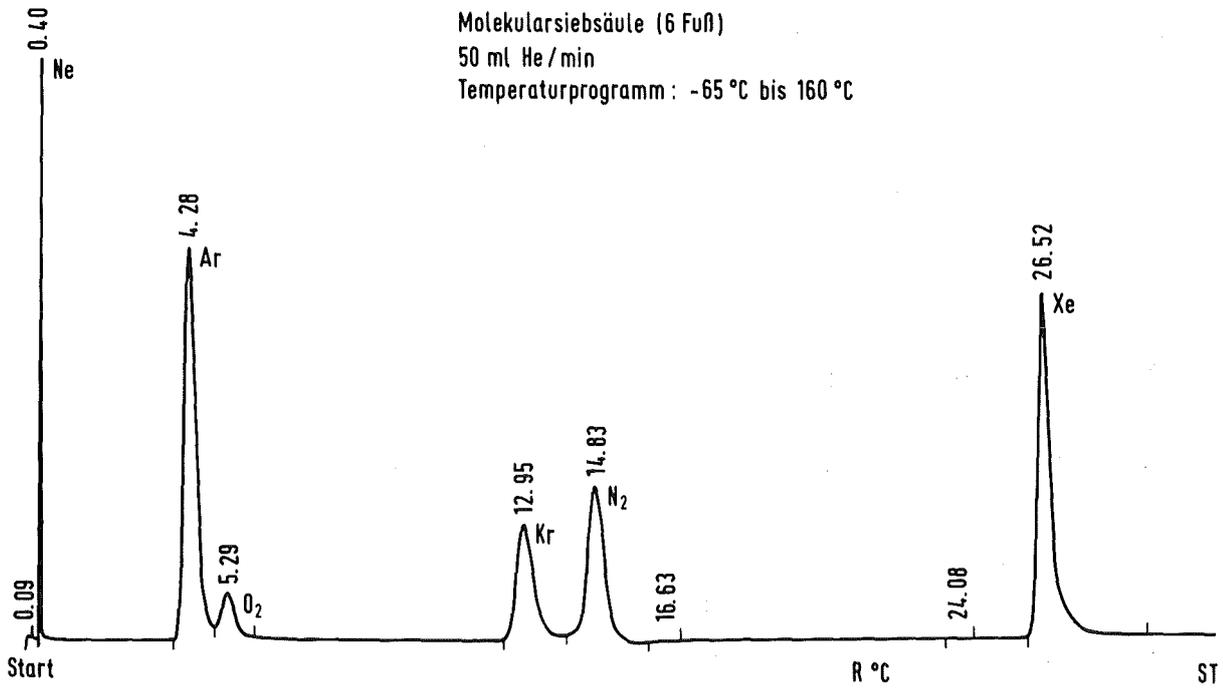


Abb. 4.7 Typische Trennung von Edelgasen und Luft auf einer 6 Fuß langen Molekularsiebsäule. Temperaturprogramm: 8 min bei -65 °C, dann Aufheizen mit 30° C/min bis auf -20° C und schließlich, nach 10 min bei -20 °C, Aufheizen auf 160° C mit der gleichen Aufheizrate.



Abb. 4.8 Quarzampulle mit Rohransatz

terscheidenden Bezug-Edelgas befüllt. Nach Aufschlagen des Brechsigels mit einem massiven Glasstück konnte durch gaschromatographische Analyse auf einer 6 Fuß langen Molekularsiebsäule nach Normierung auf das Bezugsgas die im Zeolith eingeschlossene Gasmenge ermittelt werden, ohne auf eine CO_2 -Analyse bzw. eine Abtrennung des Zeolithwassers angewiesen zu sein.

4.4. Röntgendiffraktometrie

Zur röntgendiffraktometrischen Charakterisierung der Zeolithproben, die in der Regel als Pellets vorlagen, wurden diese erst zu Pulver zermahlen, dann auf einen Probenträger aus Acrylglas gelegt und schließlich zur mechanischen Fixierung mit Plastikspray beschichtet. Aufgezeichnet wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen mit einem Siemens-Diffraktometer unter Verwendung der Cu-K_α -Linie.

4.5. Mikrobereichanalyse

Einige amorphe Enkapsulate, die Kr sowie Kr/Xe bzw. Ar/Xe-Mischung in bekannter Menge enthielten, wurden durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse mit einem JXA - 733 "Superprobe" Elektron-Mikroprobe-Gerät an der Universität Antwerpen examiniert. Nur eine kleine Fläche der Probe wird mit dem Elektronenstrahl abgetastet. Die dabei emittierten verschiedenen Quanten (Röntgenstrahlung, Sekundärelektronen, usw.) können durch entsprechende Detektoren aufgezeichnet werden. Es resultieren einerseits Sekundärelektronenbilder, die topographische Informationen liefern, und andererseits Röntgenstrahlbilder, die Aussagen über die Elementverteilung in einem Analysenvolumen von einigen μm^3 gestatten. Zur Erfassung

der von leichten Elementen emittierten Röntgenstrahlen wurde ein mit Thalliumphthalat (TAP)- bzw. Bleistearat (STE)-Kristallen bestücktes Spektrometer verwendet. Die Bestimmung der schweren Elemente geschah mit Pentaerythriol (PET) - bzw. Lithiumfluorid (LiF)-Kristallen. Die charakteristischen Röntgenstrahlen der relevanten Elemente und die jeweils verwendeten Detektorkristalle sind in der Tab. 4.1 zusammengestellt.

Die Proben wurden zur Untersuchung auf einen Probenträger gelegt und mit einer 3 - 4 mm dicken Schicht, bestehend aus einer Mischung von "condufix"-Pulver und "specifix"-Flüssigkeit, bedeckt. Die entstandene Deckschicht wurde erst grob poliert und dann mit einer 1 µm Diamantpaste der endgültige Schliff vorgenommen. Da Zeolithe elektrisch schlecht leitend sind und deshalb dazu neigen, sich bei Elektronenbeschuss aufzuladen, wurde über die polierte Oberfläche zusätzlich noch eine möglichst dünne Goldschicht aufgedampft, die für eine ausreichende Ableitung der Elektronen verbunden mit guter Wärmeableitung und optimaler Sekundärelektronenausbeute sorgte.

Tabelle 4.1 : Elementanalyse mit der Mikroprobenanalyse

Elemente	Röntgenstrahlen	Energie(keV)	Kristall
Al	K _α	1,487	TAP
Si	K _α	1,740	TAP
Ar	K _α	2,957	PET
Kr	K _α	12,630	PET
Kr	L _α	1,587	PET
Xe	L _α	4,084	PET

4.6. Infrarotspektroskopie

Zur Untersuchung von Zeolithproben durch Infrarotspektroskopie wurden diese zu Pulver zermahlen und jeweils ca. 2 mg mit 300 mg KBr-Pulver vermischt. Aus diesem Pulvergemisch wurden dann rasch mit Hilfe einer hydraulischen Presse der Fa. Perkin-Elmer bei einem Stempeldruck von $7.75 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ unter Vakuum, Preßlinge hergestellt. Die IR-Analyse erfolgte mit einem Perkin-Elmer Modell 283 Spektrometer, das mit einem Nernst-Stift als Strahlungsquelle ausgerüstet ist und zur Datenauswertung an einen Perkin-Elmer 660 Printer angeschlossen ist.

4.7. Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Zeolithe wurde nach der Einpunkt - Methode durch Tieftemperatur - Stickstoffadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) mit einem von der Fa. Ströhlein, Düsseldorf entwickelten Gerät bestimmt. Diese Einpunkt-Methode (es wird nur ein einziger Meßpunkt der Adsorptionisotherme bestimmt) liefert gut reproduzierbare Werte, die im allgemeinen nur 5-10 % kleiner sind als die BET-Standard-Werte (HAUL, DÜMBGEN 1960 u. 1963).

Vor Beginn der eigentlichen Messung ist die Entfernung der bei Zimmertemperatur adsorbierten Fremdmoleküle erforderlich. Diese Entgasung wurde bei 300°C unter Vakuum in einem Ausheizthermostaten vorgenommen, der 8 Adsorptionsgefäße gleichzeitig aufnehmen kann. Danach wurde ein gläsernes Adsorptionsgefäß mit der Probe und ein leeres Vergleichsgefäß an die Apparatur angeschlossen und bei Zimmertemperatur mit Stickstoff bis auf den gleichen Druck gefüllt (s. Abb. 4.9). Beide Gefäße besitzen einschließlich der dazugehörigen Verbindungen gleiches Volumen. Die Kühlung beider Gefäße auf flüssigem Stickstoff bewirkt die Adsorption des Stick-

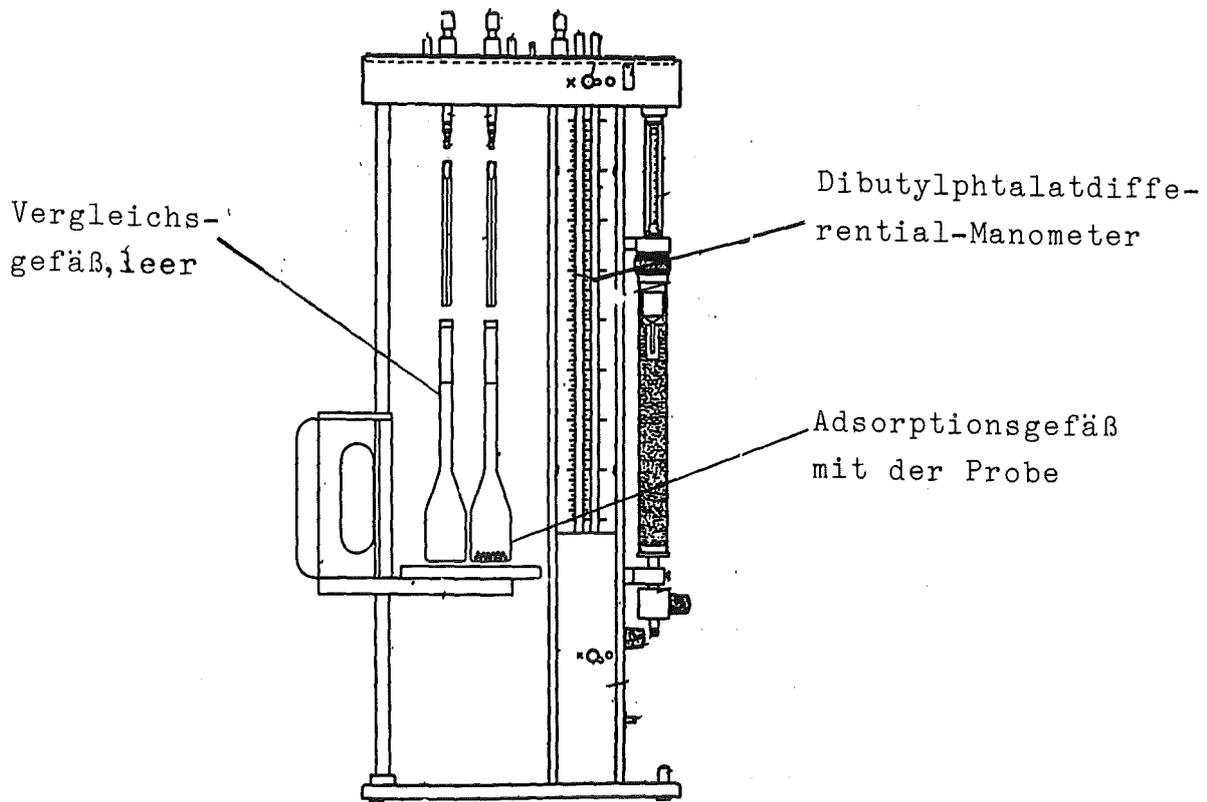


Abb. 4.9 Meßanordnung für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche.

stoffs an der Probe. Dies führt zu einer Druckdifferenz zwischen Adsorptions- und Vergleichsgefäß, die an einem Dibutylphthalatöl-Differentialmanometer abgelesen wird.

Anhand der Probemenge m in Gramm, der Druckdifferenz Δh am Phthalatöl-Differentialmanometer in mm und dem Einfülldruck P_B in mbar, kann die spezifische Oberfläche eines Festkörpers berechnet werden. Hierzu dienen folgende Beziehungen

$$S_g = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot (785 - P) \Delta h \cdot (K_1 + K_2 \cdot P)}{m} \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

$$P = C_1 P_B - C_2 \Delta h$$

$$C_1 = \frac{V + V_z}{V \cdot T_z / T_K + V_z + V_x}$$

$$C_2 = \rho_{\text{Öl}} / \rho_{\text{Hg}}$$

$$K_1 = C_2 (V/T_K + V_z/T_z)$$

$$K_2 = r^2 \gamma / T_z$$

Dabei bedeuten:

V = Volumen des Adsorptions-bzw. Vergleichsgefäßes unter dem fl. N_2 -Niveau (cm^3)

V_z = Volumen der Adsorptions-bzw. Vergleichsseite bei Zimmertemperatur (cm^3)

T_K = Temperatur des Kältebades (K)

T_z = Zimmertemperatur (K)

V_x = Volumenänderung in einem Schenkel des Ölmanometers (cm^3).

ρ = Dichte (g/cm^3)

r = Radius des Manometerrohres (cm)

Mit Stickstoff als Meßgas und Kühlmittel ergeben sich folgende apparaturspezifische Konstanten:

$$C_1 = 0,2782$$

$$C_2 = 0,0770$$

$$K_1 = 0,1027 \quad (cm^3/K)$$

$$K_2 = 6,65 \cdot 10^{-5} \quad (cm^2/K)$$

5. ERGEBNISSE

5.1. Vorbehandlung der Zeolithe

Zeolithe nehmen sehr große Wassermengen auf, die durch Erhitzen unter Vakuum oder atmosphärischem Druck dem Zeolith wieder entzogen werden können, ohne daß dabei die Kristallstruktur kollabiert. Da der Wassergehalt bei der hydrothermalen Verglasung ein wichtiger Parameter ist, wurde die Dehydratation der Zeolithe eingehender untersucht. Dazu wurden mit Wasser gesättigte Zeolithproben bei verschiedenen Temperaturen in einem mit einem Temperaturregler gesteuerten Tiegelofen über mindestens 16 Stunden sowohl unter Atmosphärendruck in einer Porzellanabdampfschale, als auch unter Vakuum (ca. 10^{-2} oder ca 10^{-4} mbar bei einem um Größenordnungen geringeren Wasserdampfpartialdruck) ausgelagert. Danach wurden die Proben rasch ausgewogen, um die Adsorption atmosphärischer Feuchte möglichst gering zu halten. Die Ergebnisse in Abb. 5.1 verdeutlichen den beträchtlichen Einfluß der äußeren Bedingungen auf den sich einstellenden Wassergehalt. KA- und CaA-Zeolith zeigen dabei ähnliches Verhalten, mit dem Unterschied das unter vergleichbaren Bedingungen KA-Zeolith einen größeren Wasserverlust als CaA-Zeolith aufweist (s. Abb. 5.2).

Um die geeignete Trocknungsdauer zu ermitteln, wurden Zeolithproben bei mehreren Temperaturen über einen Zeitraum von bis zu 100 Stunden bei 10^{-4} mbar ausgelagert und der Gewichtsverlust in regelmäßigen Zeitabständen bestimmt. Exemplarisch zeigt Abb. 5.2 rechts oben den zeitlichen Verlauf der Gewichtsabnahme von 1 g CaA Zeolith bei 100 °C. Man erkennt, daß sich nach etwa 10 Stunden Auslagerung ein Plateau einstellt. Der thermische Wasserentzug bei 10^{-2} mbar verlief analog, jedoch etwas langsamer.

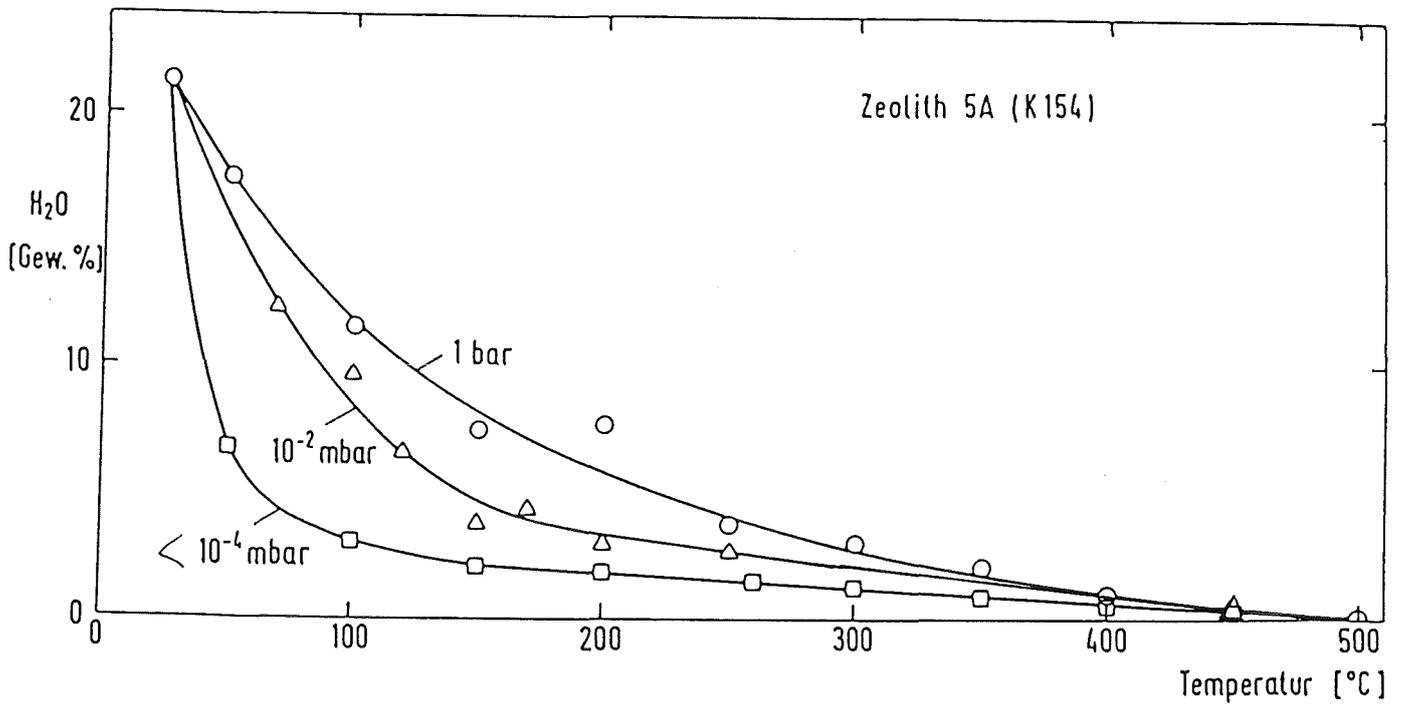


Abb. 5.1 Wasserentzug aus Zeolith CaA(5A) bei verschiedenen Bedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

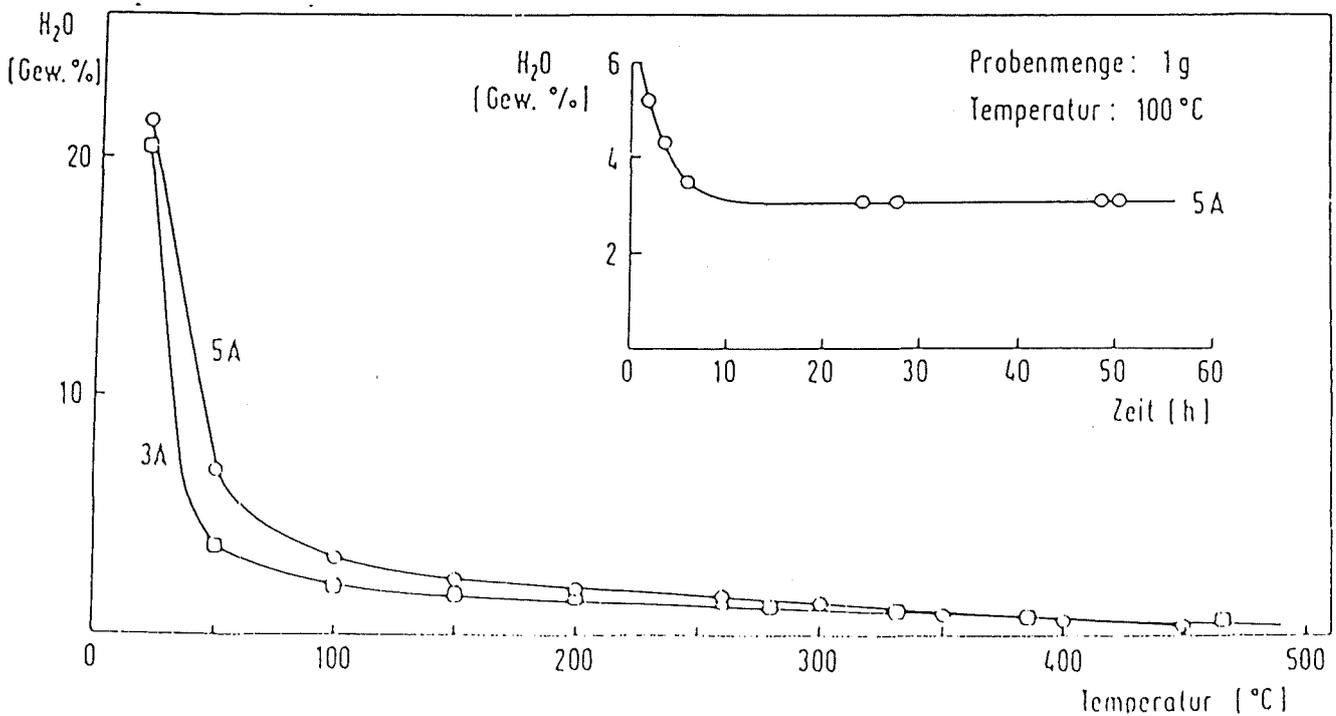


Abb. 5.2 Wasserentzug aus Zeolith KA (3A) und CaA (5A) bei verschiedenen Temperaturen unter einem Vakuum von 10⁻⁴ mbar. Rechts oben wird der Wasserentzug im Langzeitexperiment gezeigt.

Gelegentlich erfolgte die Zeolithvorbehandlung außerhalb des Autoklavs. Um abschätzen zu können, wieviel Wasserdampf ein getrockneter Zeolith im Zeitraum zwischen Vorbehandlung und Probenbeladung zu adsorbieren vermag, wurde die Gewichtszunahme einer bis auf etwa 0,8 Gew. % H_2O entwässerten Probe über viele Stunden verfolgt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Aufnahme von Wasser langsam geschieht: Nach einer Stunde betrug die Gewichtszunahme etwa 1% (die Sättigung stellte sich erst nach Verlauf von mehr als 50 Stunden ein).

5.2. Die Fixierung von Ar, Kr, Xe und Kr/Xe - sowie Ar/Xe- Gemischen in verschiedenen Typ A- Zeolithen

Zur Fixierung eines Edelgases bzw. eines Edelgasgemisches ist eine genau definierte Vorbehandlung der Zeolithgranalien bis auf einen von der gewählten Fixierungstemperatur abhängenden Restwassergehalt erforderlich. Diese Vorbehandlung erfolgte durch Erhitzen unter Vakuum entweder in dem zur Gasverfestigung herangezogenen Autoklaven selbst oder in einem geeigneten Glaskolben. Im letzteren Fall wurden die Granalien nach dem Wasserentzug möglichst rasch in den Autoklaven eingebracht, um die Aufnahme atmosphärischer Feuchte zu minimieren. Wegen der hydrothermalen Unbeständigkeit der Zeolithe geschah das Aufheizen sehr schonend, d.h. mit einem flachen Temperaturprogramm. Zur Gaseinpressung wurde der Autoklav nach einer Dichtheitsprüfung mit einem Druck beaufschlagt, dessen Höhe in erster Linie von der gewählten Fixierungstemperatur abhing. Der Ausgangsdruck konnte unter Zugrundelegung bekannter Adsorptionsisothermen und der Fugazitäten bei Zimmertemperatur bzw. der Fixierungstemperatur des zu verdichtenden Gases, aber auch anhand von Erfahrungswerten abgeschätzt werden. Danach wurde der Autoklav langsam auf die Fixierungstemperatur erhitzt und diese etwa 4 Stunden lang konstant gehalten. Die gewählte Fixierungs-

dauer ist das Ergebnis von orientierenden Versuchen, die gezeigt haben, daß im Bereich der Fehlergrenze die Beladung innerhalb einer Fixierungsdauer von 3 Stunden Höchstwerte erreicht. Nach erfolgtem Gaseinschluß wurde unter Beibehaltung der hohen Temperatur das nicht verfestigte Gas erst in die Atmosphäre entspannt und dann zusätzlich noch eine halbe Stunde lang an der heißen Probe gepumpt. Schließlich wurde der Autoklav bis auf Zimmertemperatur gekühlt und die Proben zur Charakterisierung entnommen. Um eine größere Probenmenge zu erhalten bzw. die Reproduzierbarkeit der Beladung zu bestimmen, wurden gelegentlich zwei oder mehr Proben in verschiedenen Autoklaven mit dem gleichen Druck beaufschlagt. Die Bestimmung der Gesamtbeladung erfolgte nach den in Kapitel 4.3. beschriebenen Methoden.

Die in verschiedenen Typ A Zeolithen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck erzielten Edelgasbeladungen sind in den Tabellen 5.1 - 5.4 zusammengestellt. Die spezifische Oberfläche der Probe ist ebenfalls tabelliert. Umfangreiche Vorversuche zeigten, daß bei Temperaturen von 650 °C gute Reproduzierbarkeit in der Beladung bei gleichzeitig hoher thermischer Beständigkeit der beladenen Proben gewährleistet ist. In der Mehrzahl der Experimente betrug daher die verwendete Fixierungstemperatur 650 °C. Auch der zur Fixierung bei 650 °C erforderliche Restwassergehalt in den Zeolithgranalien konnte durch Vorbehandlung bei 450 °C unter Vakuum problemlos "eingestellt" werden.

Der Austauschgrad zweiwertiger Kationen ist in den Tabellen 5.1 - 5.4 durch das Verhältnis MO/Al_2O_3 angegeben, wobei M = Mg, Ca, Sr usw. bedeutet; ein MO/Al_2O_3 -Verhältnis von 1 entspricht einem vollständigen Austausch. Eine genaue Angabe des MO/Al_2O_3 -Verhältnisses ist nur nach einer kompletten

Tabelle 5.1 : Fixierung von Edelgasen bei 650°C in Zeolith CaA (CaO/Al₂O₃ = 0,79; Bayer K-154), der bei 450 °C und 10⁻² mbar über 16 Stunden vorbehandelt wurde (Restwassergehalt ca. 0,5 Gew.%).

Gas	Fixierungsdruck (bar)	Beladung ⁺⁺ (Norm ml/g)	Aggregatform	Spez. Oberfläche (m ² /g)
Kr	220 c	13,4	Pellets	2,6
Kr	230 a,c	17,2	"	1,6
Kr	500 a,c	24,2	"	1,7
Kr	700 a,c	30,5	"	1,8
Kr	900	30,7	"	1,7
Kr	950	40,8	"	1,5
Kr	1000 a,c	41,8	"	2,0
Kr	1200 a	45,1	"	1,5
Kr	1200 a	45,6	Pulver	5,0
Kr	1200 a	41,7	"	n.b.
Kr	1400 a,c	46,3	Pellets	2,5
Kr	1400 a,c	36,9	"	n.b.
Kr	1400 a,c	37,1	zer. Pellets	n.b.
Kr	1670 b,d	56,8	Pellets	1,1
Kr	1670 b,d	49,4	"	n.b.
Kr	1670 b,d	50,2	zer. Pellets	n.b.
Kr	1940	58,2	Pellets	n.b.
Xe	115	7,1	Pellets	3,2
Xe	180 a,d	14,0	"	1,8
Xe	280 a,d	17,2	"	1,9
Xe	334	19,4	"	1,8
Xe	630	29,0	"	2,3
Xe	650 a,d	30,2	"	1,5
Xe	650 a,d	30,0	zer. Pellets	1,5
Xe	830	35,1	Pellets	2,0
Xe	1000 a,d	40,0	"	1,6
Xe	1190	43,5	"	1,6
Xe	1190	42,6	zer. Pellets	1,6
Xe	1300 a,d	41,5	Pellets	1,6
Xe	1410 a	43,0	"	1,7

⁺⁺ = bezogen auf unbeladenen Zeolith

a = amorpher Zustand röntgendiffraktometrisch nachgewiesen.

b = geringer kristalliner Anteil röntgendiffraktometrisch beobachtet

c = amorpher Zustand im Infrarotspektrum nachgewiesen

d = geringer kristalliner Anteil im Infrarotspektrum beobachtet

n.b. = nicht bestimmt

zer. Pellets = zermahlene Pellets

Tabelle 5.2 : Fixierung von Edelgasen bei 650°C in Zeolith CaA (CaO/Al₂O₃ = 0,79; Bayer K-154), der bei 450 °C und 10⁻² mbar über 16 Stunden vorbehandelt wurde (Restwassergehalt ca. 0,5 Gew.%).

Gas	Fixierungsdruck (bar)	Beladung ⁺ (Norm ml/g)	Aggregatform	Spez. Oberfläche (m ² /g)
Ar	120 a, d	6,0	Pellets	10,0
Ar	300 a, c	14,1	"	1,7
Ar	450 a, c	20,9	"	1,8
Ar	700 a, c	30,7	"	1,8
Ar	925 a, c	41,1	"	1,7
Ar	1280 a, c	38,2	"	1,6
Ar	1435 a, d	54,1	"	1,6
Ar	1750 a, c	54,0	"	n.b.
Xe/Kr=0,96	50	5,0	Pellets	2,9
"	140 a, c	13,3	"	1,6
"	180	15,5	"	n.b.
"	250 a	17,6	"	2,3
"	300	17,3	Tablette	n.b.
"	350 a, c	24,2	Pellets	1,8
"	650 c	33,9	"	1,6
"	840 d	43,3	"	1,6
"	1280	51,5	"	n.b.
"	1600	51,5	"	n.b.
"	1750 a	57,7	"	n.b.
Xe/Kr=2,84	200	17,2	Pellets	n.b.
"	1912	61,6	Pellets	n.b.
Xe/Ar=0,93	50 b, d	1,8	Pellets	4,1
"	250 a, c	12,4	"	1,8
"	750 a, c	28,4	"	1,6
"	1400 a	47,4	"	n.b.
"	1400	46,5	"	n.b.
"	1900 a, c	47,0	"	1,8
"	2200 a	66,2	"	n.b.

++ = bezogen auf unbeladenen Zeolith

a = amorpher Zustand röntgendiffraktometrisch nachgewiesen.

b = geringer kristalliner Anteil röntgendiffraktometrisch beobachtet

c = amorpher Zustand im Infrarotspektrum nachgewiesen

d = geringer kristalliner Anteil im Infrarotspektrum beobachtet

n.b. = nicht bestimmt

Tabelle 5.3: Fixierung von verschiedenen Gasen in Typ A Zeolith bei unterschiedlichen Bedingungen.

Zeolith (MO/Al ₂ O ₃ , M=Mg, Ca, usw.)	Vorbehandlung	Gas	Fixierungs- temperatur (°C)	Fixierungs- druck (bar)	Beladung (Norm ml/g)	Spez. Ober- fläche (m ² /g)
CaA (0,79)	16 h bei 340 °C/10 ⁻² mbar	Ar	660	800 b	11,0	4,5
CaA (0,79)	16 h bei 100 °C/10 ⁻² mbar	Kr	430	1200	35,2	n.b.
CaA (0,79)	16 h bei 450 °C/10 ⁻² mbar	Kr	500	263 d	15,6	n.b.
MgA (0,78)	"	Kr	650	1320 c	46,9	3,3
MgA (0,78)	"	Kr	650	1400 a,c	44,0	2,2
SrA (0,77)	"	Kr	650	560 a,c	16,6	n.b.
SrA (0,77)	"	Kr	650	600 a,c	17,4	n.b.
CsA (0,77)	"	Kr	650	1500	45,7	n.b.
CaA (0,91)	"	Xe/Ar=0,93	650	1400	54,2	n.b.
MgA (0,78)	"	Xe/Ar=0,93	650	2100	61,4	2,7
SrA (0,77)	"	Xe/Ar=0,93	650	1400	40,1	1,5
NaA	16 h bei 150 °C/10 ⁻² mbar	CO ₂	490	200	38,0	1,6

a= amorpher Zustand röntgendiffraktometrisch beobachtet.

b= geringer kristalliner Anteil röntgendiffraktometrisch beobachtet.

c= amorpher Zustand im Infrarotspektrum nachgewiesen

d= geringer kristalliner Anteil im Infrarotspektrum beobachtet

++ bezogen auf unbeladene Zeolith

n.b. nicht bestimmt

Tabelle 5.4 Fixierung von verschiedenen Edelgasen in Typ A Zeolithen bei 650 °C. Die Vorbehandlung der Proben geschah bei 450 °C und 10^{-2} mbar.

Zeolith (MO/Al $\frac{0}{2\ 3}$ M=Ca, Mg, usw.)	Gas	Fixierungs- druck (bar)	Beladung ⁺⁺ (Norm ml/g)	Spez. Oberfläche (m ² /g)
CaA (0,30)	Kr	1200	51,5	n.b.
CaA (0,47)	Kr	1200	52,7	n.b.
CaA (0,68)	Kr	1200	48,6	n.b.
CaA (0,79)	Kr	1200	45,2	n.b.
CaA (0,79)	Kr	1200	51,2	n.b.
CaA (0,91)	Kr	1200	50,2	n.b.
CsA	Ne	1100	46,2	n.b.
MgA(0,78)	Ar	1000	44,7	2,0

++ bezogen auf unbeladenen Zeolith

n.b. nicht bestimmt

chemischen Analyse des Zeoliths möglich: Im Zeolith existieren neben den Hauptkationen oftmals geringe Mengen anderer ein- bzw. zweiwertiger Kationen; außerdem ist das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis nicht immer entsprechend der Löwensteinregel (LÖWENSTEIN 1954) genau zwei, sondern weicht unter Umständen erheblich sowohl in Richtung auf Silizium-Reichtum, als auch - z. B. wegen Okklusion von Aluminiumhydroxid im Kristallgitter während der Zeolithsynthese (BASLER, MAIWALD 1979) - in Richtung auf Aluminium-Reichtum von zwei ab.

Die chemische Analyse (Emission, Atomabsorptionsspektroskopie und Gravimetrie) des in der Mehrzahl der Experimente verwendeten CaA (K-154) Zeoliths ergab folgende Zusammensetzung (in Gew.%):

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O
35,4	29,7 _{+2,3}	12,9 _{+0,1}	5,1	0,5	0,1

Die resultierenden Verhältnisse sind

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0 \quad \text{und} \quad \text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8.$$

5.3. Bestimmung der Beladung von Edelgasgemisch-Enkapsulaten

Wenn Edelgasgemische in Zeolithen verfestigt werden, muß die gegebenenfalls auftretende, präferentielle Sorption experimentell überprüft werden. Hierzu wurden (Xe/Kr = 1/1)- und (Xe/Ar = 1/1) -Gemische bei 650 °C in Zeolith 5A ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,79$) immobilisiert. Die Bestimmung der Gesamtbeladung geschah nach den in Abschnitt 4.3. beschriebenen Methoden.

Für die Ermittlung der Gesamtbeladung sowie des Xe/Ar-Verhältnisses erwies sich die in Abschnitt 4.2.2 umrissene Versuchsanordnung als besonders günstig. Zur Analyse der

eingeschlossenen Gase wurden die mit einem Gasgemisch beladenen Zeolithproben in einem Quarzschiffchen über einen Zeitraum von 1 Stunde bei 1050°C unter ständigem Umwälzen eines Trägergases erhitzt. Als Trägergas wurden etwa 1,3 Norm l Neon verwendet, dessen ^{22}Ne -Isotop mit einer natürlichen Häufigkeit von 9,22% einen für die Massenspektrometrie geeigneten Bezugsspektrallieferant liefert. Vor jeder Bestimmung wurde durch Verdünnung eines herkömmlichen Xe/Ar-Gemisches (51,7% Argon und 48,3% Xenon) mit Neon eine Eichkurve erstellt. Dabei wurden Konzentrationen unter 180 ppm Ar bzw. 800 ppm Xe im Ne vermieden. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß bei höherer Verdünnung eine Abweichung von der Linearität eintritt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in den Tabellen 5.5 und 5.6 aufgeführt. Sowohl die Gasgemischbeladung als auch die relative Konzentration der Edelgase im Enkapsulat wurden mehrmals massenspektrometrisch und/oder gaschromatographisch bestimmt.

5.4. Bestimmung der Edelgasleckage

Vor jeder Leckage-Versuchsreihe wurde die jeweilige Probe sorgfältig charakterisiert. Den IR- bzw. röntgendiffraktometrischen Spektren konnte entnommen werden, ob die ursprüngliche Kristallstruktur eine völlige Zerstörung erfahren hatte oder noch anteilig vorhanden war. Auch die Umkristallisation zum Anorthit (PENZHORN, MERTIN 1984) konnte mit diesen instrumentellen Methoden nachgewiesen werden. Außerdem deuten spezifische Oberflächen der beladenen Proben, die größer als 3 m²/g sind, auf kristalline Anteile hin.

Zur Bestimmung der Leckage wurden mit Edelgas beaufschlagte Proben in Quarzampullen (s. Abb. 5.4) eingebracht und ca. 12 h bei 10⁻³ mbar evakuiert. Danach wurden die Ampullen unter ständigem Evakuieren zugeschmolzen und bei hohen Tempera-

Tabelle 5.5 : Gesamtbeladung und Xe/Kr-Verhältnis im verglasten CaA Zeolith ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,79$) nach Fixierung eines Xe/Kr = 1/1 - Gemisches bei 650°C und verschiedenen Drücken.

Fixierungsdruck (bar)	Beladung ⁺⁺ (Norm ml/g)	Xe/Kr ¹
50	5,0 ± 0,11	1,43 ± 0,11 (4)
140	13,3 ± 0,24	1,40 ± 0,15 (3)
250	17,6 ± 0,80	1,38 ± 0,16 (3)
350	24,2 ± 0,90	1,30 ± 0,08 (2)
650	33,9 ± 0,92	1,27 ± 0,08 (3)
840	43,3 ± 0,95	1,19 ± 0,06 (4)
1050 ²	12,7 ± 0,64	1,35 ± 0,00 (2)
1280	51,9 ± 1,12	1,18 ± 0,03 (3)
1750	57,7 ± 2,15	1,19 ± 0,07 (2)

¹ Die Zahl der gaschromatographisch aus einer Molekularsieb und/oder Porapak Q -Säule analysierten Proben ist in Klammern aufgeführt.

² Diese Probe zeigte im Infrarotspektrum eine unvollständige Kristallzerstörung (starke Absorptionsbande bei 555 cm^{-1} , spez. Oberfläche $545 \text{ m}^2/\text{g}$).

⁺⁺ bezogen auf unbeladenen Zeolith

Tabelle 5.6 : Gesamtbeladung und Xe/Ar-Verhältnis im verglasten CaA Zeolith ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,79$) nach Fixierung eines Ar/Xe = 1/1 - Gemisches bei 650°C und verschiedenen Drücken.

Fixierungsdruck (bar)	Beladung ⁺⁺ (Norm ml/g)	Xe/Ar ¹
50	1,8 ± 0,09	1,93 ± 0,49 (3)
250	12,4 ± 0,22	1,77 ± 0,53 (3)
750	28,3 ± 1,05	1,43 ± 0,25 (3)
1400	47,4 ± 0,85	1,20 ± 0,25 (3)
1900	47,0 ± 1,74	1,08 ± 0,02 (3)

¹ Die Zahl der gaschromatographisch bzw. massenspektrometrisch analysierten Proben wird in Klammern angegeben.

⁺⁺ bezogen auf unbeladenen Zeolith

turen ausgelagert. Die Auslagerung geschah in fünf, jeweils auf einer bestimmten Temperatur konstant gehaltenen Muffelöfen. In jedem Ofen befanden sich die Quarzampullen in einer von insgesamt 36 genau angepaßten Bohrungen eines Edelstahlblocks. Dadurch war eine Auslagerung aller Ampullen in einem Ofen bei ein und derselben Temperatur auf $\pm 3^{\circ}\text{C}$ gewährleistet. Die Temperaturmessung und -überwachung erfolgte mit Ni/CrNi-Thermoelementen, die an einen Punkschreiber angeschlossen waren und tief in eigens für diese Zwecke in den Blöcken vorgesehenen Bohrungen steckten.

Die kumulative Leckage aus amorphen Enkapsulaten wurde in regelmäßigen Zeitabständen über einen langen Zeitraum (bis 115 Tage) verfolgt. Wegen der ausgedehnten Auslagerungszeit erübrigte sich in den meisten Fällen eine Korrektur für die am Anfang und am Ende eines jeden Experimentes anfallende Aufheiz- bzw. Abkühlzeit. Die thermisch freigesetzte Gasmenge wurde nach der in Abschnitt 4.3. beschriebenen 2. Methode bestimmt. Das Bezugsgas wurde vor jeder gaschromatographischen Bestimmung auf Reinheit untersucht und jede Zeolithprobe mindestens zweimal gaschromatographisch analysiert. Dabei konnten noch $6 \cdot 10^{-5}$ g Xe/g Zeolith, $2 \cdot 10^{-6}$ g Kr/g Zeolith bzw. $2 \cdot 10^{-5}$ g Ar/g Zeolith nachgewiesen werden. Allgemein erfolgte die Auslagerung der Probe im Temperaturbereich 455 bis 650 $^{\circ}\text{C}$, in einigen Fällen sogar bei 720 bzw. 754 $^{\circ}\text{C}$.

Um zu prüfen, ob die Kationenzusammensetzung des Zeoliths bzw. die Gasart die thermische Edelgasfreisetzung beeinflussen, wurde die Ausgasung von Ar, Kr und Xe aus verglastem Mg-, Ca- und Sr- Zeolith untersucht (vgl. Tab. 5.7-5.20). Ergebnisse aus Versuchsreihen mit Proben unterschiedlicher Beladung lieferten Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Gasfreisetzung vom Belegungsgrad (s. z.B. Tab. 5.7 - 5.20). In zwei Versuchsreihen wurde die Edelgasleckage bis zur

Tabelle 5.7: Ar-Leckage aus verglastem Zeolith in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith: CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79) Vorbehandlung: 10,5 h bei 340°C/10 ⁻² mbar Fixierungsbedingungen: 800 bar / 660 °C Beladung: 11,0 Norm ml Ar/g		
Temperatur °C	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	Leckage %
455	3,00	2,5
455	5,39	3,7
455	6,50	5,6
455	10,72	8,0
500	2,00	4,2
500	4,24	3,1
500	4,80	9,3
500	5,74	13,1
500	7,42	15,2
550	2,20	12,3
550	3,87	18,5
550	4,58	24,5
550	6,71	36,1
550	9,17	45,9
600	2,25	24,1
600	3,35	31,0
600	4,47	44,5
600	5,71	63,2
600	6,71	76,1

Tabelle 5.8 : Kr-Leckage aus verglastem Zeolith in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith MgA(MgO/Al ₂ O ₃ = 0,78) Vorbehandlung: 16 h bei 450°C/10 ⁻² mbar Fixierungsbedingungen: 1400 bar / 650 °C Beladung: 44,0 Norm ml Kr/g		
Temperatur °C	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	Leckage %
500	2,70	0,04
500	4,25	0,10
500	6,00	0,16
500	6,75	0,19
570	2,70	0,24
570	3,90	0,37
570	5,00	0,48
570	9,50	0,96
630	2,65	0,60
630	4,24	0,96
630	5,48	1,16
630	6,71	1,48
650	2,80	0,78
650	4,25	1,25
650	5,50	1,53
650	6,75	1,84
720	3,74	26,10
720	6,00	49,10
720	7,14	50,90
720	9,43	64,10

Tabelle 5.9: Kr-Leckage aus verglastem Zeolith in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith CaA ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,79$) Vorbehandlung: 16 h bei $450^\circ\text{C}/10^{-2}\text{mbar}$ Fixierungsbedingungen: 230 bar / 650°C Beladung: 17,2 Norm ml Kr/g		
Temperatur $^\circ\text{C}$	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) $^{1/2}$	Leckage %
553	2,24	0,09
553	3,16	0,14
553	4,12	0,16
553	5,00	0,21
583	2,24	0,21
583	3,16	0,29
583	4,12	0,39
583	4,90	0,45
616	2,24	0,30
616	3,16	0,51
616	4,12	0,71
616	5,00	0,93

Tabelle 5.10 : Kr-Leckage aus verglastem Zeolith in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith CaA ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,79$)
Vorbehandlung: 16 h bei $450^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar
Fixierungsbedingungen: 500 bar / 650°C
Beladung: 24,2 Norm ml Kr/g

Temperatur $^\circ\text{C}$	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) $^{1/2}$	Leckage %
602	3,16	0,49
602	4,00	0,56
602	5,10	0,73
602	5,83	0,94
602	6,78	1,10
647	3,16	1,17
647	4,00	1,42
647	5,10	2,05
647	5,83	2,64
647	6,71	2,94
662	3,16	1,20
662	4,00	1,80
662	5,10	2,64
662	5,83	3,03
662	7,08	3,86

Tabelle 5.11 : Kr-Leckage aus verglastem Zeolith in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith CaA (CaO/Al O = 0,79)
Vorbehandlung : 16 h bei 450 °C/10²mbar
Fixierungsbedingungen : 1200 bar / 650 °C
Beladung : 45,1 Norm ml Kr/g

Temperatur °C	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	Leckage %
500	4,12	0,16
500	5,74	0,20
500	6,63	0,24
500	7,68	0,30
580	4,12	0,68
580	5,00	0,90
580	5,74	1,02
580	6,71	1,19
650	3,46	2,5
650	4,12	2,42
650	4,90	2,92
650	6,20	3,49

Tabelle 5.12 : Kr-Leckage aus verglastem Zeolith in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith CaA ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,79$)
 Vorbehandlung: 16 h bei $450^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar
 Fixierungsbedingungen: 1670 bar / 650°C
 Beladung: 56,8 Norm ml Kr/g

Temperatur $^\circ\text{C}$	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	Leckage %
660	1,00	0,5
660	1,90	1,2
660	2,65	1,9
660	3,32	3,0
660	3,73	2,6
660	4,80	3,7
660	6,08	4,8
660	6,63	5,0
660	7,75	6,2
701	0,67	1,2
701	1,57	3,9
701	2,20	6,8
701	4,80	13,6
754	0,15	15,2
754	0,41	44,5
754	0,74	69,9
754	0,88	73,0
754	1,32	76,0

Tabelle 5.13 Leckage aus verglastem Zeolith bei 604°C in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer aus Proben verschiedener Ausgangsbeladung

		Ausgangsbeladung (Norm ml Kr/g)				
		24,2	30,5	40,8	41,8	46,5
$\sqrt{\text{Zeit}}$	(d) ^{1/2}	% Leckage	% Leckage	% Leckage	% Leckage	% Leckage
	2,45	-	-	-	0,43	-
	3,00	-	-	-	-	1,64
	3,16	0,49	0,40	0,42	-	-
	4,00	0,56	-	-	-	-
	4,12	-	-	0,56	-	-
	4,58	-	0,51	0,57	-	2,40
	4,69	-	-	-	1,06	-
	5,10	0,73	-	-	-	-
	5,30	-	0,61	-	-	-
	5,57	-	-	-	-	3,50
	5,83	-	-	-	1,08	-
	5,92	-	0,65	-	-	-
	6,00	0,92	-	-	-	-
	6,08	-	-	0,84	-	-
	6,63	-	0,84	-	-	3,62
	6,78	1,10	0,80	0,93	-	3,62
	7,94	-	-	-	1,70	-
	8,54	-	-	-	1,81	-

Zeolith: CaA (CaO/Al₂O₃=0,79)
Edelgas: Krypton

Vorbehandlung: 16 h bei 450°C/10²mbar
Fixierungsbed.: s. Tab. 5.1

Tabelle 5.14 : Kr-Leckage aus verglastem Zeolith in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith SrA($\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,77$)

Vorbehandlung: 16 h bei $450^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar

Fixierungsbedingungen: 560 bar / 650°C

Beladung: 16,6 Norm ml Kr/g

Temperatur $^\circ\text{C}$	$\sqrt{\text{Zeit}}$ $(\text{d})^{1/2}$	Leckage %
500	3,00	0,015
500	4,24	0,010
500	5,48	0,025
500	6,71	0,027
600	3,00	0,09
600	4,24	0,13
600	5,48	0,15
600	6,71	0,22
650	3,00	0,15
650	4,24	0,24
650	5,48	0,28
650	6,71	0,30

Tabelle 5.15 : Ar/Xe-Leckage aus verglastem Zeolith in
Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer
bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith MgA(MgO/Al₂O₃ = 0,78)
 Vorbehandlung: 16 h bei 450°C/10⁻² mbar
 Gasgemisch: Xe/Ar = 1/1
 Fixierungsbedingungen: 2100 bar / 650 °C
 Beladung: 25,5 Norm ml Ar/g
 35,9 Norm ml Xe/g

Temperatur °C	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	% Leckage	
		Xenon	Argon
455	4,77	u	0,1
455	5,48	u	1,4
455	6,32	u	2,5
455	8,60	u	3,1
530	3,87	1,1	6,0
530	5,00	1,4	6,9
530	6,24	1,7	11,7
530	8,06	2,4	15,3
570	3,87	1,8	12,2
570	5,0	1,1	15,0
570	5,48	1,3	16,2
570	6,24	3,0	20,6
570	8,06	3,8	23,7
630	3,46	5,6	43,1
630	3,87	5,7	47,1
630	5,48	6,5	62,0
630	6,00	7,0	71,6
630	7,87	10,5	87,8

u = unter der Nachweisgrenze

Tabelle 5.16 : Kr/Xe-Leckage aus verglastem Zeolith in
Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer
bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith CaA(CaO/Al₂O₃= 0,79)
 Vorbehandlung: 16 h bei 450°C/10⁻² mbar
 Gasgemisch: Xe/Kr = 1/1
 Fixierungsbedingungen: 1750 bar / 650 °C
 Beladung: 25,9 Norm ml Kr/g
 31,8 Norm ml Xe/g

Temperatur °C	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	% Leckage	
		Xenon	Krypton
500	3,16	0,22	0,68
500	4,47	0,47	0,93
500	5,57	0,43	0,95
500	6,36	0,49	1,07
500	7,14	0,51	1,24
500	8,72	0,74	1,48
600	3,16	2,80	4,60
600	4,80	6,30	8,60
600	5,57	7,80	10,30
600	6,32	9,60	12,60
600	7,24	11,20	14,10
600	8,72	11,00	14,30
650	3,16	10,20	14,20
650	4,80	16,60	21,90
650	6,32	23,60	30,10
650	7,14	24,70	31,30
650	8,00	28,20	37,00
650	8,72	36,20	39,70

Tabelle 5.17 : Ar/Xe-Leckage aus verglastem Zeolith in
Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer
bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith CaA(CaO/Al₂O₃ = 0,79)
 Vorbehandlung: 16 h bei 450°C/10⁻²mbar
 Gasgemisch: Xe/Ar = 1/1
 Fixierungsbedingungen: 2200 bar / 650 °C
 Beladung: 26,7 Norm ml Ar/g
 39,5 Norm ml Xe/g

Temperatur °C	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	% Leckage	
		Xenon	Argon
440	4,47	u	0,8
440	5,48	u	1,1
440	6,16	u	1,2
440	7,68	u	1,6
440	8,72	u	1,7
530	3,61	0,8	3,4
530	5,29	1,7	4,5
530	6,16	3,2	5,3
530	6,16	3,2	6,2
530	7,21	8,5	3,6
530	8,31	6,6	3,8
570	3,61	3,5	10,6
570	5,29	4,5	15,4
570	6,16	5,8	22,6
570	6,16	6,2	24,0
570	7,68	6,6	26,0
570	8,72	8,9	30,8
630	3,61	14,0	25,2
630	5,29	19,7	39,6
630	5,92	24,3	39,5
630	6,16	24,4	54,3
630	7,00	35,2	66,5
630	7,68	38,5	68,6

u = unter Nachweisgrenze

Tabelle 5.18 : Xe-Leckage aus verglastem Zeolith in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith CaA(CaO/Al ₂ O ₃ =0,79) Vorbehandlung: 16 h bei 450°C/10 ⁻² mbar Fixierungsbedingungen: 1410 bar / 650 °C Beladung: 43,0 Norm ml Xe/g		
Temperatur °C	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	Leckage %
530	3,61	0,27
530	5,10	0,46
530	6,78	0,61
530	7,87	0,66
530	9,17	0,73
530	10,05	1,26
580	3,61	1,80
580	5,10	2,80
580	6,75	4,80
580	9,17	5,20
580	10,15	5,40
630	3,61	4,40
630	5,00	6,30
630	6,78	9,60
630	8,00	10,00
630	10,15	14,40

Tabelle 5.19 Leckage aus verglastem Zeolith bei 638°C in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer aus Proben verschiedener Ausgangsbeladung.

Zeolith : CaA (CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79)		Vorbehandlung : 16h bei 450°C/10 ⁻² mbar				
Edelgas : Xenon		Fixierungsbed.: s. Tab. 5.1				
$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	Ausgangsbeladung (Norm ml Xe/g)					
	14,0	19,4	30,2	40,0	43,5	
	% Leckage	% Leckage	% Leckage	% Leckage	% Leckage	
1,72	0,21	0,20	0,64	0,82	1,80	
2,23	0,41	0,32	1,04	1,23	2,65	
2,64	0,47	0,35	1,39	1,51	-	
3,27	0,70	0,47	-	2,05	3,46	
4,12	1,27	0,71	-	-	-	

Tabelle 5.20 : Ar/Xe-Leckage aus verglastem Zeolith in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith SrA(SrO/Al₂O₃ = 0,77)

Vorbehandlung: 16 h bei 450°C/10⁻²mbar

Gasgemisch: Xe/Ar = 1/1

Fixierungsbedingungen: 1400 bar / 650 °C

Beladung: 14,2 Norm ml Ar/g
25,9 Norm ml Xe/g

Temperatur °C	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ¹ / ²	% Leckage	
		Xenon	Argon
455	5,48	u	0,30
455	6,32	u	0,54
455	7,81	u	0,69
455	8,72	u	0,80
530	2,45	0,10	0,70
530	3,74	0,20	1,60
530	5,29	0,30	2,50
530	6,32	0,50	2,30
530	7,81	0,70	3,50
530	8,72	0,70	3,60
570	3,74	2,30	2,60
570	5,29	2,60	3,80
570	5,47	2,90	4,20
570	6,32	3,20	4,60
570	8,72	5,80	9,90
630	3,74	3,00	6,00
630	5,20	5,40	7,80
630	6,71	7,30	11,00

u = unter Nachweisgrenze

Tabelle 5.21 : Vergleich der Kr-Leckage bei 604 °C aus Pellets und zermahlene Pellets des amorphen Zeoliths CaA.

Zeolith CaA ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) = 0,79
Vorbehandlung : 450 °C bei 10^{-2} mbar
Gas: Krypton
Fixierungsbedingungen: 1400 bar/650°C
Beladung: 37 Norm ml Kr/g

$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	% Leckage	
	Pellets	Zermahlene Pellets
2,24	-	0,9
3,00	1,3	-
4,58	1,7	3,1
5,66	2,8	4,2
6,85	3,7	4,4
8,54	4,3	5,5

Tabelle 5.22 : CO₂-Leckage aus verglastem Zeolith in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

Zeolith NaA(4A)		
Vorbehandlung: 16 h bei 150°C/10 ⁻² mbar		
Fixierungsbedingungen: 200 bar / 490 °C		
Beladung: 38,0 Norm ml CO ₂ /g		
Temperatur °C	$\sqrt{\text{Zeit}}$ (d) ^{1/2}	Leckage %
438	3,00	11,0
438	3,74	13,0
438	5,92	17,0
477	2,65	20,2
477	3,74	27,5
477	4,80	33,2
477	4,80	33,6
477	5,57	38,2
535	3,32	45,0
535	4,47	62,0
535	5,39	66,0
535	6,00	72,0
603	2,65	64,0
603	4,50	78,0
603	5,40	79,0
603	6,70	80,0

Freisetzung des Hauptanteils des eingeschlossenen Gases verfolgt (s. Tab 5.8 und 5.12). Eine Versuchsreihe galt der Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Stofftransport-Teilvorganges (s. Tab. 5.21). Schließlich wurde die CO₂-Leckage aus einer verglasten NaA-Probe, die 38 Norm ml CO₂/g enthielt im Temperaturbereich 438 bis 603 °C gemessen (s. Tab. 5.22).

5.5. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung des beladenen Trägermaterials liefert aussagekräftige Informationen über das Ausmaß der Verglasung. Exemplarisch zeigt Abb. 5.5 Röntgenbeugungsdiagramme einiger Kr-Enkapsulate (s.Tab. 5.1 u. 5.3). Weitere mit dieser Methode charakterisierte Proben sind in Tab. 5.1 - 5.3 aufgeführt. Wenn Reste zeolitischer

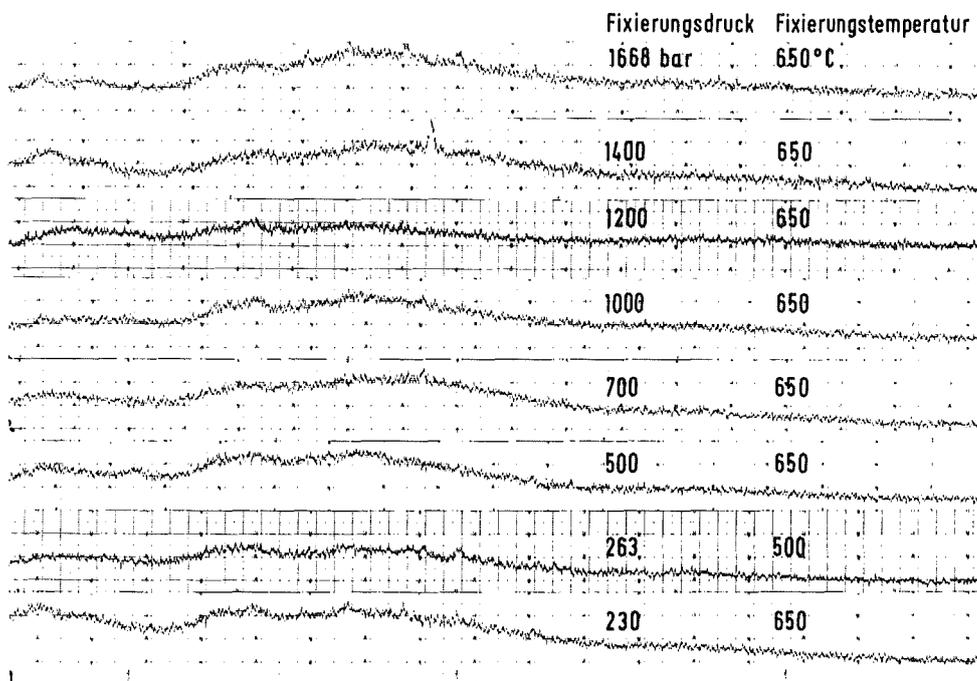


Abb. 5.5 Röntgenbeugungsdiagramme von mit Krypton beaufschlagten bei 500 °C und 650 °C verglasten CaA Zeolithproben.

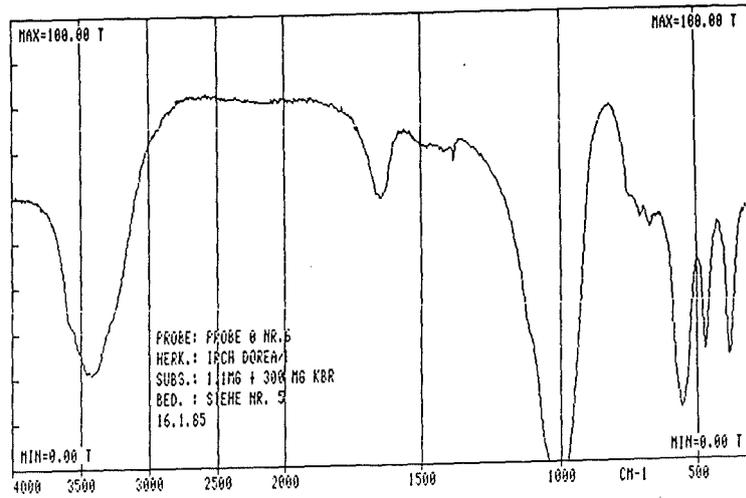
Struktur zu beobachten waren, ist dies in den Tabellen vermerkt worden.

5.6. Infrarotspektroskopie Untersuchungen

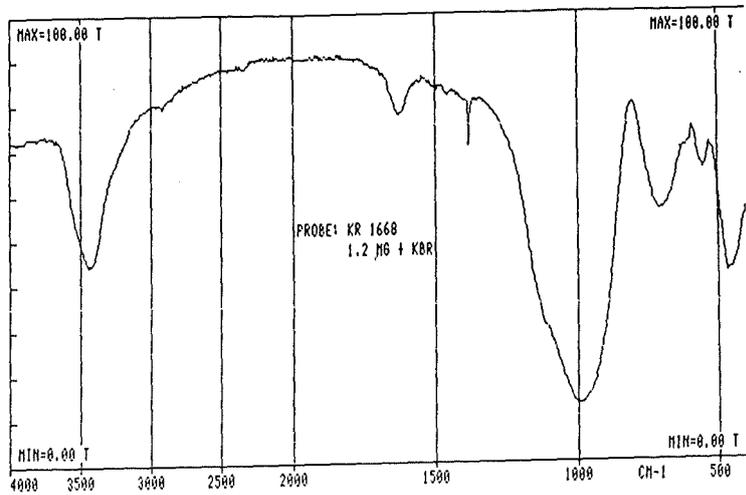
Das charakteristische IR-Spektrum der Typ A Zeolith-Ausgangssubstanz wird in Abb. 5.6a gezeigt. Um mehr Informationen über die durch den Verglasungsvorgang an den eingesetzten Zeolithen hervorgerufenen Veränderungen zu erhalten, sind mit Edelgas beaufschlagte Proben infrarotspektrometrisch untersucht worden. Die nach Belegung mit Edelgas auftretenden Bandenveränderungen verdeutlichen die IR-Spektren in Abb. 5.6b und 5.6c. Die Spektren gehören zu Proben, deren Röntgenbeugungsdiagramme auf nicht vollständige (650 °C/1668 bar, Abb. 5.6b) bzw. vollständige (650 °C/1000 bar, Abb. 5.6c) Gitterzerstörung schließen lassen (s. Abb. 5.5). Der röntgenographische Befund wird durch die IR-Spektren bestätigt: Die Intensität der Bande bei 550 cm^{-1} nimmt mit fortschreitendem Kristallzerfall zunächst ab (Abb. 5.6b), um dann völlig zu verschwinden (Abb. 5.6c). Darüberhinaus ist zu beobachten, daß sich mit einsetzender Gitterzerstörung die Banden bei 1000 cm^{-1} und bei 470 cm^{-1} verbreitern und die Intensität der starken Bande bei 3450 cm^{-1} und der schwachen Bande im Bereich zwischen 1600 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} deutlich abnehmen.

5.7. Ermittlung der spezifischen Oberfläche

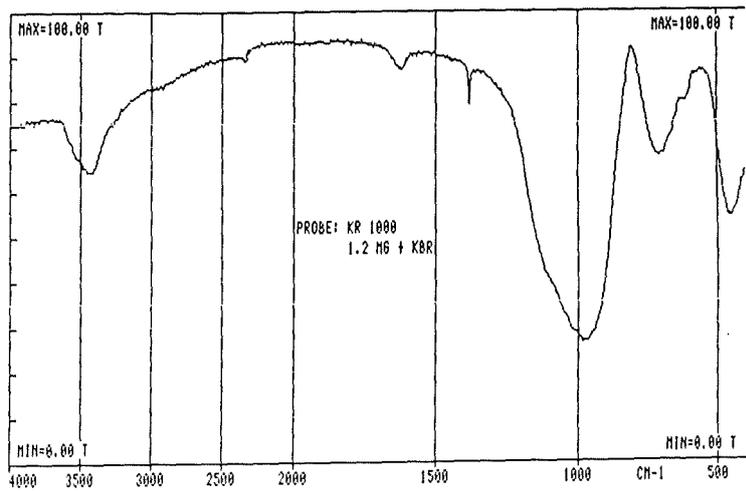
Die nach der in Abschnitt 4.7. erläuterten Methode ermittelten spezifischen Oberflächen sind in den Tabellen 5.1 - 5.4 enthalten. Die spezifische Oberfläche des vollkommen entwässerten CaA-Zeoliths wurde zu $504 \pm 12\text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt.



a)



b)



c)

Abb. 5.6 Infrarot Spektren: a) CaA Zeolith b) CaA Zeolith mit Kr bei 650 °C und 1668 bar beaufschlagt und c) CaA Zeolith mit Kr bei 650 °C und 1000 bar beaufschlagt.

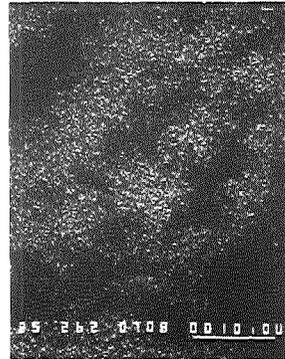
5.8. Mikrobereichanalyse

Zu den Untersuchungsmöglichkeiten dieser Methoden zählen Elementverteilungsbilder. Hierzu wird mit einem Elektronenstrahl ein Stück der Oberfläche abgetastet. Die dabei emittierten Röntgenquanten, die charakteristisch für die anwesenden Elemente, z.B. Si, Al oder Edelgas sind, werden als elektrisches Signal mit einem Spektrometer erfaßt (s.Tab. 4.1) und erscheinen auf einem Bildschirm als helles Punktraster. Weiterhin können Sekundärelektronenbilder aufgenommen werden, die eine topographische Abbildung der Probenoberfläche gestatten. Sie entstehen, wenn ein gebündelter Elektronenstrahl auf eine Oberfläche trifft und die dabei emittierten Sekundärelektronen registriert werden. Schließlich ist die Aufnahme von Röntgenspektren möglich. In diesem Fall wird der Elektronenstrahl auf eine bestimmte Stelle des Präparates gerichtet und die erzeugte Röntgenstrahlung analysiert.

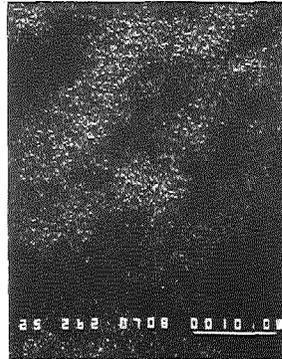
Sekundärelektronenbilder der CaA-Zeolith Ausgangsubstanz sowie eines mit 58,2 Norm ml Kr/g beaufschlagten Enkapsulates bzw. der gleichen Probe nach völliger Entgasung durch Ausglühen bei 950 °C zeigen Abb. 5.7 - 5.9. Zusammen mit der topographischen Untersuchung einer Pellet-Oberflächenzone wurde von der gleichen Zone eine Elementanalyse und -verteilung aufgenommen(s.Abb. 5.7 - 5.10). In analoger Weise wurden zwei weitere Enkapsulatproben, die mit 57,7 Norm ml (Xe + Kr)/g bzw. 66,2 Norm ml (Xe+Ar)/g beaufschlagt waren, examiniert (s. Abb. 5.11 und 5.12).



a



b



c

Abb. 5.7

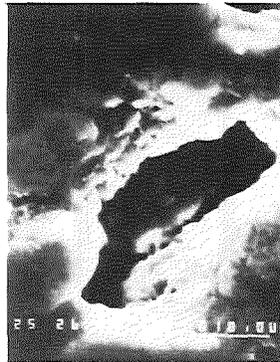
Zeolith CaA

(CaA/Al₂O₃=0,79)

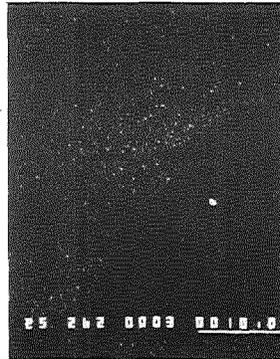
a) Sekundärelektronenbild

b) Si- Verteilungsbild

c) Ar- Verteilungsbild



a



c



b



d

Abb. 5.8

Krypton Enkapsulat

a) Sekundärelektronenbild

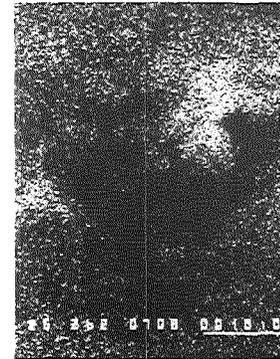
b) Si-Verteilungsbild

c) Al-Verteilungsbild

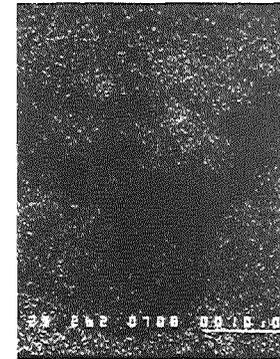
d) Kr-Verteilungsbild



a



b



c

Abb. 5.9

Entgastes Enkapsulat

a) Sekundärelektronenbild

b) Si-Verteilungsbild

c) Al-Verteilungsbild

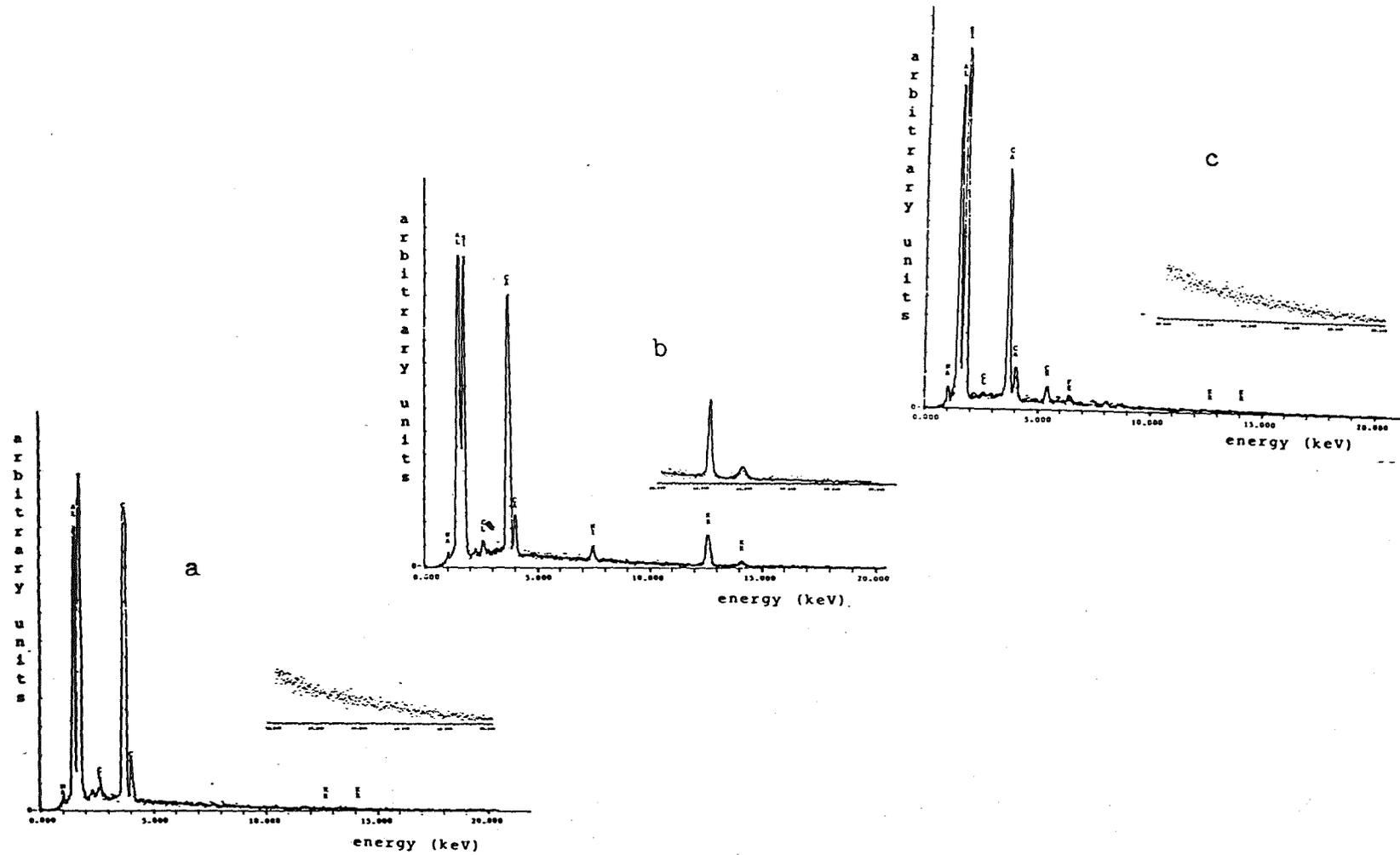
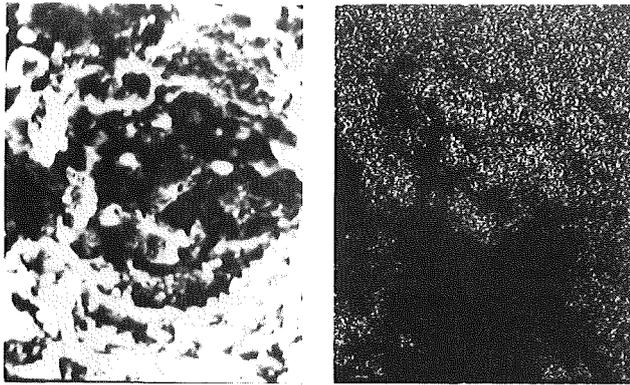
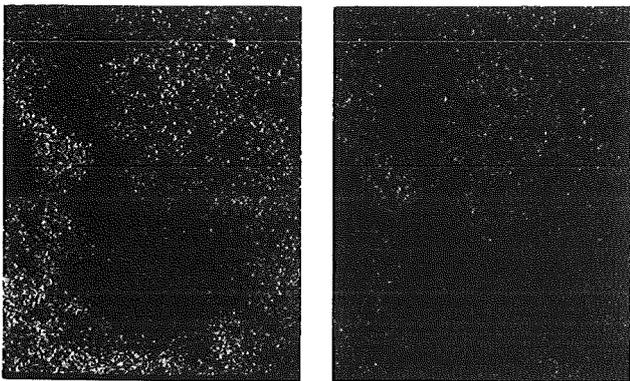


Abb. 5.10 Röntgenspektren a) der Ausgangssubstanz (Zeolith CaA) b) des Krypton-Einkapsulats und c) des entgasten Einkapsulats

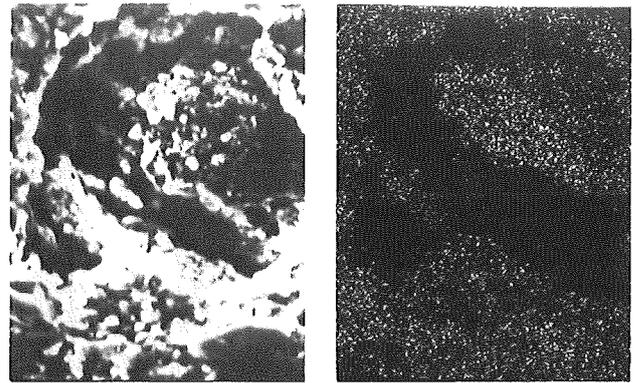


a b

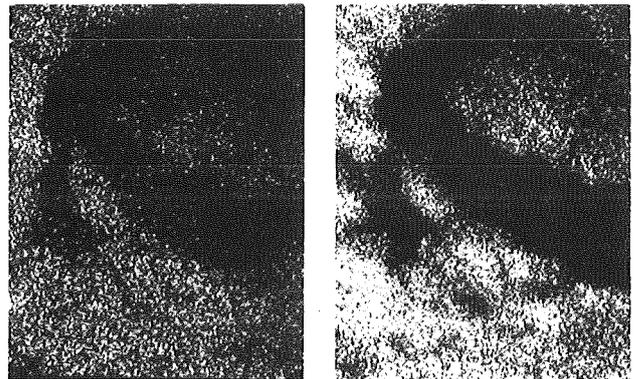


c d

- a) Sekundärelektronenbild
- b) Si-Verteilungsbild
- c) Kr-Verteilungsbild
- d) Xe-Verteilungsbild

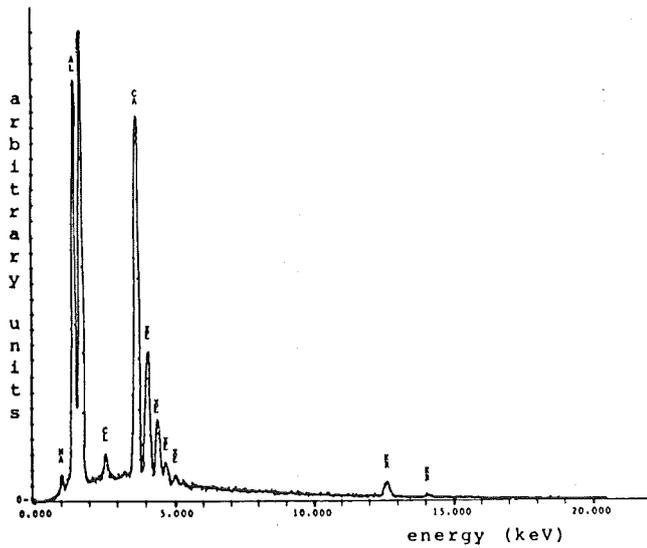


a b



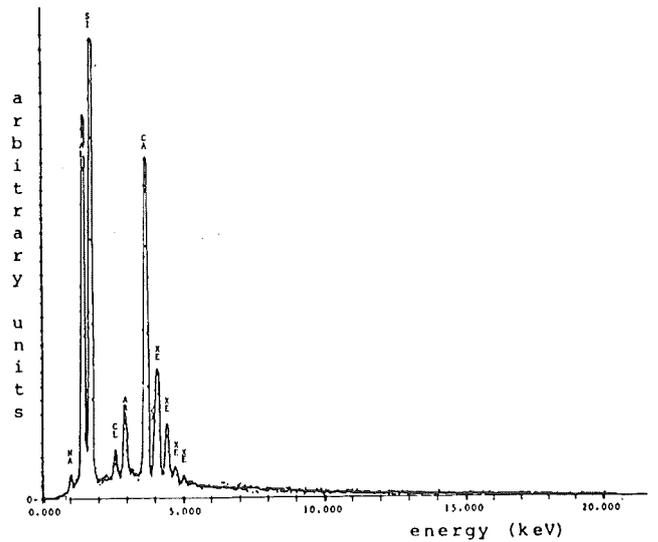
c d

- a) Sekundärelektronenbild
- b) Si-Verteilungsbild
- c) Xe-Verteilungsbild
- d) Ar-Verteilungsbild



e) Röntgenspektrum

Abb. 5.11 Xe/Kr-Enkapsulat



e) Röntgenspektrum

Abb. 5.12 Xe/Ar-Enkapsulat

6. DISKUSSION

6.1. Struktur und Adsorptionseigenschaften von Mg-, Ca-, Sr- bzw. Cs-ausgetauschtem Typ A Zeolith

Man versteht unter Zeolithen wasserhaltige Gerüstsilikate, die sich ohne wesentliche Strukturänderung reversibel entwässern lassen und die Fähigkeit zum Kationenaustausch besitzen (BRECK 1974).

Das Bauprinzip des Typ A Zeoliths erschließt sich, wenn man von einem abgeflachten Oktaeder ausgeht, dessen Eckpunkte mit SiO_4 - bzw. AlO_4^- -Tetraedern besetzt sind. Diese aus vier- und sechsgliedrigen Ringen zusammengesetzten Oktaeder, auch Sodalith- oder β -Käfige genannt, haben einen inneren Hohlraum von 0,65 nm Durchmesser und sind durch sechsgliedrige Ringe mit einem freien Durchmesser von 0,22 nm zugänglich. Werden die abgeflachten Oktaeder über Brückensauerstoffatome der viergliedrigen Ringe verknüpft, dann entsteht ein zentraler großer Hohlraum, auch α -Hohlraum genannt, mit einem inneren Durchmesser von 1,15 nm, welcher durch sechs achtegliedrige Sauerstoffringe mit einem freien Durchmesser von 0,42 nm zugänglich ist (s. Abb. 6.1). Durch die Substitution der SiO_4 -Gruppen durch AlO_4^- -Gruppen wird die Elektroneutralität des Netzwerks zerstört, weshalb die entstehende negative Ladung durch die positive Ladung mehrerer Kationen kompensiert werden muß.

Maßgebend für das Adsorptionsverhalten von Zeolith A ist die Größe der Kationen auf der Fläche der achtegliedrigen Sauerstoffringe. Die Positionen, die die Kationen im großen Hohlraum einnehmen, können am Beispiel des Natrium-A-Zeoliths, dessen Elementarzelle im dehydratisierten Zustand

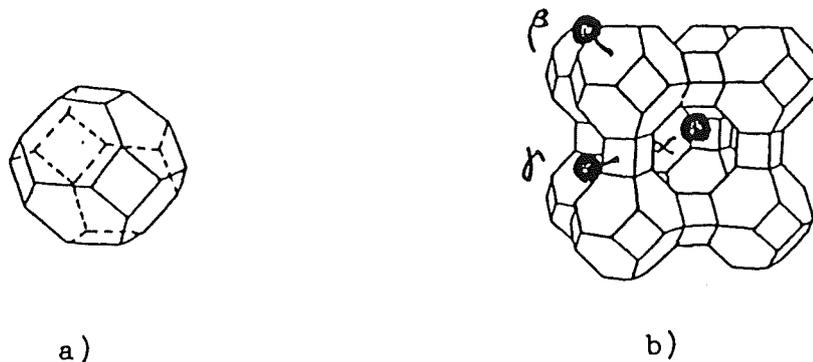
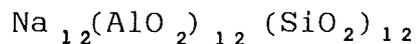


Abb. 6.1 Gerüststruktur von Zeolith A: a) Sodalith-Einheit oder B-Käfig b) Elementarzelle des Zeolith A. Gezeigt werden auch die α -, β - und γ -Kationenaustauschpositionen (YUSA et al. 1977).

durch die Formel



wiedergegeben ist, erläutert werden. So befinden sich drei der insgesamt zwölf Natriumkationen nahe der Fläche einer der sechs achtegliedrigen Sauerstoffringe (α -Position), acht nahe dem Zentrum einer der acht sechsgliedrigen Sauerstoffringe (β -Position) und einer nahe einem der zwölf viergliedrigen Sauerstoffringe (γ -Position) (YANAGIDA et al. 1973). Die sich daraus ergebende Porenöffnung beträgt 0,42 - 0,48 nm (DUBININ 1961).

Werden die Natriumionen von NaA Zeolith gegen Magnesium-, Calcium- oder Strontiumionen ausgetauscht, so neigen diese Ionen dazu, bevorzugt die Stelle auf der Fläche der vier- bzw. sechsgliedrigen Sauerstoffringe zu besetzen, wobei von den Natriumionen, die zum Ladungsausgleich entfernt werden müssen, bevorzugt jene aus der Fläche der achtegliedrigen Sauerstoffringe austreten. Unterwirft man demzufolge ein

NaA-Zeolith nach und nach einem Ionenaustausch mit zweiwertigen Ionen, so werden zunächst die Natriumionen der γ -Positionen entfernt und danach die der α -Positionen (YUSA et al. 1977). Erst wenn vier oder mehr als vier Calciumionen der Elementarzelle zugeführt werden, sind alle β -Positionen belegt und alle α -Positionen frei, wodurch sich ein Zeolith ergibt mit einem Adsorptionsporendurchmesser von 0,50-0,56 nm (DUBININ 1961; TAKAISHI et al. 1975; SEFF, SHOEMAKER 1967). Nach vollständigem Austausch hat sich die Zahl der Ionen in der Elementarzelle auf die Hälfte reduziert.

Wenn man den NaA Zeolith einem Ionenaustausch mit Cäsiumionen unterwirft, die größer sind als die Natriumionen, werden die Cäsiumionen vorzugsweise auf der Fläche des achtegliedrigen Sauerstoffrings angeordnet. Dadurch nimmt der effektive Adsorptionsporendurchmesser auf weniger als 0,3 nm ab, vorausgesetzt es werden 2,5 oder mehr Cäsiumionen pro Einheitszelle eingeführt (FRAENKEL, SHABTAI 1977; FRAENKEL et al. 1977; ITABASHI et al. 1980).

Zusammen mit dem effektiven Porendurchmesser der auch als Molekularsiebe bezeichneten Zeolithe bedingt die kritische Größe der Adsorbatmolekeln die geometrische Molekularsiebwirkung bei Adsorptionsvorgängen. Die kritischen Durchmesser der in dieser Arbeit verwendeten Edelgase sind zusammen mit dem Wert für CO_2 in der Tabelle 6.1 angegeben. Die Daten verdeutlichen, daß die kritische Größe der aufgeführten Gase kleiner sind als die Porenöffnungen der Zeolithe MgA, CaA, SrA und NaA, weshalb diese Gase bereits bei Zimmertemperatur vom Hohlräumssystem aller vier Molekularsiebe aufgenommen werden können (vgl. Tab. 5.1 - 5.4).

Im Falle des Systems Ne/CsA Zeolith kann bei Zimmertemperatur keine Adsorption erfolgen. Neben Kationenart und -zahl kann jedoch der effektive Porendurchmesser eines Zeoliths auch durch die Temperatur beeinflusst werden. Eine Erhöhung

Tabelle 6.1 : Kritische Durchmesser verschiedener Gase
(BARRER 1985, GAWALEK 1969, HIRSCHFELDER et
al. 1967)

Gas	Kritischer Durchmesser (nm)
Ne	0,28
Ar	0,32
Kr	0,34
Xe	0,41
CO ₂	0,28

der Temperatur bewirkt eine Zunahme der thermischen Schwingungsamplituden der Ionen in der Fläche der achtgliedrigen Sauerstoffringe und somit eine Erweiterung des effektiven Porendurchmessers. Bedingt dadurch wird oberhalb eines bestimmten Schwellwertes der Temperatur die Adsorption von Ne in CsA Zeolith einsetzen.

6.2. Fixierung von Gasen in Typ A Zeolith

Die permanente Fixierung eines Gases in Typ A Zeolith gelingt, wenn die kristalline Ausgangssubstanz in Anwesenheit des verdichteten Gases in ein röntgenamorphes Produkt überführt wird (PENZHORN et al. 1982). Die Verglasung erfolgt innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches, dessen Lage maßgeblich von der Restwassermenge im Zeolith abhängt (KLINOWSKI et al. 1985). In der vorliegenden Arbeit wurde die Gasfixierung praktisch ausnahmslos bei 650 ± 10 °C vorgenommen, wobei sich ein Restwassergehalt von 6 - 8 mg H₂O/g aktiven Zeoliths als günstig erwies.

Zum Verständnis des Mechanismus sollen noch einmal kurz die einzelnen Schritte, die zur Fixierung eines Gases führen, rekapituliert werden. Zunächst wird das Zeolith durch Erhitzen

unter Vakuum derart entwässert, daß dabei keine Zerstörung des Kristallgitters stattfindet. Danach wird in einem Autoklav der Zeolith mit einem hohen Gasdruck beaufschlagt, wobei der Zeolith eine Fraktion dieses Gases adsorbiert.

Adsorptionsisothermen von Edelgasen an Zeolith 5A im Bereich unteratmosphärischer Drücke sind aus der Literatur gut bekannt (KITANI, TAKADA 1965; SCHIRMER et al. 1977; BRECK et al. 1956; GNAUCK et al. 1970; MAHAJAN, WALKER 1969; McNESS et al. 1958; YAMAMOTO et al. 1984). Im Überdruckbereich sind weitaus weniger Messungen durchgeführt worden (OZAWA 1976).

Die unter Hochdruck in den Hohlräumen des Zeoliths adsorbierte Gibbs-Überschußmenge n'_s ist definiert durch die Differenz zwischen der adsorbierten Absolutmenge n_s im intrakristallinen Porenvolumen V_p und der Gasmenge n_g , die das gleiche Volumen in der Gasphase über dem Festkörper unter p, T -Gleichgewichtsbedingungen enthält (BARRER, PAPADOPOULOS 1972, MENON 1968):

$$n'_s = n_s - n_g \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Bei niedrigen Temperaturen und geringem Druck ($p \rightarrow 0$) kann n'_s näherungsweise n_s gleichgesetzt werden. Bei hohen Drücken ist das Volumen V_p dicht aufgefüllt. Im Adsorbens kann aber die Dichte infolge des Platzbedarfs der Atome nicht beliebig erhöht werden, weshalb mit steigendem Druck die Überschussmenge zunächst einen Maximalwert erreicht und danach im wesentlichen nur ein Ansteigen der Gasdichte und somit ein Absinken von n'_s zu beobachten ist.

Untersuchungen von NIEPHAUS et al. (1982) am System Kr/5A Zeolith haben einen Maximalwert von $n'_s = 77 \mu\text{mol Kr/m}^2$ bei etwa 60 bar und Zimmertemperatur ergeben. (Die Überschussmenge ist auf die spez. BET-Oberfläche des Adsorbens bezogen worden). BARRER et al. (1972) kommen zu einem vergleichbaren Ergebnis, wenn für den CaA-Zeolith eine spez. Oberfläche von $504 \text{ m}^2/\text{g}$ angenommen wird (s. Kap. 5.7.). Das Grenzflächenüberschußmaximum von Xenon wird bei noch niedrigerem Druck

erreicht. Nach Durchlaufen des Maximums führen zunehmende Drücke zu einer stetigen Abnahme des Grenzflächenüberschusses bis bei $p \rightarrow \infty$ zwischen adsorbierter Phase und Gasphase nicht mehr unterschieden werden kann, weshalb per Definition die Überschussmenge Null wird. Im System Kr/5A Zeolith wird das Maximum des Grenzflächenüberschusses schon bei relativ niedrigen Drücken durchlaufen. Eine Drucksteigerung über 60 bar hinaus führt lediglich zu einer Dichteerhöhung in der Gasphase, nicht aber zu einer Zunahme der Belegung der intrakristallinen Porenoberfläche.

Eine theoretische Abschätzung der Kr-Adsorption an CaA Zeolith im interessierenden Druck- und Temperaturbereich ist mit einer einfachen Langmuirschen Beziehung der Form

$$b \cdot p = \theta / (1 - \theta) \quad (\text{Gl. 6.2})$$

mit

$$b = K / c_s \quad \text{und} \quad K = K_0 e^{q_0 / RT}$$

möglich (DERRAH, RUTHVEN 1975). Hierin ist K eine Henry'sche Gleichgewichtskonstante; K_0 sowie q_0 sind Konstanten, die von der Art des Gases und der festen Phase abhängen. Der Bruchteil θ der von Gasatomen besetzten Oberfläche ergibt sich aus dem Verhältnis c/c_s , wobei c die adsorbierte Menge und c_s die Sättigungsmenge bedeuten. Die Kr-Sättigungsmenge in CaA Zeolith, berechnet aus dem Verhältnis Hohlraumvolumen v zu Kr-Covolumen β , beträgt 11 Atome/Hohlraum.

Im Falle des Systems Xe/CaA sind zwei Modelle zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen herangezogen worden: Im Bereich niedriger Belegung, d.h. $\theta < 0,5$, ein Modell lokalisierter Adsorption, ohne Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Atomen, beschrieben durch eine Langmuirsche Gleichung (s. Gl. 6.2), und im Bereich hoher Belegung ein Modell frei

beweglicher in einem Hohlraum gefangener Atome, beschrieben durch den ebenfalls keine Wechselwirkungsterme enthaltenden Ausdruck

$$c = \frac{Kp + (Kp)^2(1 - 2\beta/v)^2 + \dots + \frac{(Kp)^m}{(m-1)!}(1 - m\beta/v)^m}{1 + Kp + \frac{1}{2!}(Kp)^2(1 - 2\beta/v)^2 + \dots + \frac{(Kp)^m}{m!}(1 - m\beta/v)^m} \quad (\text{Gl. 6.3})$$

mit

$$K = K_0 e^{q_0/RT} \quad \text{und} \quad m = 1, 2, \dots, v/\beta$$

Die Xe-Sättigungsmenge v/β wurde zu 9 Atomen/Hohlraum ermittelt. Aus Gleichungen 6.2 und 6.3 lassen sich Adsorptionsisothermen für die Systeme Kr/CaA und Xe/CaA berechnen, sie sind für 298 und 923 K in Abb. 6.3 dargestellt. Die zur Lösung der Gleichungen erforderlichen Henrykonstanten finden sich in Tab. 6.2.

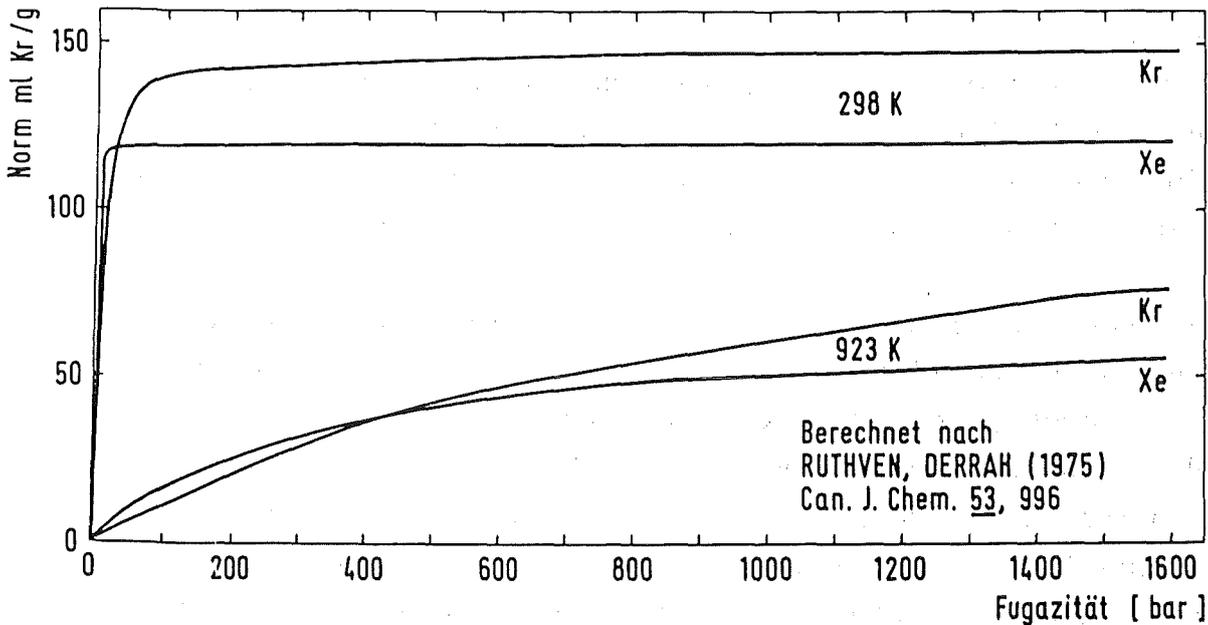


Abb. 6.3 Adsorptionsisothermen für Systeme Kr/CaA und Xe/CaA bei 298 und 923 K in Abhängigkeit von der Fugazität.

Tab. 6.2. K_o - und q_o -Werte zur Berechnung der Kr- und Xe-Adsorption an CaA Zeolith(DERRAH, RUTHVEN 1975).

	K_o (Atome/Hohlraum.mbar)	q_o (kJ/mol)
Kr	$1,67 \cdot 10^{-6}$	17,76
Xe	$1,72 \cdot 10^{-6}$	22,53

Den Adsorptionsisothermen in Abb. 6.3 ist zu entnehmen, daß bei Zimmertemperatur relativ niedrige Drücke zu einem hohen Belegungsgrad führen. Im Druckbereich des Maximalwertes n'_S für Krypton erreicht die Beladung bereits 90 % der Sättigungsmenge.

Wird der Autoklav isochor erhitzt, dann steigt der Druck; die Grenzflächenüberschußmaxima werden als Folge der Temperaturerhöhung zu höheren Drücken hin verschoben und sind weniger ausgeprägt (vgl. BARRER et al. 1972). Sobald die Temperatur erreicht wird, bei der die Zerstörung der Kristallstruktur einsetzt, verliert der Zeolith in zunehmendem Maße die Fähigkeit, Gase zu adsorbieren; die Überschußmenge geht gegen Null. Das im verglasenden Gerüst verbleibende Gas wird dauerhaft eingeschlossen (s.Tab. 5.1 - 5.4).

Aus früheren Arbeit geht hervor, daß eine durchgehende Verglasung der Zeolith-Kristallstruktur Voraussetzung ist für die Erzeugung von chemisch und thermisch hochbeständigen Enkapsulaten (PENZHORN, MERTIN 1984). Der experimentelle Nachweis der amorphen Struktur beladener Proben wurde röntgendiffraktometrisch und infrarotspektrometrisch geführt. In diesem Zusammenhang erwiesen sich auch die spezifischen Oberflächen und die Mikrobereichanalyse als aussagekräftig.

Die Lage der Diffraktionslinien von Zeolithen mit verschiedenen Kationen (Alkali, Erdalkali, usw.) unterscheiden sich kaum; lediglich die Intensitäten der einzelnen Linien sowie die IR-Frequenzen der SiO_4 -Streckschwingungen weichen voneinander ab (BRECK et al. 1956; REED, BRECK 1956; BROUSSARD, SHOEMAKER 1960; WOLF et al. 1967). Amorphe Enkapsulate zeigen im Röntgenbeugungsdiagramm keine scharfen Reflexe (s. Abb. 5.5). Traten scharfe Reflexe auf, war jedoch die Summe der Peakintensitäten von der beladenen Probe wesentlich geringer als die der Referenzsubstanz, so wurde dies auf Teilkristallinität im Enkapsulat zurückgeführt (s. beispielsweise Abb. 5.5, Beladung bei 650 °C mit 1668 bar Kr).

Bei der Deutung der Bandenzahlen, Bandenlagen und Bandenformen der Infrarotspektren von kristallinen u. amorphen Zeolithen wurde zwischen IR-Absorptionen von im Zeolithgerüst fest gebundenen funktionellen Gruppen und nur locker gebundenen, sorbierten Molekülen unterschieden. Die wichtigsten Frequenzen der einzelnen Banden von Zeolithen des Typ-A sind in Tabelle 6.3 aufgeführt und zugeordnet.

Tabelle 6.3 : Infrarotfrequenzen von hydratisertem Typ A Zeolith

Frequenz (cm^{-1})	Zuordnung*
3450	Streckschwingung des sorbierten Wassers
1600	Deformationsschwingung des sorbierten Wassers
1015-1115	asymmetrische T-O-Streckschwingung
670-750	symmetrische T-O-Streckschwingung
557-573	Doppelvierringe
470	T-O-Deformationsschwingung

* T ist ein Symbol für Si oder Al, die, im Zeolithgerüst eingebunden, infrarotspektrometrisch nicht unterschieden werden können.

Vergleicht man das IR-Spektrum der Ausgangssubstanz mit Spektren von Zeolithproben, die mit Kr bei verschiedenen Drücken, aber sonst unter gleichen Bedingungen beaufschlagt worden sind untereinander, so lassen sich einige Aussagen über das Verhalten des CaA Zeoliths bei der Fixierung von Kr ableiten (s. Abb. 5.6):

- 1) Der Zerfall der Kristallstruktur ist durch eine Intensitätsabnahme der Absorption für die charakteristischen Schwingungen, der Doppelvierringe die die Kubooktaeder miteinander verknüpfen, und durch allgemeine Bandenerweiterung gekennzeichnet (Abb. 5.6 b). Bei völligem Strukturzerfall verschwindet diese Bande bei 557 - 573 cm vollkommen (Abb. 5.6 c). Dieser Befund befindet sich im Einklang mit der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der gleichen Proben (Abb. 5.5). Während die bei 1668 bar mit Kr beladene Probe im Debyeogramm noch kleine scharfe Reflexe aufweist, sind bei der bei 1000 bar beladenen Probe keine Beugungsreflexe mehr zu erkennen.
- 2) Die Zerstörung des Kristallgitters ist mit einer Verringerung des vor der Gasfixierung noch im Zeolith verbleibenden Restwassergehaltes verbunden. Verdeutlicht wird dies durch die starke Intensitätsabnahme der dem sorbierten Wasser bei 1600 und 3450 cm^{-1} zugeordneten Banden (Abb. 5.6). Der Wasserverlust ist zumindest teilweise auf die durch die Zerstörung des Gerüsts verlorengegangenen Sorptionszentren hoher Feldstärke zurückzuführen.

Neben den o.a. instrumentellen Methoden wurde noch die Elektronenstrahl-Mikroanalyse zur Charakterisierung der En-

kapsulate herangezogen. Anhand der lateralen Elementverteilungsbilder aus den Röntgen-Spektren konnte nachgewiesen werden, daß sich die eingelagerten Edelgase Ar, Kr und Xe sowohl einzeln als auch nebeneinander qualitativ feststellen lassen (s. Abb. 5.10 - 5.12 sowie VANSANT et al. 1984). Wird das Enkapsulat über einen Zeitraum von über 1 Stunde auf 1100 °C erhitzt, so zeigt sich, daß das eingeschlossene Gas vollständig ausgetrieben worden ist (Abb. 5.10) (Ähnliche Versuchsbedingungen wurden für die Bestimmung der Gesamtbeladung verwendet (s. Abschnitt 4.3.)).

Sekundärelektronenbilder einzelner Edelgas- bzw. Edelgasgemisch-Enkapsulate zeigen praktisch das gleiche Hell/Dunkel-Raster wie die der entsprechenden Si-, Al-, bzw. Edelgas-elementverteilungsbilder. Daraus ist zu schließen, daß, zumindestens im Oberflächenbereich der pelletisierten Enkapsulate, das fixierte Edelgas homogen verteilt ist und nicht etwa in Form makroskopischer Bläschen im interkristallinen Bereich gesinterter Pellets vorliegt. Alles deutet darauf hin, daß das Gas in Einheiten der Größe eines amorphen Kornes (ca. 2-4 µm) zurückgehalten wird. Dafür spricht auch, daß aus zermahlenden, mit Edelgas beaufschlagten Pellets trotz höherem Oberfläche/Volumen-Verhältnis beim Aufheizen nur geringfügig mehr Gas freisetzt wird als aus den intakten Pellets (s. Tab. 5.21). Über die Art des Gaseinschlusses in den amorphen Körnern kann die Mikrobereich-Analyse keinen Aufschluß liefern. Die hierzu erforderliche Auflösung ist nicht erzielbar.

Um höchstmögliche Beladungen zu ermitteln und zugleich ein besseres Verständnis des die Fixierung bestimmenden Mechanismus zu gewinnen, wurden bei 650 °C und Drücken im Bereich 50-2200 bar die Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe in einer Typ A Zeolith Ausgangssubstanz unterschiedlicher Kationenzusam-

mensetzung verfestigt. Die Ergebnisse, einzeln in den Tab. 5.1 - 5.3 aufgeführt, sind in Abb. 6.4 - 6.6 zusammengestellt. Sie liefern den Befund, daß die erzielbare Beladung lediglich vom Edelgasdruck abhängt und nicht etwa von der Art des Edelgases oder von der Kationenart bzw. -zusammensetzung im Ausgangszeolith. Daraus ist zu folgern, daß durch Änderung der Kationenzusammensetzung von Typ A Zeolith die Beladung nicht nennenswert beeinflußt werden kann.

Für die Interpretation der Ergebnisse ist es hilfreich, die Gasdichte der interessierenden Edelgase in Abhängigkeit vom Druck bei der Fixierungstemperatur (650 °C) zu betrachten. Zur Ermittlung von Gasdichten haben REDLICH und KWONG(1949) eine halbempirische Beziehung vorgeschlagen:

$$P = RT/(V-b) - a/V \cdot (V+b) \quad (\text{Gl. 6.4})$$

mit

$$a = 0,4278 R^2 T_c^{2,5} / P_c$$

$$b = 0,0867 R T_c / P_c$$

Hierin sind P der Druck, V das spezifische Volumen, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und a und b Konstanten, welche von den kritischen Daten T_c , P_c der Edelgase abhängen. Im Vergleich zu anderen Zustandsgleichungen repräsentiert die halbempirische Beziehung von Redlich-Kwong die PVT-Werte von Gasen recht gut (SHAH, THODOS 1965). Eine noch genauere Angabe von PVT-Werten ist möglich, wenn für a und b eine Temperaturabhängigkeit eingeführt wird (SIMONET, BEHAR 1976). CHRISTENSEN et al. (1980) haben in diesem Zusammenhang, durch Anpassung der Redlich-Kwong-Beziehung an experimentelle PVT-Daten für Ar, Kr und Xe, folgende Beziehungen für a(T) und b(T) ermittelt:

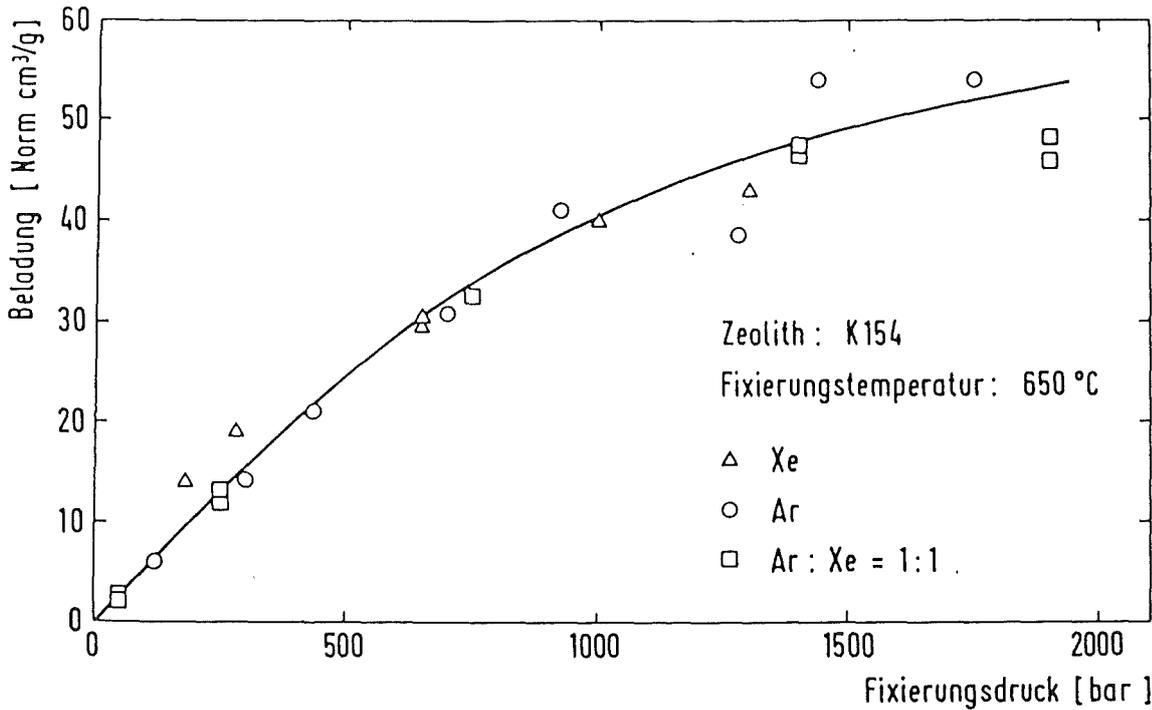


Abb. 6.4 Ar- und Xe-Beladungen bei 650 °C in verglastem CaA Zeolith ($\text{CaA}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,79$) in Abhängigkeit vom Druck

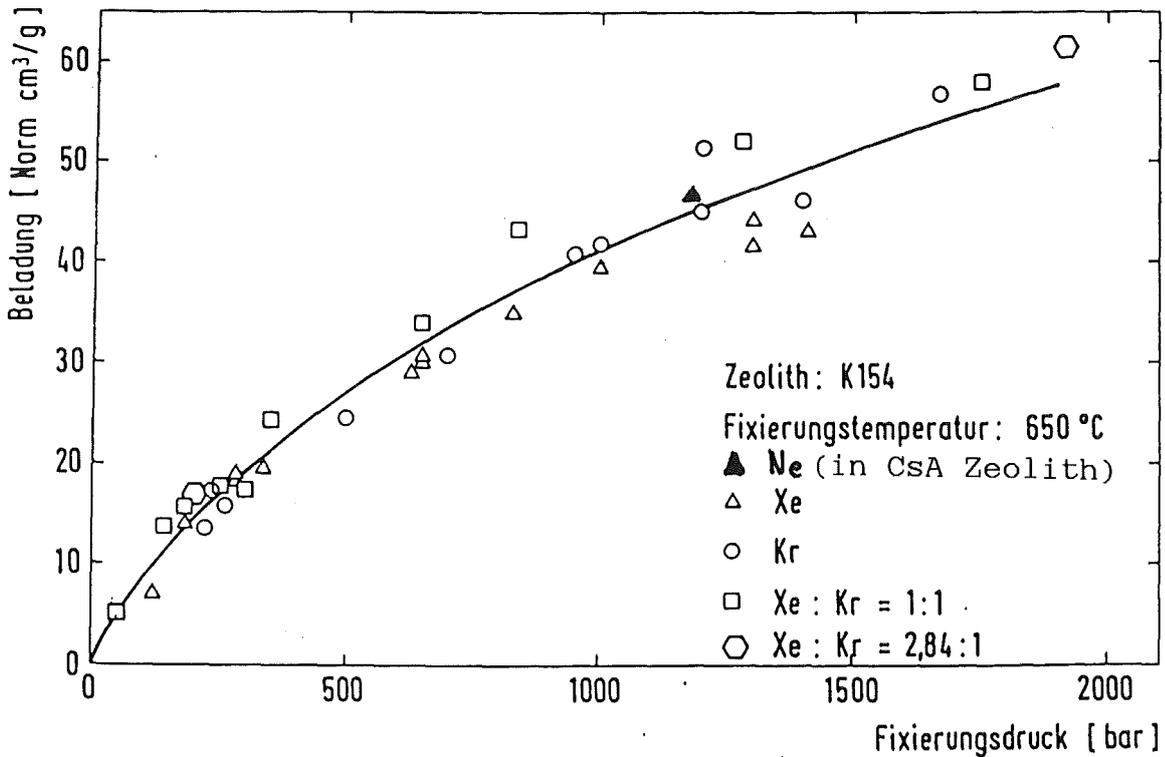


Abb. 6.5 Ne-, Kr- und Xe-Beladungen bei 650 °C in verglastem CaA Zeolith ($\text{CaA}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,79$) in Abhängigkeit vom Druck.

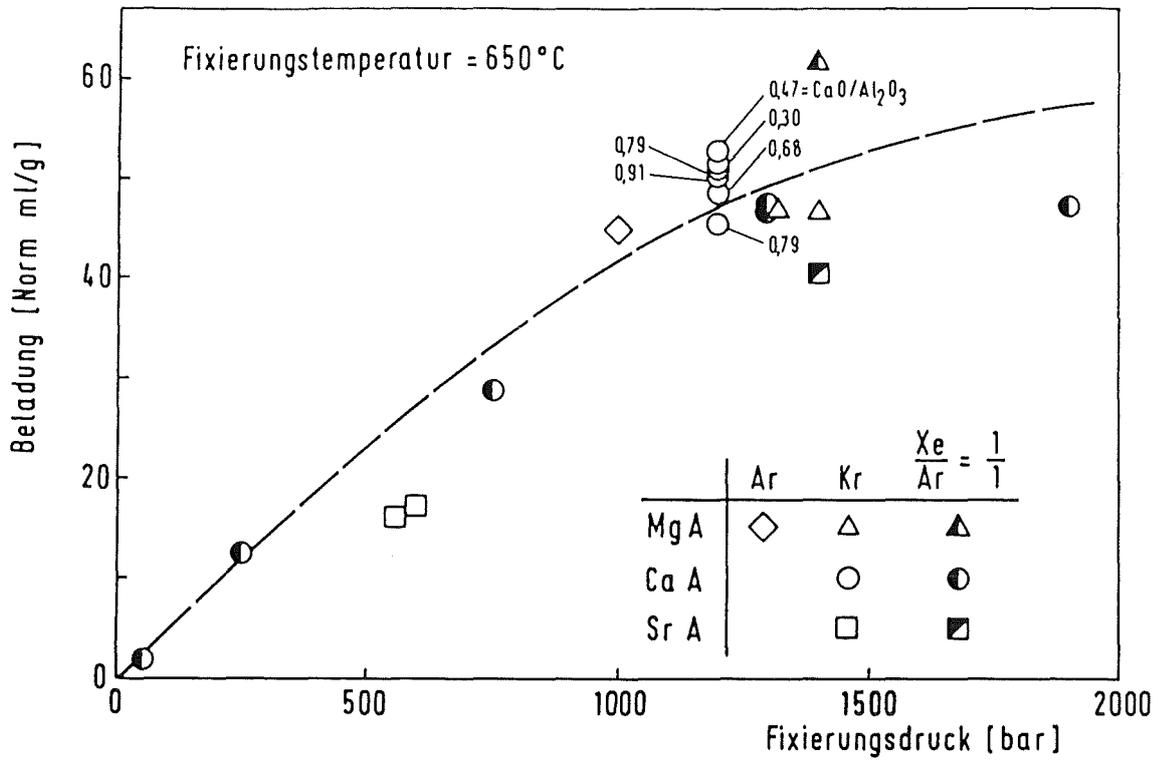


Abb. 6.6 Ar-, Kr- und Xe-Beladungen bei 650 °C in verglastem Typ A Zeolith unterschiedlicher Kationenzusammensetzung in Abhängigkeit vom dem Fixierungsdruck.

$$a_{Ar} = RT (-31,138 + 22318,55 / T)$$

$$b_{Ar} = 22,425$$

$$a_{Kr} = RT (0,054 - 1,0485 \cdot 10^{-4}T + 6478,6 / T + 5452723,6 / T^2)$$

$$b_{Kr} = 28,207 - 1,0485 \cdot 10^{-4}T$$

$$a_{Xe} = RT (-75,243 + 74268,7 / T)$$

$$b_{Xe} = 35,673$$

Anhand dieser Beziehungen und dem sich nach Umformen von Gl. 6.4 ergebenden Ausdruck

$$V^3 - (RT/P) V^2 + (a(T)/P - b(T)^2 - b(T) RT/P) V - a(T) b(T)/P = 0 \quad (\text{Gl. 6.5})$$

wurden die in Abb. 6.7 gezeigten Gasdichten ermittelt. Die Daten verdeutlichen, daß bei Drücken unterhalb 1000 bar die Isothermen der drei Edelgase praktisch den gleichen Verlauf zeigen (dies gilt auch für Ne). Bei höheren Drücken weichen sie zunehmend, jedoch selbst bei 2000 bar noch relativ wenig voneinander ab.

Geht man davon aus, daß die Verglasung, d.h. der Zusammenbruch der Kristallstruktur, mit einem beachtlichen Verlust der Adsorptionsfähigkeit des Zeoliths verbunden ist, dann ist zu diesem Zeitpunkt auch eine Verlagerung der Überschussmenge n'_s in Richtung Null zu erwarten. Die mit dem Verglasungsvorgang zustande kommende Beladung wird daher in erster Linie von der vorherrschenden Gasdichte und nicht von der Stärke, mit der die jeweiligen Adsorptive vom kristallinen Zeolith gebunden werden, bestimmt. Diese Hypothese basiert auf der Vorstellung, daß bei 650°C die Desorption der überschüssigen Gasmenge im Zeolith gegenüber der einsetzenden Phasenumwandlung kinetisch favorisiert ist. Da die Gasdichte aller Edelgase bei hohen Temperaturen und Drücken bis zu 2 kbar nahezu die gleiche Druckabhängigkeit aufweist, wird verständlich, weshalb die fixierte Gasmenge nur vom Druck und nicht von der Edelgasart abhängt.

6.3. Fixierung von binären Gasgemischen

In Anbetracht dessen, daß das Kopfprodukt der Tieftemperatur-Rektifikation (s. S.2) neben Krypton auch noch andere

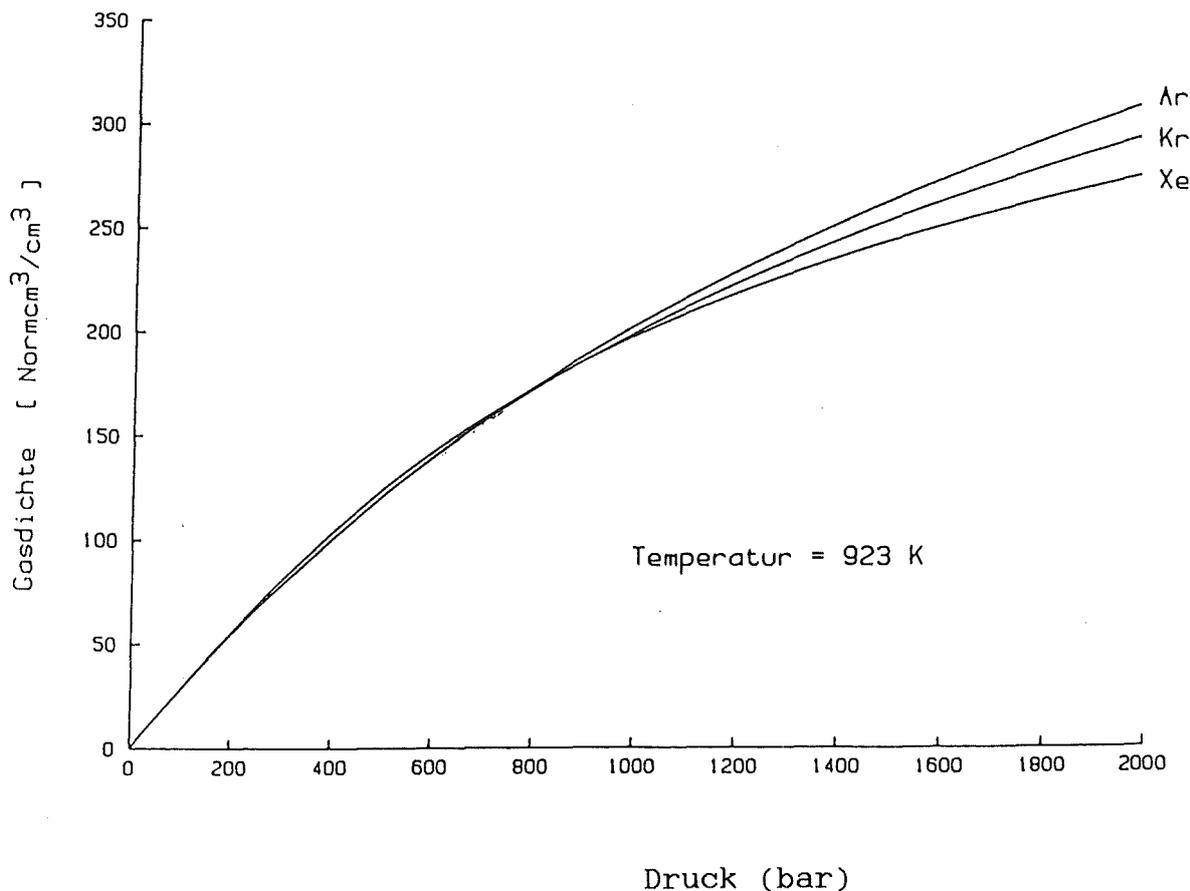


Abb. 6.7 Abhängigkeit der Ar-, Kr und Xe-Dichte vom Druck bei 923 K.

Edelgase enthalten kann, wurde untersucht, ob die Fixierung eines Edelgasgemisches zur Anreicherung einer Komponente im Enkapsulat führt. Hierzu wurden äquimolare Xe/Kr- bzw. Xe/Ar-Gasgemische im Druckbereich zwischen 50 und 1900 bar in CaA(0,79) Zeolith verfestigt (s. Tab. 5.5 u. 5.6). Die Ergebnisse verdeutlichen, daß mit abnehmendem Druck eine zunehmende Anreicherung der schwererflüchtigen Komponente erfolgt. Vom Standpunkt der Gasdichte als Funktion des Drucks wäre zunächst das umgekehrte zu erwarten (vgl. Abb. 6.7 und Argumentation auf s. 75). Der Zeolith verliert jedoch seine adsorptiven Eigenschaften erst wenn die Verglasung einsetzt, d.h. nach etwa einer Stunde Aufheizzeit. Bis zu diesem Zeitpunkt können Trenneffekte auftreten, die gegebenenfalls durch die im Autoklaven in dieser Zeit existierenden Temperaturgradienten, noch verstärkt werden, wenn eine Kompen-

te erheblich stärker gebunden wird als die andere (Gleichgewichtseffekt) oder sehr bewegliche Moleküle im Gegensatz zu den weniger beweglichen relativ schnell im Adsorbens diffundieren (kinetischer Effekt) (HABGOOD 1958; LOUGHLIN, ROBERTS 1980).

Zur Vorausberechnung des Adsorptionsgleichgewichtes eines binären Gemisches wurde die Methode nach MYERS, PRAUSNITZ (1965) herangezogen (s. auch VEYSSIERE et al. 1981). Gemäß dieser Methode, die sich auf bekannte Zusammenhänge der Mischphasenthermodynamik stützt, wird zur Beschreibung der zweidimensionalen adsorbierten Phase der Spreitungsdruck Π und die Oberfläche A anstelle des Druckes und des Volumens eines dreidimensionalen Fluids verwendet. Während beim dreidimensionalen Fluid im Gleichgewicht die Drücke und die Temperaturen gleich sind, müssen beim zweidimensionalen Fluid die Temperaturen und die Spreitungsdrücke gleich sein. Den Spreitungsdruck kann man anhand von Einkomponenten-isothermen nach der Gleichung

$$\Pi_i(P_i^\circ) = RT/A \int_0^{P_i^\circ} n_i^\circ/P_i^\circ dp_i^\circ \quad (\text{Gl. 6.6})$$

berechnen. Hierin sind P_i° der Partialdruck, der sich bei der Adsorption der Komponente i einstellen müßte, damit das Adsorbat unter dem gleichen Spreitungsdruck steht wie im Gleichgewichtsgemisch, und n_i° die Molzahl der adsorbierten Komponente i. Das Integral 6.6 wird meist graphisch gelöst, indem man n_i°/p_i° in Abhängigkeit von p_i° aufträgt; der Spreitungsdruck ergibt sich dann aus der Fläche unter der Kurve.

Bei binären Gemischen lassen sich bei bekanntem Gesamtdruck aus der funktionellen Abhängigkeit $\pi_1(P_1^\circ)$ und $\pi_2(P_2^\circ)$ graphisch Wertepaare für die Zusammensetzung der Gasphase und des Adsorbats und so iterativ für die gegebenen Par-

tialdrücke die Adsorbatzusammensetzung in Abhängigkeit vom Gesamtdruck ermitteln. Die wegen der isochoren Bedingungen durch selektive Adsorption verursachte, geringe Veränderung der Zusammensetzung der Gasphase muß dabei berücksichtigt werden.

Die Adsorptionsisothermen von Ar, Kr, und Xe in CaA-Zeolith sind im interessierenden Druck- und Temperaturbereich nicht bekannt. Die von Kr u. Xe an CaA-Zeolith sind jedoch von BARRER et al. (1972) bei Temperaturen bis 450°C und Drücken bis 90 bar experimentell ermittelt worden und von DERRAH und RUTHVEN (1975) theoretisch derart beschrieben worden, daß eine Extrapolation in noch höhere Temperatur- und Druckbereiche zulässig erscheint (s. Abb. 6.3). Die aus diesen Einkomponenten-Adsorptions-Isothermen berechneten Spreitungsdrücke und die sich daraus bei den jeweiligen Fugazitäten in der adsorbierten Phase ergebenden Xe/Kr-Verhältnisse sind in Abb. 6.8 und Abb. 6.9 dargestellt. Zum Vergleich sind in Abb. 6.9 die Xe/Kr-Verhältnisse des bei verschiedenen Drücken eines äquimolaren Xe/Kr-Gasgemisches in den Enkapsulaten eingeschlossenen Gases aufgetragen (s. Tab. 5.5). Die experimentellen Werte geben den berechneten Kurvenverlauf zumindestens in der Tendenz wieder. Die Abweichung kann in erster Linie auf kinetische Effekte zurückgeführt werden. Sie können sowohl während der Beaufschlagung des Zeoliths mit dem Edelgasgemisch, als auch während der Aufheizphase des Adsorbat/Adsorbens-Systems bis zur Fixierungstemperatur und der sich anschließenden Verglasung auftreten.

Da die Ar- und Xe-Adsorptionsisothermen noch weiter auseinanderliegen als die von Kr und Xe, werden bei gleichem Druck höhere Xe/Ar- als Xe/Kr-Verhältnisse in den Enkapsulaten erwartet. Die Ergebnisse in Tab. 5.6 bestätigen diese Vermutung.

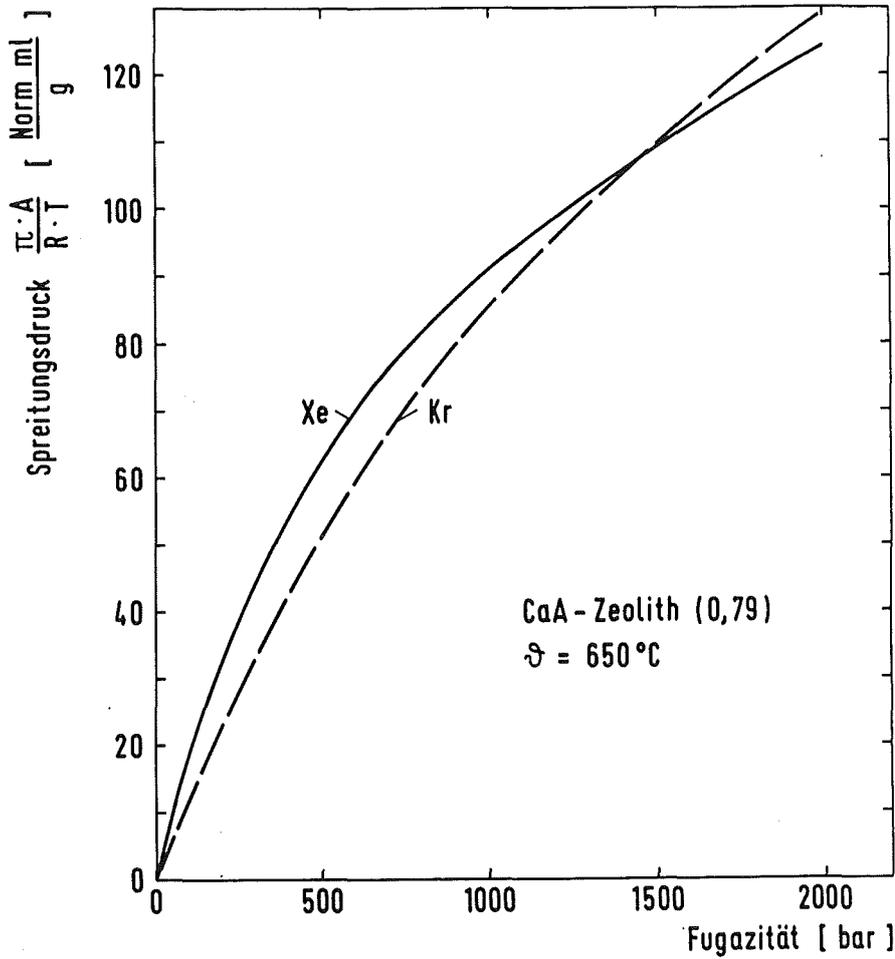


Abb. 6.8 Kr- und Xe-Spreitungsdruck an CaA(0,79)Zeolith bei 650 °C in Abhängigkeit von der Fugazität.

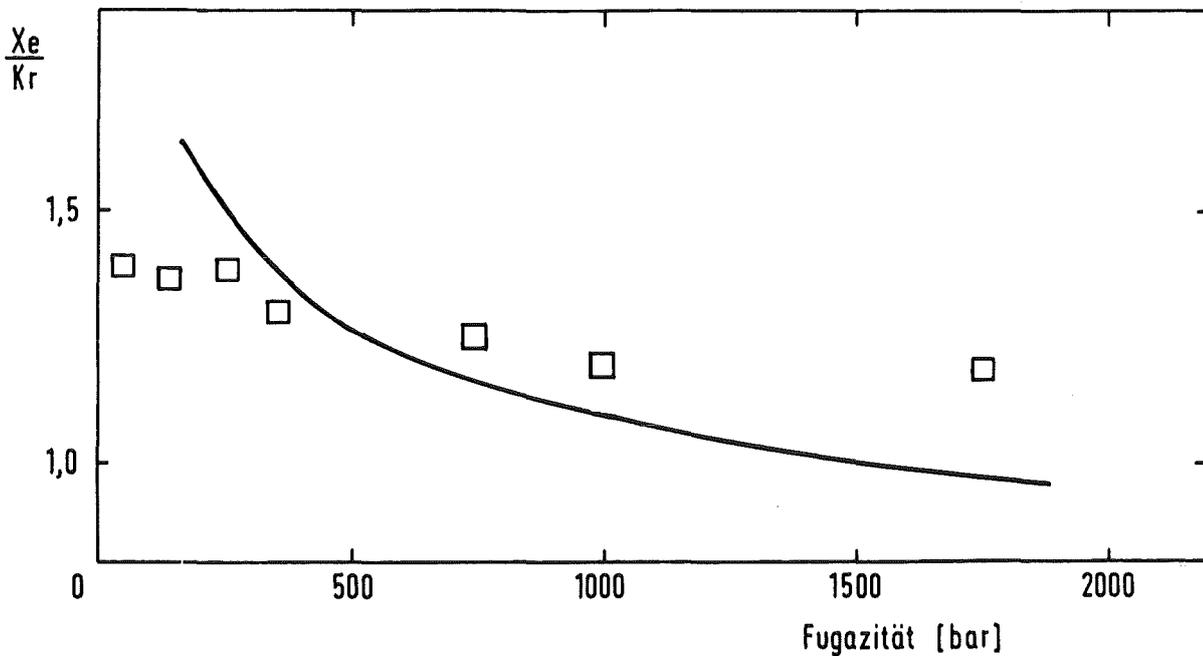
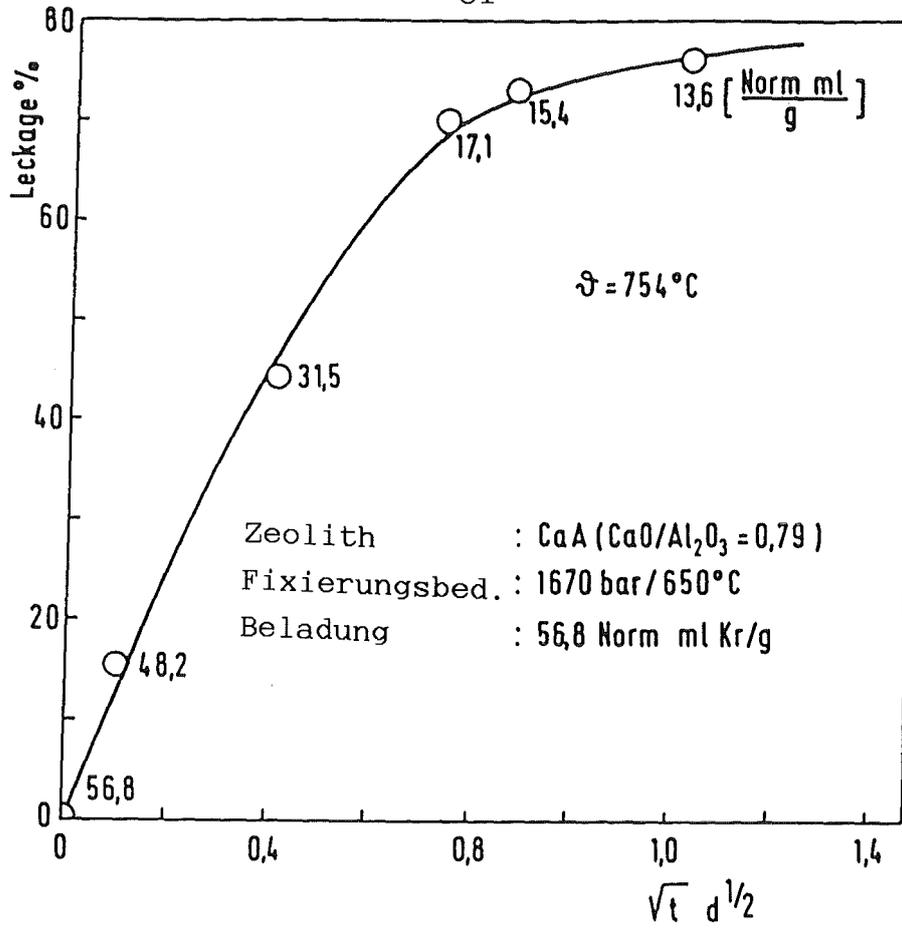


Abb. 6.9 Xe/Kr-Verhältnis in der adsorbierten Phase (CaA (0,79)-Zeolith) im Gleichgewicht mit einem äquimolaren Xe/Kr-Gasgemisch berechnet in Abhängigkeit von der Fugazität bei 923 K (durchgezogene Kurve) und unter gleichen Bedingungen bestimmtes Xe/Kr-Verhältnis in den CaA-Enkapsulaten(\square).

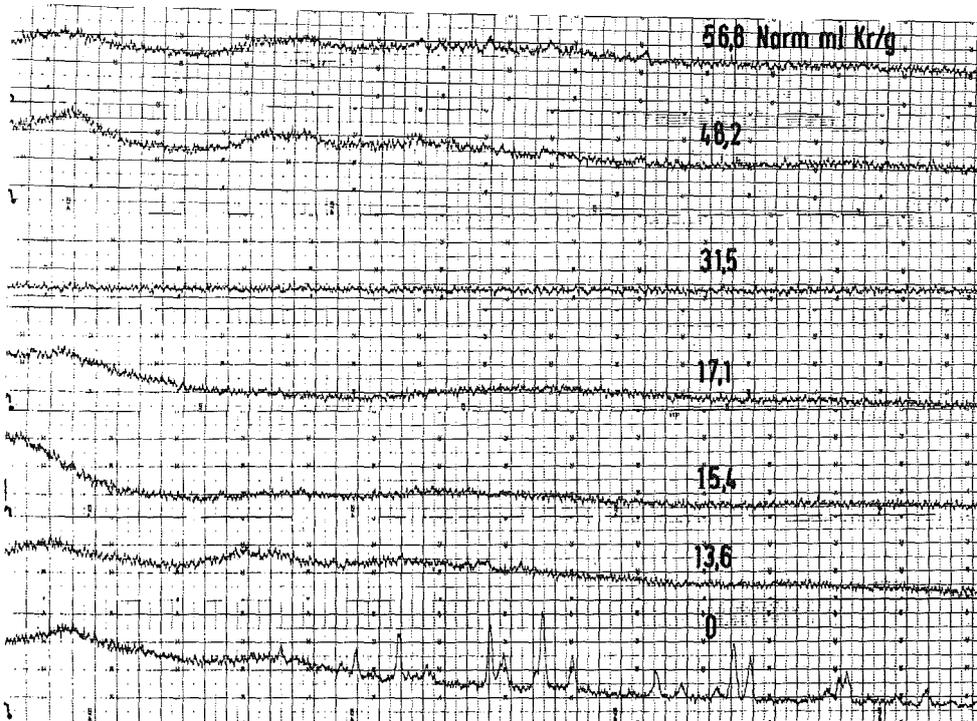
6.4. Beständigkeit der Enkapsulate

Die aus Zeolith Typ A dargestellten Enkapsulate sind metastabile Phasen, die nach Keimbildung und Umwandlung in eine thermodynamisch stabilere Kristallstruktur (z.B. Anorthit) das eingeschlossene Gas wieder freigeben können. Zur Klärung des Einflusses der eingeschlossenen Gasatome auf Phasenumwandlungen, bei der Bindungen zwischen Atomen gebrochen und andere neu geknüpft werden müssen, wurden mehrere Proben eines mit Kr hochbeladenen Enkapsulats (56,8 Norm ml/g) bei sehr hoher Temperatur (754 °C) in Quarzampullen erhitzt. Danach wurde die Leckage gemessen und die ausgeglühten Proben einer Röntgenbeugungs- bzw. IR-Untersuchung unterzogen (s. Abb. 6.10 und 6.11). Die so behandelten Proben ließen auch nicht andeutungsweise Zeichen einer Rekristallisation zu Anorthit erkennen. Eher im Gegenteil: Mit zunehmender Freigabe des eingeschlossenen Gases verschwinden noch vorhandene Restanteile an Kristallinität vollkommen (man betrachte z.B. in Abb. 6.11 die für die Präsenz von Kristallinität charakteristische Doppelvierring Bande bei 565 cm^{-1}). Erst nachdem bei 1100 °C das gesamte fixierte Gas ausgetrieben worden ist, hat sich Anorthit gebildet. Die Edelgasbeladung hemmt demnach die Rekristallisation der amorphen Matrix zu Anorthit.

Zu einem ähnlichen Resultat führten Langzeitexperimente bei etwas niedrigerer Temperatur. Mit Edelgas beaufschlagte Enkapsulate zeigten auch nach einer Ausgasung von bis zu 23 d bei 650 °C bzw. bis zu 54 d bei 720 °C keine scharfen Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm (s. Abb. 6.12). Erst nach etwa 4 Monaten bei 720 °C, wenn praktisch kein Gas mehr im Enkapsulat zurückbleibt, kristallisiert Anorthit aus.



a)



b)

Abb. 6.10 a) Kr-Leckage aus einem CaA-Enkapsulat bei 754 °C

b) Röntgenbeugungsdiagramm eines CaA-Enkapsulats nach 6 verschiedenen Glühzeiten bei 754 °C. Ganz unten ist das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe nach Ausglühen bei 1100 °C zu sehen.

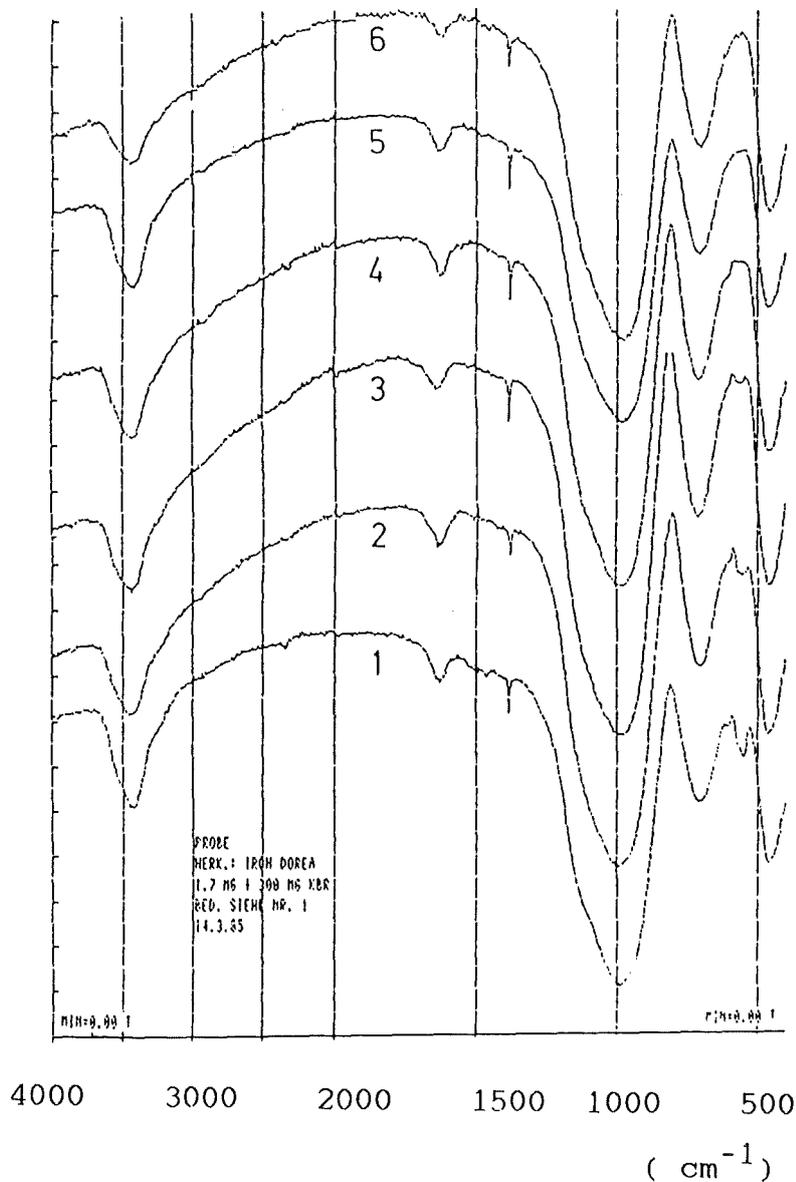
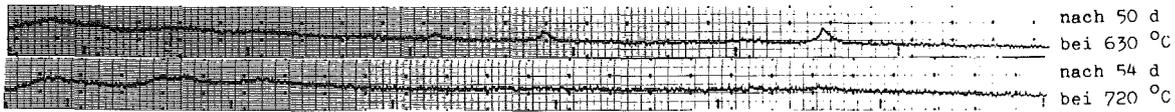


Abb. 6.11 Infrarotspektroskopische Untersuchung eines mit 56,8 ml Kr/g beaufschlagten CaA-Enkapsulats (1); welches bei 754 °C bis auf 48,2 (2); 31,5 (3); 17,1 (4); 15,2 (5) bzw. 13,6 Norm ml Kr/g (6) ausgegast wurde (s. auch Tab. 5.12).

Diese Versuche lassen folgende Schlüsse zu:

1. Die Gastatome im Enkapsulat üben eine die amorphe Struktur stabilisierende Stützfunktion aus.

Zeolith : MgA(MgO/Al₂O₃=0,78)
Fixierungsbedingungen : 650°C / 1400 bar
Beladung : 44 Norm ml Kr/g



Zeolith : CaA(CaO/Al₂O₃=0,79)
Fixierungsbedingungen : 650°C / 1750 bar
Beladung : 32,0 Norm ml Xe/g und 25,2 Norm ml Kr/g

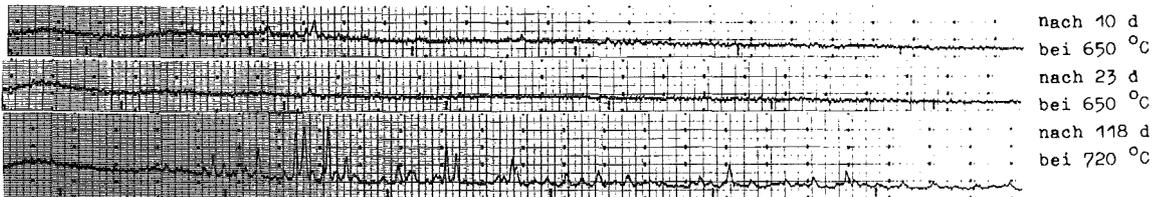


Abb. 6.12 Röntgenbeugungsdiagramme von MgA- bzw. CaA-Edelgasenkapsulaten im Langzeitversuch.

2. Bei Temperaturen unter 720 °C wird die Leckage nicht durch eine Phasenumwandlung hervorgerufen, sondern ist allein auf thermische Diffusionsvorgänge zurückzuführen. Die Leckage sollte daher einem \sqrt{t} -Gesetz folgen.

6.5. Thermische Edelgasfreisetzung aus Enkapsulaten

Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung eines Trägermaterials für die Langzeitlagerung von Kr-85 ist die Edelgasfreisetzung durch thermische Diffusion.

Den Stofftransport bei zeitlich konstantem Konzentrationsgradienten $\partial c/\partial x$ beschreibt das erste Fick'sche Gesetz

$$J = - D \partial c/\partial x \quad (\text{Gl.6.7})$$

Hierin ist J die Diffusionstromdichte und D der Diffusionskoeffizient. Für instationäre Diffusionsvorgänge gilt das zweite Fick'sche Gesetz, welches durch Kombination der Kontinuumsgleichung

$$\partial c/\partial t = - \partial J/\partial x \quad (\text{Gl.6.8})$$

mit dem ersten Fick'schen Gesetz erhalten wird

$$\partial c/\partial t = D \partial^2 c/\partial x^2 \quad (\text{Gl.6.9})$$

Für kugelförmige Körper formuliert man die Gleichung 6.9 sinnvoll in Kugelkoordinaten:

$$\partial c/\partial t = 1/r^2 \partial (r^2 D \partial c/\partial r) / \partial r \quad (\text{Gl.6.10})$$

Dabei ist c die Konzentration des diffundierenden Edelgases und r die Weglänge. Wird angenommen, daß der Diffusionskoeffizient von c unabhängig ist, dann erhält Gl. 6.10 die Form:

$$\partial c/\partial t = D (\partial^2 c/\partial r^2 + 2/r \partial c/\partial r) \quad (\text{Gl.6.11})$$

Mit den Bedingungen

$$\begin{array}{llll} t=0 & c=c_0 & \text{bei } 0 \leq r \leq a & a = \text{Radius des kugelförmigen Körpers} \\ \text{und} & t > 0 & c=0 & \text{bei } r=a \end{array}$$

erhält man für Gl.6.11 folgende Lösung (BARRER 1941; CRANK 1956; BARRER, VAUGHAN 1967):

$$Q_t/Q_\infty = 6 (Dt/a^2)^{1/2} \left(1/\sqrt{\pi} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \left[n \cdot a/\sqrt{Dt} \right] \right) - 3 Dt/a^2 \quad (\text{Gl. 6.12})$$

Hierin bedeutet Q_t die in der Zeit t und Q_∞ der Grenzwert der freigesetzten Gasmenge nach unendlicher Zeit (identisch mit der Gesamtmenge an eingeschlossenem Gas), ierfc eine mathematische Funktion und Dt/a^2 ein dimensionsloser Parameter

Bei verhältnismäßig geringer Leckage, z.B. $Q_t/Q_\infty \leq 0,3$, genügt zur Beschreibung der Diffusion bei konstanter Temperatur folgende Näherungslösung

$$Q_t/Q_\infty = (6 / \sqrt{\pi} \cdot a) \sqrt{Dt} \quad (\text{Gl. 6.13})$$

Für den Diffusionskoeffizienten gilt:

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (\text{Gl. 6.14})$$

Hierin ist D_0 eine temperaturunabhängige Konstante und E die Aktivierungsenergie der Diffusion. Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie wird

$$\ln \left(\left(\frac{d Q_t}{Q_\infty} \right) / dt^{1/2} \right)^2 \text{ gegen } 1/T \quad (\text{Gl. 6.15})$$

aufgetragen. Der Vorteil dieser Auftragung ist, daß a nicht explizit bekannt zu sein braucht. Vorausgesetzt wird lediglich, daß a konstant ist und sich während der Ausgasung nicht verändert.

Entsprechend der exponentiellen Temperatur-Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wiesen die mit Edelgas beaufschlagten Proben bei Temperaturen unter 400°C kein nachweisbares Langzeitausgasen auf. Um eine meßbare Ausgasrate zu bekommen, waren deutlich höhere Temperaturen erforderlich. Die Auftra-

gung der in Tab. 5.5 - 5.21 zusammengestellten Ergebnisse nach Gl. 6.13 ergab, daß die Ausgasung mit guter Näherung durch das \sqrt{t} -Gesetz beschrieben wird (s. auch Anhang A). Exemplarisch zeigt Abb. 6.13 die Kr-Ausgasung aus einem

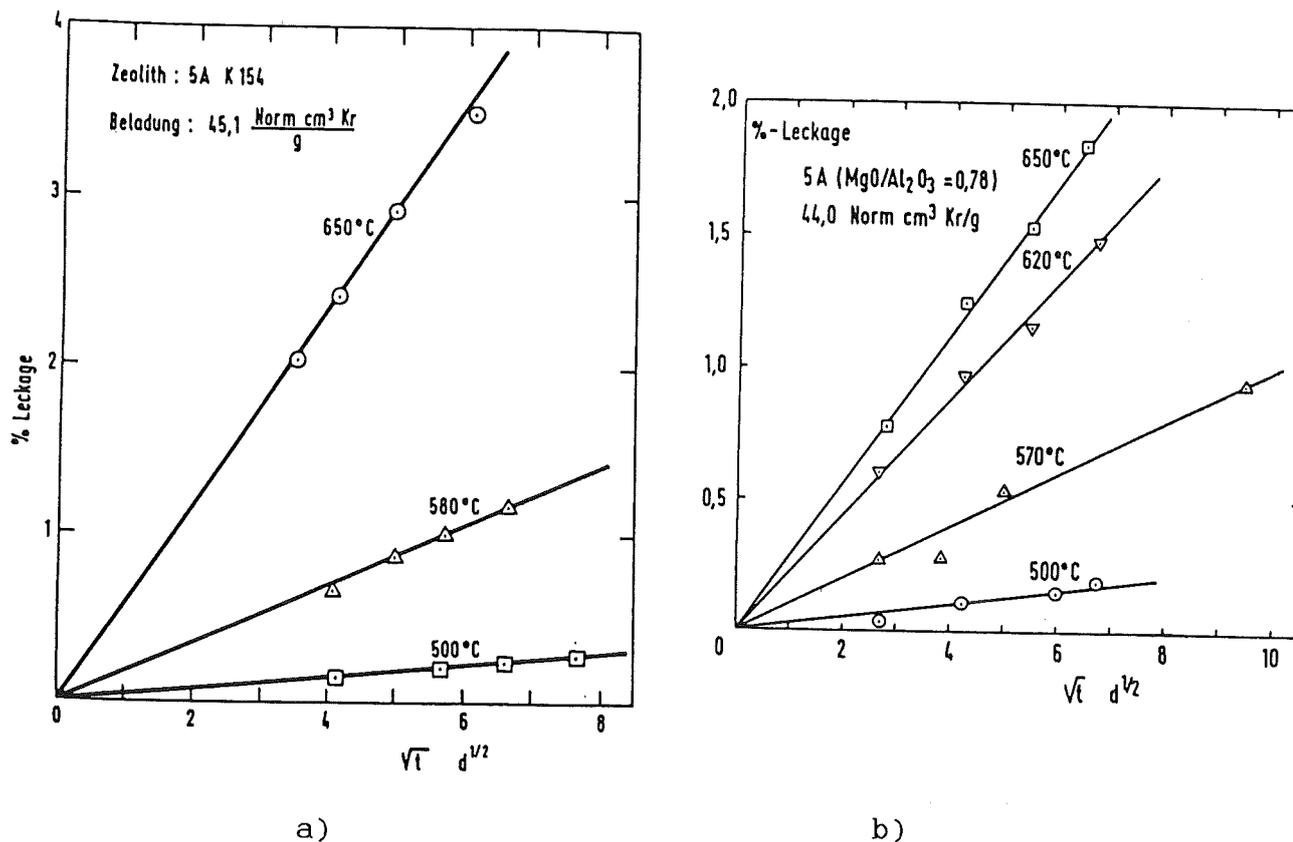


Abb. 6.13 Kr-Ausgasung aus a) einem CaA-Enkapsulat und b) einem MgA-Enkapsulat bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von \sqrt{t} .

MgA- bzw. aus einem CaA-Enkapsulat in Abhängigkeit von \sqrt{t} (s. Tab. 5.8 und 5.11). Man stellt fest, daß die Geraden alle durch den Ursprung verlaufen. Zum einen ist dies auf die Nachbehandlung der Proben (Evakuieren bei hoher Temperatur nach der Beladung mit Edelgas) zurückzuführen. Zum anderen fallen komplexe Diffusionsvorgänge, die möglicherweise

se während der Anfangsphase im Oberflächenbereich stattfinden, wegen der langen Ausgaszeiten wenig ins Gewicht.

Im übrigen bestätigen die in Abb. 6.14 aufgeführten Ergebnisse, daß das \sqrt{t} -Gesetz über den Bereich $Q_t/Q_\infty \leq 0,3$ hinaus befolgt wird. In diesen Experimenten betrugen die integralen Gasverluste bis zu 65 % der Ausgasmenge. Die verhältnismäßig hohe Leckage der Ar-Probe ist wahrscheinlich durch eine unvollkommene Verglasung zu erklären: Neben einer vergleichsweise hohen spezifischen Oberfläche wurden kristalline Anteile im Röntgenspektrum nachgewiesen (s. Tab. 5.9 und 5.7).

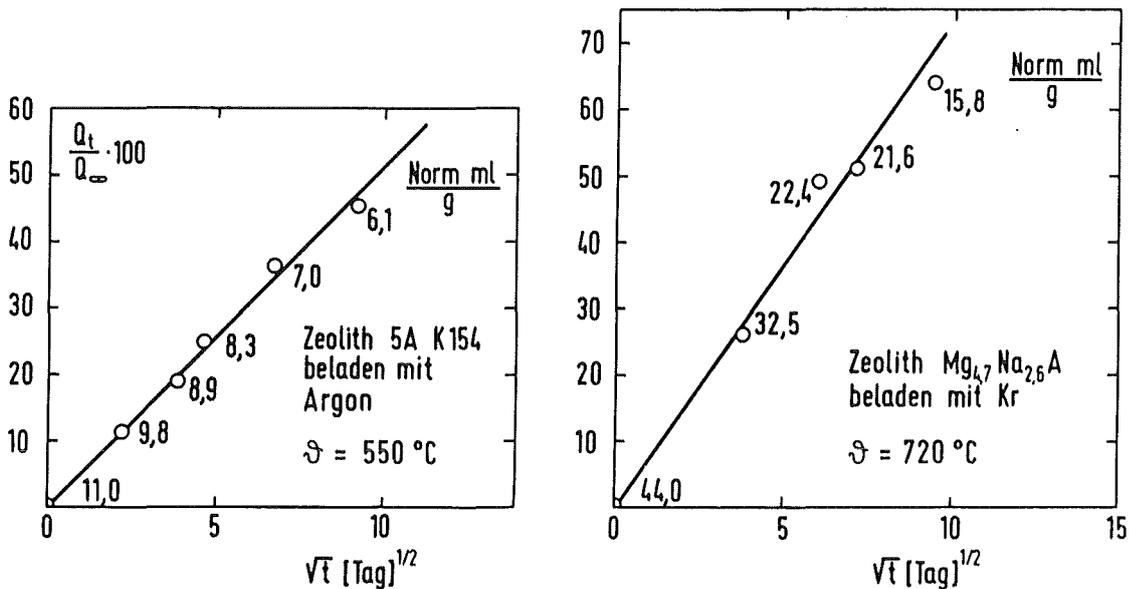
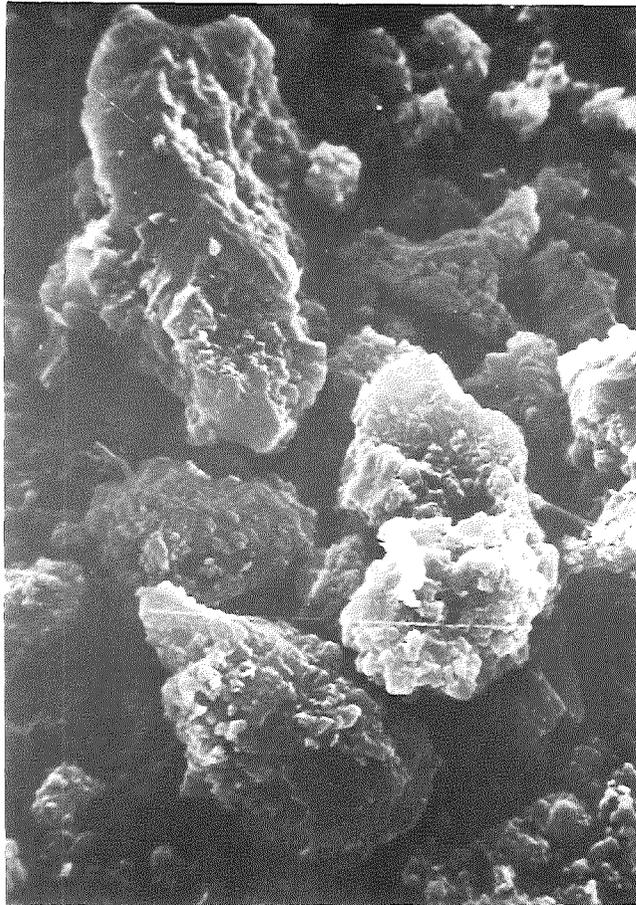


Abb. 6.14 Langzeitausgasen eines mit 11 Norm ml Ar/g beaufschlagten CaA-Enkapsulats bei 550 und eines mit 44 Norm ml Kr/g beaufschlagten MgA-Enkapsulats bei 720 °C.

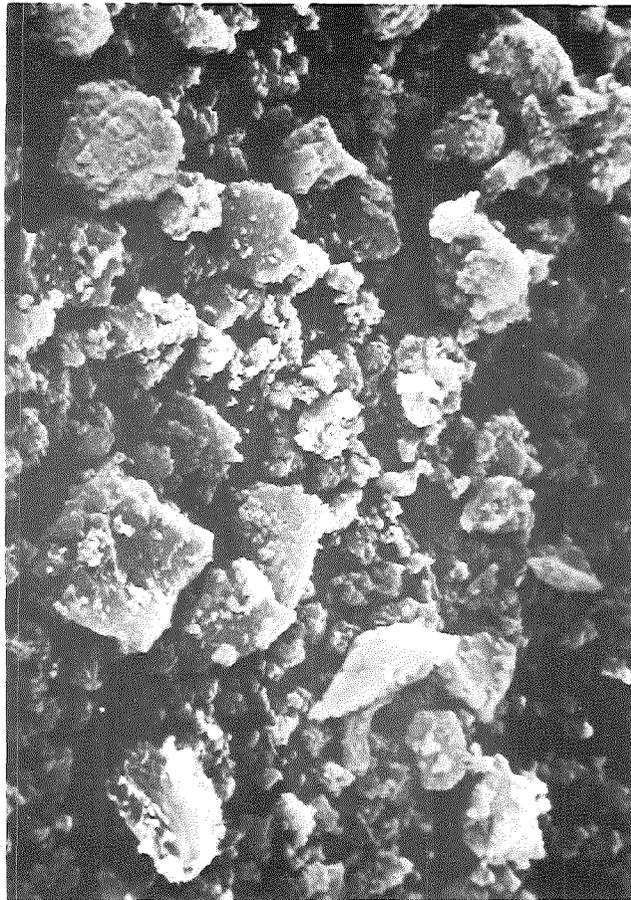
Neben dem Stofftransport in den einzelnen amorphen Körnern ist noch der Stofftransport in den Makroporen zwischen den Körnern zu berücksichtigen, wobei die Makroporenstruktur vom Herstellungsverfahren des Ausgangsmaterials abhängt. Daß der geschwindigkeitskontrollierende Teilvorgang der Stofftransport im Volumen der einzelnen Körner und nicht der in den Makroporen des Pellets ist, beweisen die Daten in Tab. 5.21: Sie zeigen, daß durch Zerkleinerung der Pellets in Stücke ohne nennenswerte Makroporen die Ausgasrate nur unwesentlich erhöht wird.

Die REM-Aufnahme der Ausgangssubstanz zeigt normale Aggregate von Kristallen ohne bemerkwerte morphologische Eigenheiten, jedoch von stark unterschiedlicher Korngröße (Abb. 6.15 a). Das amorphe Enkapsulat unterscheidet sich in dieser Hinsicht von der Ausgangssubstanz kaum (keine Sinterung); das infolge zu hoher Temperatur (675°C) während der Beladung erhaltene, kein Kr enthaltende Anorthit dagegen, hat durchaus kristallines Aussehen, zeigt aber eine Korngröße, die erwartungsgemäß unter derjenigen der Ausgangssubstanz liegt (s. Abb. 6.15 b u. 6.15 c sowie PENZHORN, MERTIN 1984). Aus den Leckage-Daten können daher nur die Größenordnungen der Diffusionskoeffizienten ermittelt werden, denn nur bei einheitlicher Korngröße ist die Diffusionsweglänge genau definiert (s. Gl. 6.13).

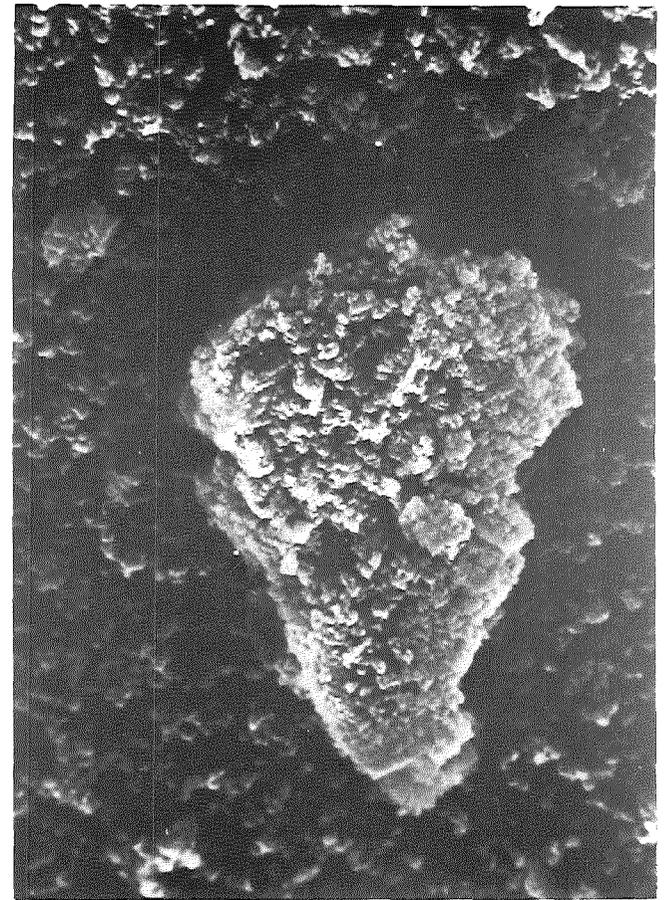
Die Leckageergebnisse weisen nach, daß das Ausgasen aus den amorphen Enkapsulaten durch Diffusionsvorgänge bestimmt wird. Die nach Gl. 6.14 ausgewerteten Ar-, Kr- und Xe-Ausgasexperimente sind in Abb. 6.16 - 6.18 wiedergegeben, die ermittelten Aktivierungsenergien in Tab. 6.4 zusammengestellt. In der Regel wurden nur solche Proben eingesetzt, dessen Verglasungszustand vorher gut charakterisiert worden war. Insgesamt zeigen die Ergebnisse in Tab. 6.4, daß die



a)



b)



c)

Abb. 6.15 REM-Aufnahmen (x 2763) a) von Kristallen der Ausgangssubstanz Zeolith CaA(0,79), b) des bei 650°C erhaltenen röntgenamorphen Enkapsulats und c) des durch Rekrystallisation bei 675°C entstanden Anorthit.

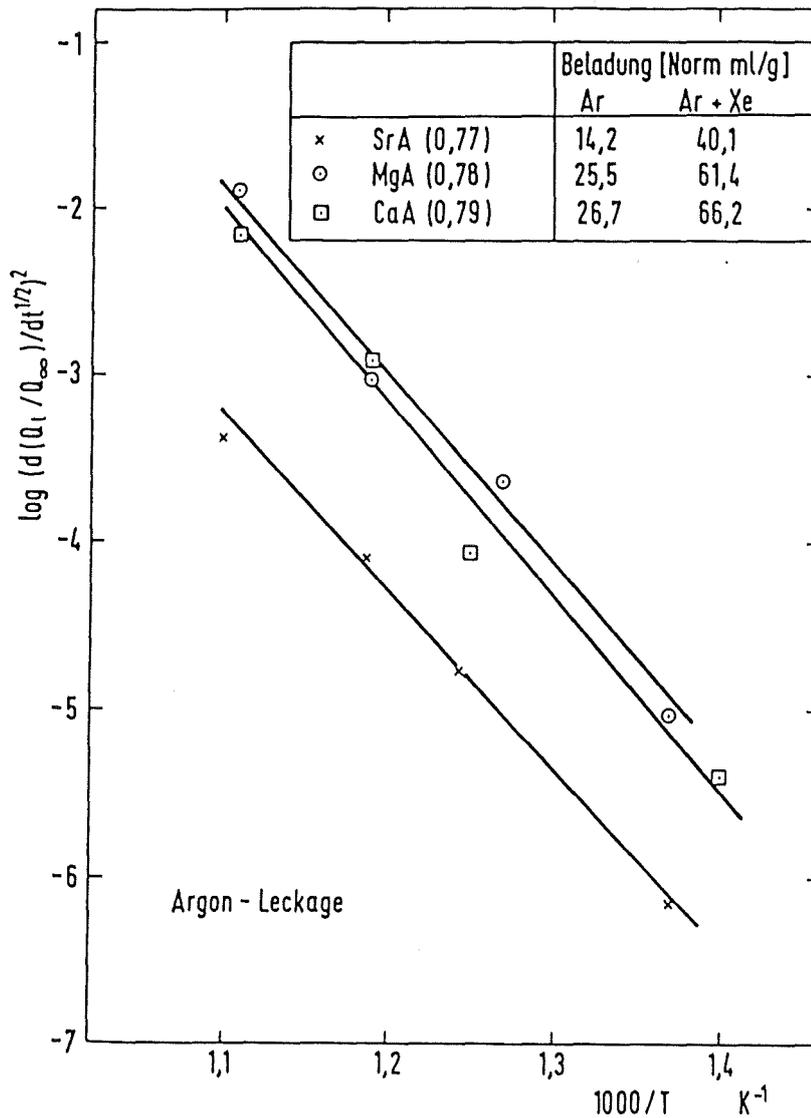


Abb. 6.16 Arrhenius-Auftragung für die Diffusion von Argon aus diversen Enkapsulaten unterschiedlicher Edelgasbeladung.

Aktivierungsenergie der Diffusion einzelner Edelgase verhältnismäßig gute Reproduzierbarkeit aufweist, obwohl viele Faktoren auf die Einschlußreaktion Einfluß nehmen. Hieraus kann auf eine einheitliche Wechselwirkungsenergie und auf einheitliche Diffusionswege in der das Gas einschließenden Matrix geschlossen werden.

Von den drei untersuchten Edelgasen zeigt Argon erwartungs-

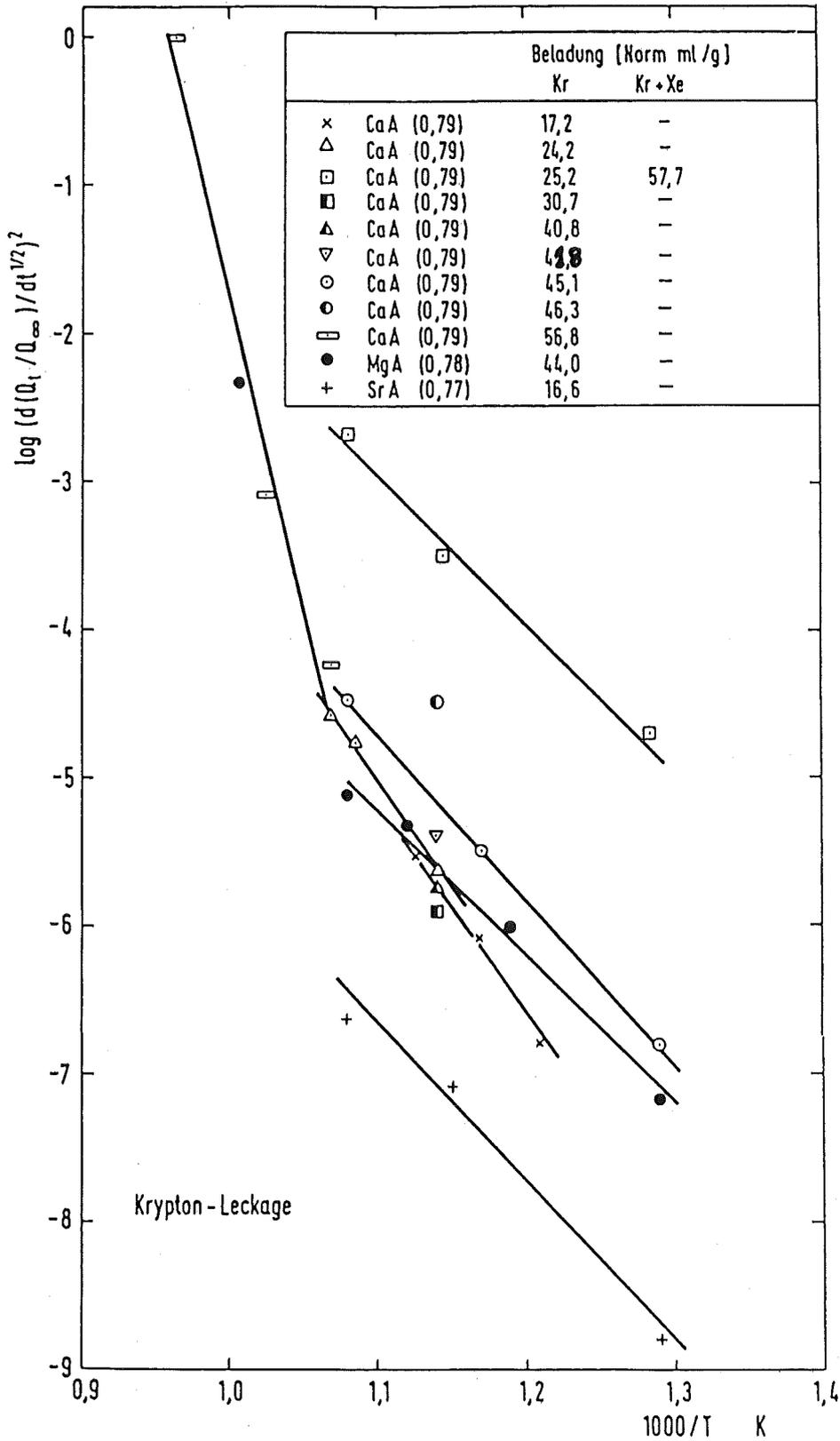


Abb 6.17 Arrhenius-Auftragung für die Diffusion von Krypton aus diversen Enkapsulaten unterschiedlicher Edelgasbeladung.

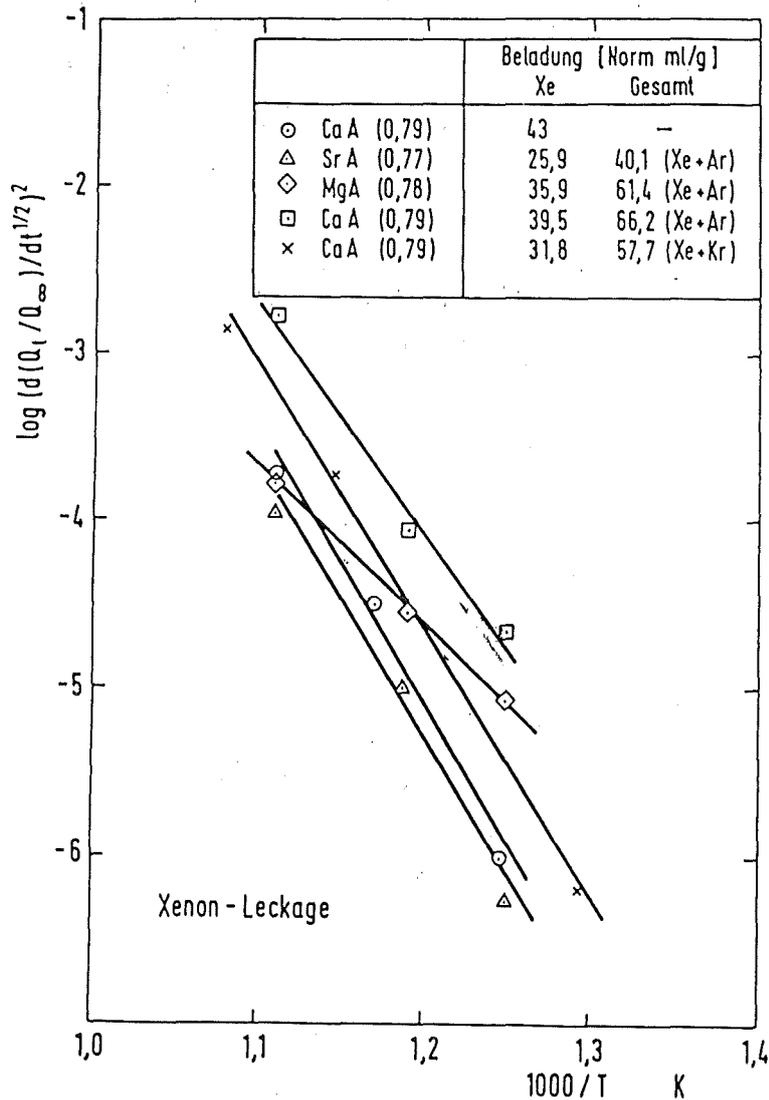


Abb. 6.18 Arrhenius-Auftragung für die Diffusion von Xenon aus diversen Enkapsulaten unterschiedlicher Beladung.

gemäß, aufgrund seines kleineren kritischen Durchmessers, die höchste Ausgasrate bei gleichzeitig niedrigster Aktivierungsenergie (s.Tab. 6.1 und 6.4). Noch rascher erfolgt die Ausgasung von CO_2 (kritischer Durchmesser 0,28 nm) aus CaA-Enkapsulaten (aus den Daten in Tab. 5.22 wurde die Aktivierungsenergie für diesen Diffusionsvorgang zu 135 ± 12 kJ/mol abgeschätzt). Korrelierend mit den kritischen Durchmessern von Ar und Kr, die sich voneinander nur wenig unterscheiden, ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion von

Tab. 6.4. Aktivierungsenergie der Diffusion von Ar, Kr bzw. Xe aus Enkapsula-
ten unterschiedlicher Kationenzusammensetzung

Zeolith	Gas	Beladung Norm ml/g	Aktivierungsenergie kJ/mol
CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79)	Ar	11,0	190 ± 12
SrA(SrO/Al ₂ O ₃ = 0,77)	Ar (Ar/Xe)	14,2 (40,1)*	191 ± 14
MgA(MgO/Al ₂ O ₃ = 0,78)	Ar (Ar/Xe)	25,5 (61,4)	220 ± 10
CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79)	Ar (Ar/Xe)	26,7 (66,2)	213 ± 24
SrA(SrO/Al ₂ O ₃ = 0,77)	Kr	16,6	202 ± 8
CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79)	Kr	17,2	279 ± 10
CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79)	Kr	24,2	268 ± 15
CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79)	Kr (Kr/Xe)	25,9 (57,7)	257 ± 30
MgA(MgO/Al ₂ O ₃ = 0,78)	Kr	44,0	192 ± 17
CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79)	Kr	45,1	210 ± 20
SrA(SrO/Al ₂ O ₃ = 0,77)	Xe (Xe/Ar)	25,9 (40,1)	300 ± 27
CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79)	Xe (Xe/Kr)	31,8 (57,7)	304 ± 18
MgA(MgO/Al ₂ O ₃ = 0,78)	Xe (Xe/Ar)	35,9 (61,4)	286 ± 46
CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79)	Xe (Xe/Ar)	39,5 (66,2)	276 ± 19
CaA(CaO/Al ₂ O ₃ = 0,79)	Xe	43,0	314 ± 20

* In Klammern wird die Gesamtbeladung aufgeführt

von Kr aus amorphen Enkapsulaten, die Erdalkalikationen als Hauptkationen enthalten, nur wenig höher als die für Ar. Diese Korrelation läßt sich auf Xe ausdehnen: Dem verglichen mit Ar und Kr deutlich höheren kritischen Durchmessers des Xenons entspricht auch eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie für die Diffusion (Tab. 6.4) (s. auch BARRER, VAUGHAN 1967).

Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Art des Erdalkalikations im amorphen Enkapsulat und der für die Diffusion von Edelgasen aus den Enkapsulaten ermittelten Aktivierungsenergie ist anhand der in Tab. 6.4 zusammengestellten Daten nicht zu erkennen. Auch das Ausgasverhalten wird nicht erkennbar von der Art des zweiwertigen Kations im Enkapsulat beeinflusst. Dagegen ist eine deutliche Abhängigkeit der Gasaustrittsgeschwindigkeit von der Höhe der Gasbeladung zu beobachten (Tab. 5.13 u. 5.19). Wahrscheinlich ist bei einem hohen Belegungsgrad die Ausbildung einer durchgehend homogenen Einschlußmatrix nicht mehr möglich.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe bei Temperaturen über 650 °C deuten daraufhin, daß unter diesen Bedingungen ein anderer Mechanismus für die Gasfreisetzung geschwindigkeitsbestimmend ist (s. Abb. 6.17). Bei derart hohen Temperaturen sind Phasenumwandlungen (BRECK 1974) und Diskontinuitäten der thermischen Ausdehnungen (LIEBAU 1983) möglich. Denkbar außerdem ist die Bildung größerer Edelgasbläschen die zur Oberfläche wandern.

Die Edelgasaustrittsgeschwindigkeit aus amorphen Zeolithenkapsulaten ist viele Größenordnungen geringer als die von He oder Ne aus Glas (BARRER, VAUGHAN 1967; FRANK et al. 1961; SWETS et al. 1961). Die einzige Messung, die aus der Literatur für einen direkten Vergleich herangezogen werden

kann, ist von CHRISTENSEN et al. (1981). Diese Autoren haben in einer HIP-Anlage ähnliche Experimente nachvollgezogen und finden für das System Kr/amorphes CaA Zeolith anhand von Leckageversuchen eine Aktivierungsenergie von 197 kJ/mol, in Übereinstimmung mit dem in der vorliegenden Arbeit gefundenen Wert von 234 ± 37 kJ/mol bzw. einer früheren Messung aus dem Hause (PENZHORN et al. 1980).

Da die Größenverteilung der Partikel in den Pellets nicht bestimmt werden konnte, wurde für einen Vergleich mit Angaben aus der Literatur anstelle von Diffusionskoeffizienten die Größe D/a^2 herangezogen. Eine Gegenüberstellung der für Kr-Enkapsulate bei 693K in dieser Arbeit ermittelten D/a^2 -Werte mit an vergleichbaren Systemen gemessenen zeigt Tab. 6.5. Die hier gefundenen Ergebnisse befinden sich mit den Messungen von CHRISTENSEN et al. (1981) im Einklang. Ferner ist festzustellen, daß der Krypton-Einschluß in bei 850 °C bis 900 °C gesintertem Glas (28 % Porosität) ebenso stabil ist wie der in Zeolithenkapsulaten. Dabei ist als wesentlicher Unterschied jedoch zu vermerken, daß, um eine Belegung von nur 8 Norm mlKr/g Glas zu erzielen, ein Druck von 1350 bar bei einer erheblich höheren Temperatur erforderlich ist.

Der Gaseinschluß in einer verglasten, röntgenamorphen Matrix unterscheidet sich maßgebend von dem Einschluß, der in den Hohlräumen einer Kristallstruktur erzielbar ist, wenn die Porenöffnungen entweder kleiner sind als der kritische Durchmesser der zu immobilisierenden Gasatome oder sich in der Fläche der Porenöffnungen große Kationen befinden, die den Zugang zu den Hohlräumen blockieren (SESNY, SHAFFER 1967; BARRER, VAUGHAN 1971; MIYAKE et al. 1984). Der Edeltgaseinschluß im Hohlraumsystem einer Kristallstruktur ist in der Regel bei Temperaturen über 250 °C im Langzeitversuch nicht beständig (BENEDICT et al. 1979; WALKER et al. 1966).

Tab. 6.5 Vergleich der neuen D/a^2 -Werte bei 693 K für Kr-Enkapsulate mit Angaben aus der Literatur.

Probe	Beladung Norm ml/g	D/a^2 min^{-1}	Literatur
CaA ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,79$)	17,2	$0,1 \cdot 10^{-12}$	diese Arbeit
CaA ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,79$)	24,4	$0,2 \cdot 10^{-12}$	diese Arbeit
CaA ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,79$)	45,1	$4 \cdot 10^{-12}$	diese Arbeit
MgA ($\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,78$)	44,0	$4 \cdot 10^{-12}$	diese Arbeit
CaA	44,0	$5 \cdot 10^{-12}$	CHRISTENSEN et al. (1981)
Thirsty vycor	8	$0,9 \cdot 10^{-12}$	TINGEY et al. (1980)

Bei Berührung mit Wasser (MIYAKE et al. 1984; SESNY, SHAFFER 1967) oder durch mechanische Kompression, z.B. bei Herstellung von Tabletten (SCHUSTER 1986), wird das eingeschlossene Gas rasch freigesetzt. Dagegen zeigen röntgenamorphe Enkapsulate sowohl gegen Auslagerung in Wasser, als auch beim komprimieren zu Formkörpern hohe Beständigkeit.

6.6. Überlegungen zur Leckage unter Endlagerverhältnissen

Unter Zugrundelegung eines durch natürlichen Luftzug gekühlten Endlagerbehälters mit einem Innendurchmesser von 90 mm haben Modellrechnungen und Experimente gezeigt, daß die Zerfallswärme einer Zeolithschüttung mit Beladungen unter 48 Norm ml Kr(7% Kr-85)/g in der Zentrumslinie des Behälters zu keinen Temperaturen führt, die 65 °C übersteigen. Setzt man eine gleichbleibend hohe Temperatur von 100 °C voraus, dann lassen sich aus den Daten in Abb. 6.17 Gas-

verluste für eine Lagerungsdauer von 100 a extrapolieren. Tab. 6.6 zeigt, daß selbst bei hoher Beladung die zu erwartende Freisetzung vernachlässigbar ist.

Tab. 6.6 Abschätzung der Kr-Leckage aus röntgenamorphen Enkapsulaten nach 100 a bei 100 °C.

Probe	Beladung (Norm ml/g)	% Leckage	
SrA(0,77)	16,6	2,17	10^{-6}
CaA(0,79)	17,2	1,71	10^{-8}
CaA(0,79)	24,2	3,14	10^{-8}
MgA(0,78)	44,0	5,40	10^{-5}
CaA(0,79)	45,1	8,54	10^{-5}

Bei dieser Abschätzung wurde die zwar kleine, aber durchaus meßbare Anfangsleckage, die auf im Oberflächenbereich bzw. in den Makroporen eines Pellets zurückgehaltenes Krypton zurückzuführen ist, nicht berücksichtigt. Andererseits wurde auch außer acht gelassen, daß sich die Wärmeleistung im Endlagerbehälter aufgrund des radioaktiven Zerfalls alle 10,8 a halbiert.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Die Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon wurden in reiner Form und als Gasgemisch in herkömmlichem Typ A Zeolith unterschiedlicher Kationenzusammensetzung durch hydrothermale Behandlung zu Enkapsulaten verfestigt. Im Gegensatz zur Ausgangssubstanz sind die Edelgasenkapsulate röntgenamorph und haben nur eine geringe spezifische Oberfläche. Der Strukturzerfall des Ausgangszeoliths wurde nicht nur röntgenographisch, sondern auch durch das Verschwinden der charakteristischen IR-Schwingungen der Doppelvierer-Ringe im Alumosilikatgerüst nachgewiesen.

Unabhängig von der thermischen Vorbehandlung der Zeolithe erfolgt die optimale, d.h. unter den gewählten Bedingungen maximale Edelgasbeladung innerhalb eines definierten Temperaturfensters. Die Menge an eingeschlossenem Gas wird praktisch nur durch den während der Fixierung vorherrschenden Druck bestimmt. Im Druckbereich von 50 bis 2200 bar wurde keine Abhängigkeit der Beladung von der Edelgasart beobachtet. Bei der Fixierung von Edelgasgemischen kommt es durch kinetische und thermodynamische Effekte zu geringen Anreicherungen des jeweils schwereren Edelgases. Systematische Experimente ergaben, daß weder die Kationenart, noch die Kationenzusammensetzung im Ausgangszeolith geeignete Parameter zur Optimierung der technisch bedeutsamen Gesamtbeladung sind.

Die thermische Beständigkeit des Gaseinschlusses ist sehr hoch. Selbst bei Temperaturen über 750 °C erfolgt eine Rekristallisation des Enkapsulats zu Anorthit erst, nachdem das gesamte verfestigte Gas freigesetzt ist. Daraus ist zu schließen, daß die Gasatome eine die amorphe Struktur stützende Funktion ausüben.

Untersuchungen zum Mechanismus der Gasleckage unterhalb von 750 °C zeigten eine durch ein \sqrt{t} -Gesetz zu beschreibende

und damit diffusionskontrollierte Gasfreisetzung. Dadurch ist die aus den Enkapsulaten freigesetzte absolute Gasmenge eine Funktion der Gesamtbeladung. Selbst bei Beladungen von 45 Norm ml Kr/g ist jedoch unter den Endlagerbedingungen für Kr-85 die Gesamtleckage extrem gering. Die Ergebnisse zur Kinetik deuten darauf hin, daß die Edelgase nicht in Form von Agglomeraten, sondern homogen verteilt eingeschlossen sind. Dieses Resultat wurde durch Elektronenstrahl-Mikroanalysen untermauert.

8. SCHRIFTTUM

- R.M.BARRER (1941)
Diffusion in and through Solids, Cambridge University Press
- R.M.BARRER (1985)
Zeolites : Science and Technology, Hrg. Ribeiro et al.,
M. Nijhoff Publishers
- R.M.BARRER, R.PAPADOPOULOS (1972)
Proc. Roy. Soc. (London) A326, 315
- R.M.BARRER, R.PAPADOPOULOS, J.D.F.RAMSAY (1972)
Proc. Roy. Soc. (London) A326, 331
- R.M.BARRER, D.E.W.VAUGHAN (1967)
Trans. Faraday Soc. 63, 2275
- R.M.BARRER, D.E.W.VAUGHAN (1971)
J. Phys. Chem. Solids 32, 731
- W.D.BASLER, W.MAIWALD (1979)
J. Phys. Chem. 83, 2148
- R.W.BENEDICT, A.B.CHRISTENSEN, J.A.DEL DEBBIO, J.H.KELLER,
D.A.KNECHT (1979)
ENICO - 1011
- H.U.BORGSTEDT, H.E.NOPPEL, R.-D.PENZHORN (1984)
KfK - 3717, März
- D.W.BRECK (1974)
Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons
- D.W.BRECK, W.G.EVERSOLE, R.M.MILTON, T.B.REED, T.L.THOMAS (1956)
J. Am. Chem. Soc. 78, 5963
- L.BROUSSARD, D.P.SHOEMAKER (1960)
J. Am. Chem. Soc. 82, 1041
- R.A.BROWN, M.HOZA, D.A.KNECHT (1976)
14th ERDA Air Cleaning Conf., Sun Valley, Idaho, Aug. 2-4 1, 118
- R.A.BROWN, D.A.KNECHT, T.R.THOMAS (1978)
ICP - 1126, April
- D.J.CHLECK, C.A.ZIEGLER (1959)
Nucleonics 17, 130
- W.E.CLARK, R.E.BLANCO (1970)
ORNL - 4473
- W.F.CLAUSSEN (1951)
J.Chem.Phys. 19, 259

F. CRAMER, F.M. HENGLLEIN (1957)
Chem. Berichte 90, 2101

J. CRANK (1956)
The Mathematics of Diffusion, Oxford, Clarendon Press

A.B. CHRISTENSEN (1977)
ICP - 1128, September

A.B. CHRISTENSEN, J.E. TANNER, D.A. KNECHT (1980)
ENICO - 1055

A.B. CHRISTENSEN, J.A. DEL DEBBIO, D.A. KNECHT, J.E. TANNER,
S.C. LOSSEL (1981)
ENICO - 1102

R.I. DERRAH, D. RUTHVEN (1975)
Can. J. Chem. 53, 996

M.M. DUBININ (1961)
Isvest. Akad. Nauk. 7, 1183

D. FRAENKEL, J. SHABTAI (1977)
J. Am. Chem. Soc. 99, 7074

D. FRAENKEL, R. LAZAR, J. SHABTAI (1977)
Proc. Conf. on Alternative Energie Sources, Miami, USA, Dez.

R.C. FRANK, D.E. SWETS, R.W. LEE (1961)
J. Chem. Phys. 35, 1451

G. GAWALEK (1969)
Einschlußverbindungen-Additionsverbindungen Clathrate
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften

H. GIES, F. LIEBAU (1981)
Acta Crystallogr. A37 (Suppl.)C 187

H. GIES, F. LIEBAU, H. GERKE (1982)
Angew. Chem. 94, 214

G. GNAUCK, E. ROSNER, E. EICHORST (1970)
Chem. Tech. (Leipzig) 22; 680

W. GUBER, G. RUDOLPH, I. SAIDL (1973)
Kfk - 1789

W.H. HABGOOD (1958)
Can. J. Chem. 36, 1384

R. HAUL, G. DÜMBGEN (1960)
Chem.-Ing.-Techn. 32, 349

R. HAUL, G. DÜMBGEN (1963)
Chem.-Ing.-Techn. 35, 586

- J.O.HIRSCHFELDER, C.F.CURTISS, R.B.BIRD (1967)
Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons
- K.ITABASHI, T.TAKAISHI, H.HOSOI (1980)
5th. Int. Conf. on Zeolites, 2-6 Juni, Neapel, Italien
- M.KÄMPER, M.WAGNER, A.WEISS (1979)
Angew. Chem. 91, 517
- R.KAISER (1971)
Chromatographia 4, 220
- R.E.KAISER, J.A.MÜHLBAUER (1983)
Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten
Hochschultaschenbücher
- S.KITANI, J.TAKADA (1965)
J. Nucl. Sci. Technol. 2, 51
- J.KLINOWSKI, X.LIU, R.-D.PENZHORN, P.SCHUSTER, N.J.CLAYDEN,
C.M.DOBSON (1985)
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 81, 1435
- D.A.KNECHT (1977)
ICP - 1125, Juli
- A.LEUDET, P.MIQUEL (1981)
A Comparative Study of Management Strategies for Krypton-85
Storage of gaseous wastes XII/475/82-En
- F.LIEBAU (1983)
Zeolites 3, 191
- F.LIEBAU (1983)
Fortschr. Miner. 61, 29
- W.LÖWENSTEIN (1954)
Am. Mineral 39, 97
- K.F.LOUGH LIN, G.D.ROBERTS (1980)
Adsorption and Ion Exchange with Synthetic Zeolites, ACS
Symp. Series 135, 55
- K.F.LOUGH LIN, D.M.RUTHVEN (1972)
Chem. Ing. Sci. 27, 1401
- O.P.MAHAJAN, P.L.WALKER (1969)
J. Colloid Interface Sci. 29, 129
- J.M.McCLAIN, W.S.DIETHORN (1964)
Int. J. Appl. Rad. and Isotopes 20, 551
- R.R.McNEES (1958)
ORNL - 2561
- P.G.MENON (1968)
Chemical Review 68, 277

- M.MIYAKE, T.KONISHI, T.SUZUKI, S.OSADA, H.KOJIMA(1984)
Zeolites 4, 291
- J.E.MOCK, J.E.MYERS, E.A.TRABANT (1961)
Ind. Eng. Chem. 53, 1007
- E.MÜNCH (1980)
Tatsachen über Kernenergie, W.Girardet Verlag, Essen
- A.L.MYERS, J.M.PRAUSNITZ (1965)
AIChE Journal 11, 121
- D.NIEPHAUS, O.NOMMENSEN, H.BRÜCHER (1981)
Int. Bericht, KfA-ICT-IB-455
- D.NIEPHAUS, O.NOMMENSEN, H.BRÜCHER (1982)
EG.-Bericht EUR-7771 DE
- S.NOACK (1980)
Statistische Auswertung von Meß-und Versuchsdaten mit
Tischrechner und Tischcomputer
W. de Gruyter, Berlin, New York
- A.NOMMENSEN (1981)
JÜL - 1735
- S.OZAWA, S.KUSIMI, Y.UGINO (1976)
J. Colloid Interface Sci. 56, 83
- R.-D.PENZHORN, P.SCHUSTER, A.DÓREA (1980)
Unveröffentlichter Bericht, KfK, März
- R.-D.PENZHORN, W.MERTIN (1984)
J.Solid State Chem. 54, 235
- R.-D.PENZHORN, P.SCHUSTER, H. LEITZIG, H.E.NOPPEL (1982)
Ber. Bunsenges. 86, 1077
- H.POWELL (1950)
J.Chem.Soc., 300
- O.REDLICH, J.N.S.KWONG (1949)
Chem. Rev. 44, 233
- T.REED, D.W.BRECK (1956)
J. Am. Chem. Soc. 78, 5972
- E.RENNER (1970)
Mathematisch-Statistische Methoden in der praktischen
Anwendung, Verlag Paul Parey , Berlin und Hamburg
- W.SCHIRMER, K.FIEDLER, H.STACH (1977)
Molecular Sieves II, ACS Symp Series 40, 305
- H.J.SCHMIDT, E.HENRICH, F.BAUMGÄRTNER (1980)
Proc. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf.
CONF 801038, 1019

J.SCHNEIDER, T.TAMBERG (1971)
Atomenergie 18, 88

F.SCHUMANN (1977)
Jahresbericht des Zentralinstituts für Kernforschung
Rossendorf, DDR, 25

P.SCHUSTER (1986)
persönliche Mitteilung

K.SEFF, D.P.SHOEMAKER (1967)
Acta Cryst. 22, 162

W.J.SESNY, L.H.SHAFER (1967)
US-Patent 3,316,619

K.K.SHAH, G.THODOS (1965)
Ind. and Eng. Chem. 57, 30

R.SIMONET, E.BEHAR (1976)
Chem. Eng. Sci. 31, 37

R.SIMONIS, H.BRÜCHER (1984)
Jül - Spez. - 267

M.R.SPIEGEL (1977)
Estatistica, Ed. McGraw Hill

M.v.STACKELBERG, H.R.MÜLLER (1954)
Z. Elektrochem. 58, 25

B.A.STAPLES, D.T.PENCE (1974)
ICP - 1045

R.R.STOTTLEMEYER, W.S.DIETHORN (1965)
Int. J. Appl. Rad. and Isotopes 16, 751

D.E.SWETS, R.W.LEE, R.C.FRANK (1961)
J. Chem. Phys. 34, 17

T.TAKAISHI, K.ITABASHI, S.MORISHITA, H.HATOTANI (1981)
Offenlegungsschrift DE 3035 430 A1 vom Deutschen Patentamt

T.TAKAISHI, Y.YATSURUGI, A.YUSA, K.KURATOMI (1975)
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 71, 97

G.L.TINGEY, J.M.LYTTLE, W.J.GRAY, K.R.WHEELER (1980)
PNL - 3617, UC-70

G.L.TINGEY, E.D. McCLANAHAN, M.A.BAYNE, W.J.GRAY (1980)
IAEA - SM 245/31, 279

N.TSOULFANIDIS (1983)
Measurement and Detection of Radiation
Hemisphere Publishing Corp.

E.V.VANSANT, A.THIJS, G.PEETERS, P.DE BIÈVRE, R.-D.PENZHORN
A.DÓREA, P.SCHUSTER (1984)
Zeolites, 4, 35

M.C.VEYSSIERE, P.CARTRAUD, C.CLAVAUD, A.COINTOT (1981)
J. Chim. Phys. 78, 544

P.L.WALKER, L.G.AUSTIN, S.P.NANDI (1966)
Chemistry and Physics of Carbon, M.Dekker Inc., N.Y.2, 257

E.WARNECKE, S.AHNER (1980)
Proc. Managenent of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities
IAEA-SM-245/11, 645

J.O.WHERHAHN, M. von STACKELBERG (1954)
Naturwissenschaften 41, 358

D.S.WHITMWELL, L.GEENS, R.-D.PENZHORN, M.J.S.SMITH (1985)
2nd. European Community Conference on Radioactive
Waste Mangement and Disposal, Luxemburg, April

F.WOLF, H.FÜRTIG, G.NEMITZ (1967)
Chem. Techn. 19, 83

T.YAMAMOTO, K.TSUKUI, N.OOTSUKA (1984)
J.Nucl. Sci. Technol. 21, 372

R.Y.YANAGIDA, A.A.AMARO, K.SEEF (1973)
J. Phys. Chem. 77, 805

A.YUSA, T.OHGUSHI, T.TAKAISHI (1977)
J. Phys. Chem. Solids 38, 1233

ANHANG I

Statistische Analyse der Meßwerte zur Kinetik der Edelgas-
leckage

Die Ergebnisse der Leckage-Experimente wurden einer mathematisch-statistischen Analyse unterzogen (RENNER 1970, KAISER 1971, SPIELGEL 1977, NOACK 1980, TSOULFANIDIS 1983), die im folgenden an einem Beispiel erläutert werden soll. Die Kenndaten der dazu ausgewählten Probe sind:

Zeolith	: CaA (K154)
Beladung	: 45,1 Norm ml Kr/g
Beladungsbedingungen	: 1200 bar und 650 °C

Bei dieser Probe wurde bei drei verschiedenen Temperaturen die Kr-Leckage in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer ermittelt (s. Tab. 5.11). Statistische Arbeitshypothese ist die Beschreibung der Kr-Leckage durch folgende Beziehung:

$$Q_t/Q_\infty = (\alpha \cdot t)^{1/2} \quad (\text{Gl. A1})$$

Hierin bedeuten :

- Q_t = in der Zeit t freigesetztes Gas
- Q_∞ = Grenzwert der Gasfreisetzung für $t \rightarrow \infty$
- α = Proportionalitätskonstante

Um zu prüfen, ob die beobachtete thermische Leckage diesem mathematischen Zusammenhang folgt, wurde eine Regressionsrechnung mit Korrelationsanalyse durchgeführt.

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate können a und b in der Gleichung

$$y = a \cdot x + b \quad (\text{Gl. A2})$$

für n-Meßwertepaare x/y aus den Beziehungen

$$\Sigma y = b n + a \Sigma x \quad (A3)$$

$$\Sigma xy = b \Sigma x + a \Sigma x^2 \quad (G1.A4)$$

abgeleitet werden. Der Korrelationskoeffizient für die lineare Regression wird berechnet nach

$$r = \frac{n \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{\sqrt{\{n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2\} \{n \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2\}}} \quad (G1.A5)$$

Die Korrelation im Sinne der Ausgleichsfunktion wird beurteilt durch Vergleich der Prüfgröße

$$\tau = \sqrt{(n-2)(r^2/1-r^2)} \quad (G1.A6)$$

mit den t-Werten der Student-Verteilung (KAISER, MÜHLBAUER 1983) abhängig vom Signifikanzniveau (95%, 99% oder 99,9%) und der Anzahl der Freiheitsgrade f :

$$f = n - k \quad (G1.A7)$$

k ist die Anzahl der aus den Meßwerten abgeleiteten Parameter (hier a und b, demnach k = 2). Die Beurteilungskriterien werden in der Literatur diskutiert (NOACK 1980).

Die Standardabweichungen der Regression sind gegeben durch die Beziehungen :

$$s_{x,y} = \sqrt{\{\Sigma y^2 - b \Sigma y - a \Sigma xy\} / (n-2)} \quad (G1.A8)$$

$$s_b = s_a \sqrt{\Sigma x_i^2 / n} \quad (G1.A9)$$

$$s_a = s_{x,y} / \sqrt{\Sigma x_i - (\Sigma x_i)^2 / n} \quad (G1.A10)$$

Die mit den Daten in Tabelle 5.11 nach den angegebenen Beziehungen berechneten Parameter sind in Tabelle A zusammengestellt.

Tab.A Statistische Analyse der Meßwerte

Temperatur °C	a	b	r	τ	$s_{x,y}$
500	0,039	0,009	0,9570	6,93	0,015
580	0,194	-0,098	0,9895	14,07	0,027
650	0,529	0,251	0,9926	16,39	0,070

Der Vergleich der berechneten Prüfgröße mit den tabellierten t Werten ($t(95\%, f=2) = 4,303$, $t(99\%, f=2) = 9,925$ $t(99,9\%, f=2) = 31,598$) zeigt, daß die Prüfgröße τ bei 500 °C größer ist als $t(95\%)$, daher ist die Korrelation im Sinne der Modellfunktion wahrscheinlich. Bei 580 und 650 °C ist die Prüfgröße τ größer als $t(99\%)$ und daher ist die Korrelation im Sinne der Modellfunktion statistisch gesichert.

Wesentlich ist noch, ob der ermittelte Achsenabschnitt b der Ausgleichsfunktion signifikant vom physikalischen Sollwert ($b=0$) abweicht. Die zur Beurteilung berechnete Prüfgröße

$$\tau = |b - b_0| / s_b \quad (\text{Gl. A11})$$

ist in Tabelle B eingeführt.

Da τ bei allendrei Temperaturen deutlich kleiner ist als $t(95\%, f=2) = 4,303$, ist statistisch gesehen der Unterschied zwischen b und b_0 zufallsbedingt und damit die Proportionalitätshypothese zwischen der thermischen Leckage und \sqrt{t} statistisch stark gesichert.

Zur Ermittlung der Proportionalitätskonstante in Gleichung

Tab. B Prüfung der Proportionalitätshypothese

Temperatur °C	s_a	s_b	
500	0,004	0,025	0,36
580	0,010	0,070	1,27
650	0,030	0,160	1,52

chung (A1) dient erneut die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Es gilt :

$$y = a'x \quad (Gl. A12)$$

$$a' = \frac{\sum y_i x_i}{\sum x_i^2} \quad (Gl. A13)$$

$$s'_{y,x} = \sqrt{\sum y_i^2 - a' \sum y_i x_i} \quad (Gl. A14)$$

$$r' = \sqrt{\frac{a' \sum x y - (\sum y)^2/n}{\sum y^2 - (\sum y)^2/n}} \quad (Gl. A15)$$

$$s'_a = s'_{y,x} / \sqrt{\sum x_i^2} \quad (Gl. A16)$$

$$\tau' = \sqrt{(n-1)(r^2/1-r^2)} \quad (Gl. A17)$$

$$f = n - 1 \quad (Gl. A19)$$

Die berechneten Werte sind in Tabelle C zusammengefaßt.

Tab. C Beurteilung der Proportionalitätskonstante

Temperatur °C	a'	s' _{x,y}	r'	s' _a	τ'
500	0,037	0,022	0,9776	0,0018	8,50
580	0,176	0,065	0,9892	0,0060	17,23
650	0,580	0,161	0,9889	0,0169	17,23

Der Vergleich der Prüfgröße τ' mit den Testgrößen t ($t(99\%, f=3) = 5,841$, $t(99,9\%, f=3) = 12,924$) zeigt, daß die proportionale Relation der Meßwerte nach Gl.A1 statistisch hoch signifikant ist, die Ausgasung also einem \sqrt{t} -Gesetz folgt, wie es für einen diffusionskontrollierten Prozeß zu erwarten ist (vgl. Kap. 6).