

KfK 3951

Juli 1985

Beschreibung der Adsorption von Krypton und Xenon an Silicagel und Molekularsieb

K. Nagel, R. v. Ammon

Institut für Datenverarbeitung in der Technik

Institut für Heiße Chemie

Projekt Nukleare Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Datenverarbeitung in der Technik
Institut für Heiße Chemie
Projekt Nukleare Sicherheit

KfK 3951

**Beschreibung der Adsorption von Krypton und Xenon
an Silicagel und Molekularsieb**

K. Nagel und R. v. Ammon

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die Adsorption von H_2O an Silicagel wird über die gesamte Versuchszeit durch den heuristischen Approximationsansatz am besten angepaßt. Ein Vergleich mit den Approximationen, die die Diffusion als Grundlage haben, zeigt, daß die integrale Gauß'sche Glockenkurve eine bessere Anpassung an die experimentellen Werte zwischen dem 15. Tag nach Versuchsbeginn und dem Ende des Versuchs (25 Tage) ergibt.

Die Koadsorption von Krypton und Xenon an Silicagel und Molekularsieb wird mit Hilfe von vier Approximationsansätzen beschrieben. Diese Ansätze zeigen dann die besten Ergebnisse, wenn das Modell den Übergangswiderstand über einen quasi-Flüssigkeitsfilm an den Oberflächen der Adsorbensteilchen berücksichtigt. Diese Aussage gilt uneingeschränkt für die Anpassung der experimentellen Ergebnisse der 2. Versuchskampagne, während die der 1. Versuchskampagne gewisse, aber keine systematischen Abweichungen zeigen.

Adsorption of Krypton and Xenon on Silica Gel and Molecular Sieves

The adsorption of water by silica gel showed best results in approximation of the experiments over the total time of experiment using an exponential function. The comparison of this adjustment with those based on diffusion models, the Gaussian probability function gave the best fit of the experimental data between 15 days after beginning and the end of the experiment (25 days).

Coadsorption of krypton and xenon by silica gel and molecular sieves was described on the basis of four adjustment models. These models revealed best fits, if they considered the resistance of a liquid film on the surface of the adsorption particles. This statement is really correct for the adsorption in the second series of experiments, while the adjustment of the first series showed discrepancies but no systematical ones.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I Einleitung	3
II Theoretische Grundlagen	4
III Ergebnisse	9
IV Vergleich der Versuchskampagnen	19
Literatur	22

I Einleitung

Das radioaktive ^{85}Kr -Isotop, das bei der Energieerzeugung in Kernkraftwerken entsteht, gelangt bei der Auflösung abgebrannter Kernbrennstoffe in der Wiederaufarbeitung in das Auflöserabgas. Große Wiederaufarbeitungsanlagen müssen dieses Isotop aufgrund seiner Umweltbelastung zurückhalten. Mehrere Verfahren zur Rückhaltung von Krypton befinden sich in der Entwicklung /1/. Im Kernforschungszentrum wurde die Testanlage KRETA aufgebaut, in der die Tieftemperatur-Rektifikation zur Entfernung von Krypton und Xenon aus dem Auflöserabgas verwendet wird. Xenon ist dabei ein wirtschaftlich verwertbares Nebenprodukt. Die Tieftemperatur erfordert die vorherige Abtrennung von Verbindungen aus dem Speisegas, deren Erstarrungstemperaturen über der Siedetemperatur des Trägergases N_2 liegen und zu Ausfrierungen in der Rektifikationskolonne führen. Solche Verbindungen sind H_2O , CO_2 , Stickoxide und höhere Kohlenwasserstoffe. Zur Abtrennung dieser Verbindungen aus dem Prozeßgas sind der Anlage KRETA die Anlagenteile REDUKTION und ADAMO vorgeschaltet. In der Anlage ADAMO werden H_2O und CO_2 adsorptiv an Silicagel und Molekularsieb gebunden, gleichzeitig werden aber auch Kr und Xe koadsorbiert. Zur detaillierteren Untersuchung von Adsorption und Koadsorption an Silicagel und Molekularsieb wurden an der Anlage ADAMO einige Versuchskampagnen durchgeführt. Durchbruchkurven, die als Ergebnisse zweier Kampagnen erhalten wurden, sollten mit Hilfe von Funktionen beschrieben werden. In einem ersten Ansatz wurden die experimentellen Werte durch Exponentialfunktionen approximiert /2/:

$$f(z) = 1 - \exp(-b \cdot z^c)$$

Dieser Ansatz ergab zwar gute Anpassungen der Experimente, die Interpretation der approximierten Parameter führte jedoch zu unbefriedigenden Aussagen. Aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit eine andere Möglichkeit untersucht, wobei bekannte theoretische Ansätze zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen an Adsorptionspartikeln angewendet werden. Im ersten Teil der Arbeit werden die theoretischen Voraussetzungen dargestellt, daran schließen sich die Ergebnisse und ihre Interpretationen an.

II Theoretische Grundlagen

Strömt ein Gas durch ein Adsorberfestbett, so bewirkt ein idealer Massentransfer eine durch das Material laufende steile Konzentrationsfront. Der Durchbruch tritt auf, wenn diese Front das Ende der Adsorberkolonne erreicht hat. Dieser ideale Transfer ist im Realfall nicht möglich, da die einzelnen Transportvorgänge Zeitkonstanten besitzen, woraus sich die bekannten Durchbruchkurven ergeben. Sie sind symmetrisch mit der mittleren Durchbruchzeit als Symmetriepunkt, wo die Adsorberausgangskonzentration c_a gleich seiner halben Eingangskonzentration c_e ist. Zu diesem Zeitpunkt hätte bei idealem Massentransfer die Konzentrationsfront das Ende der Kolonne erreicht. Die Symmetrie der Durchbruchkurve ergibt sich im Modell aus der Forderung der Massenerhaltung bei der Adsorption. Wie schon in der Einleitung angedeutet, reicht es zur Beschreibung der Adsorptionsvorgänge an Silicagel und Molekularsieb nicht aus, eine entsprechende Funktion zu suchen, anzupassen und die angepaßten Parameter mit äußeren physikalischen Größen in Beziehung zu setzen. Es bedarf eines weitergehenden Verständnisses der Diffusionsvorgänge an den Einzelkörnern der Filterschüttung. Diese Diffusionsvorgänge oder auch Transportphänomene sind /3/:

- freie Gasdiffusion
- Oberflächendiffusion.

Nach diesen Abläufen, die gleichzeitig oder auch hintereinander ablaufen können, findet die eigentliche Adsorption im Innern der Körner statt. Die Grundlagen zur detaillierteren Modellierung der Durchbruchkurven von Krypton und Xenon an Silicagel und Molekularsieb basieren auf dem Massenerhaltungsgesetz und dem zweiten Fickschen Gesetz /4/.

Aus der Massenerhaltung folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial w} = - \frac{\partial q}{\partial \theta} \quad (1)$$

wobei c die Konzentration an Kr und Xe im Gas, w die Variable der Adsorberlänge und θ die Zeitvariable ist. q stellt die mittlere Konzentration adsorbierten Materials über ein Teilchen pro Einheitsvolumen dar.

Stoffe, die im Innern eines Kornes adsorbiert werden sollen, müssen zuerst an seine Oberfläche gelangen, und zwar durch eine die Körner umgebende als quasi-Flüssigkeit anzunehmende stationäre Schicht. Die Diffusionsrate durch den Flüssigkeitsfilm ist proportional zur Konzentrationsänderung über diesen Film. Die Konzentrationsänderung über den Film ergibt sich aus der folgenden Plausibilitätsbetrachtung:

Jedes Adsorptionskorn wird von einem gleichförmigen Flüssigkeitsfilm umgeben. Die Stoffkonzentration c am äußeren Rand des Films entspricht der des Trägergases an dieser Stelle. Aufgrund der Annahme einer linearen Adsorptionsisothermen $q_s = K \cdot c$ ergibt sich die Konzentrationsänderung über den Film zu $(c - q_s/K)$, wobei q_s die Konzentration an der Oberfläche des Kornes und K eine effektive Gleichgewichtskonstante ist. Unter diesen Bedingungen läßt sich $\partial q/\partial \theta$ in Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration q_s darstellen:

$$\frac{\partial q}{\partial \theta} = \frac{1}{R_f} \cdot (c - \frac{q_s}{K}) \quad (2)$$

R_f ist der effektive Filmwiderstand und ergibt sich aus hydrodynamischen Überlegungen zu $R_f = b/3 \cdot h$, dem Kornradius b und dem Koeffizienten h des Flüssigkeitsfilms.

Das dargestellte idealisierte Modell ist nur anwendbar, wenn die Adsorbentelchen klein genug sind, so daß eine Konzentrationsänderung über die Länge eines Korndurchmessers vernachlässigt werden kann. Die Konzentrationsänderung im Innern einer Kugel vom Radius r ergibt sich aus:

$$\frac{\partial q}{\partial \theta} = D \cdot \nabla^2 q_i = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial q_i}{\partial r}) \quad (3)$$

mit $q_i = q_i(r, w, \theta)$ der Konzentrationsverteilung adsorbierten Materials im Innern der Kugel und dem effektiven Diffusionskoeffizienten D . Das Gleichungssystem mit den Gleichungen (1), (2) und (3) ist in der vorliegenden Form nicht lösbar. Es läßt sich jedoch mit Hilfe des Duhamel'schen Theorems und dem folgenden Ausdruck (4), welcher aus Gleichung (2) und (3) folgt /5/:

$$q_s = K \cdot (c + R_f \frac{\partial c}{\partial w}) \quad (4)$$

auf eine lineare partielle Integral-Differentialgleichung zurückführen.

Diese Integral-Differentialgleichung hat folgendes Aussehen:

$$\frac{\partial c}{\partial w} = -2\gamma \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\theta} \left(\frac{\partial c}{\partial \eta} + R_f \frac{\partial^2 c}{\partial w \partial \eta} \right) \cdot e^{-D\sigma^2(\theta-\eta)} d\eta \quad (5)$$

mit $\gamma = 3 \cdot D \cdot K / b^2$ und $\sigma = n \cdot \pi / b$. Die Einführung der dimensionslosen Parameter v , x und y , die dem Oberflächenwiderstand, der effektiven Bettlänge und der Kontaktzeit proportional sind:

$$v = 3 \cdot D \cdot K \cdot R_f / b^2, \quad x = 3 \cdot D \cdot K \cdot w / b^2, \quad y = 2 \cdot D \cdot \theta / b^2$$

und
$$d\lambda = (2 \cdot D / b^2) d\eta$$

erlaubt die Transformation der Gleichung (5) in folgende Form:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^y \left(\frac{\partial c}{\partial \lambda} + v \frac{\partial^2 c}{\partial x \partial \lambda} \right) \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2}{2}(\lambda-y)} d\lambda \quad (6)$$

Die Lösung der Integral-Differentialgleichung (6) gestattet die Berechnung der Durchbruchkurve. Die Durchbruchkurve $u = c/c_0$ mit der Eingangskonzentration c_0 zum Zeitpunkt $y = 0$ ist dann gegeben durch:

$$u(v, x, y) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \cdot \Psi(v, x, y) \quad (7)$$

wobei:

$$\Psi(v, x, y) = \int_0^{\infty} e^{-x \cdot H_1(\sqrt{\beta}, v)} \cdot \sin(y \cdot \beta - x \cdot H_2(\sqrt{\beta}, v)) \frac{d\beta}{\beta} \quad (8)$$

mit den Funktionen H_1 und H_2 und $\lambda = \sqrt{\beta}$ ein unendliches Integral darstellt. H_1 und H_2 haben die Darstellungen:

$$H_1(\sqrt{\beta}, v) = \frac{H_{D1} + v \cdot (H_{D1} + H_{D2})}{(1 + v \cdot H_{D1})^2 + (v \cdot H_{D2})^2} \quad (9)$$

$$H_2(\sqrt{\beta}, v) = \frac{H_{D2}}{(1 + v \cdot H_{D1})^2 + (v \cdot H_{D2})^2}$$

mit:

$$H_{D1} = \frac{\lambda \cdot (\sinh 2\lambda + \sin 2\lambda)}{\cosh 2\lambda - \cos 2\lambda} - 1$$

$$H_{D2} = \frac{\lambda \cdot (\sinh 2\lambda - \sin 2\lambda)}{\cosh 2\lambda - \cos 2\lambda}$$
(10)

Die notwendige Konvergenz des unendlichen Integrals in Gleichung (8) ergibt sich aus dem asymptotischen Verhalten von H_{D1} und H_{D2} . Die Asymptote ist für zwei Fälle zu berechnen:

a) $v = 0$ und $\lambda \rightarrow 0$

Aus der Reihenentwicklung der trigonometrischen Funktionen in (10) folgt für H_{D1} und H_{D2} unter Berücksichtigung des jeweilig ersten Gliedes:

$$H_{D1} \cong \frac{\lambda \cdot 4\lambda \cdot 2}{8\lambda} - 1 = 0$$

$$H_{D2} \cong \frac{\lambda \cdot 2 \cdot 8\lambda^3 \cdot 2}{6 \cdot 8\lambda} = \frac{2}{3}\lambda^2 \rightarrow 0$$
(11)

und damit für den Integranden $I(0, x, y, \lambda \rightarrow 0)$:

$$I(0, x, y, \lambda \rightarrow 0) \rightarrow y - \frac{2}{3}x$$
(12)

b) $v \neq 0$ und $\lambda \rightarrow 0$

Auch in diesem Fall erreicht der Integrand $I(v, x, y, \lambda \rightarrow 0)$ den Grenzwert (12).

Das Integral in Gleichung (8) muß mit numerischen Methoden ausgewertet werden. Die Summe der quadratischen Abweichungen, zwischen den nach Gleichung (7) berechneten und den experimentell ermittelten Werten der Durchbruchkurve, wird in den Ergebnissen mit S_1 bezeichnet.

Eine analytische Lösung der Gleichung (8) ist unter Verwendung gewisser approximativer Ausdrücke für H_1 und H_2 möglich. Der so erhaltene Ausdruck in u gilt für große Werte in x und hat folgendes Aussehen:

$$u = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\frac{3y}{2x} - 1}{2 \sqrt{\frac{1+5y}{5x}}} \right) \right] \quad (13)$$

Die Summe der quadratischen Abweichungen wird in diesem Fall mit S_2 bezeichnet. Gleichung (13) enthält die Fehlerfunktion oder auch integrale Gauß'sche Glockenkurve als wesentlichen Bestandteil. Diese Funktion ist eine Lösung der Differentialgleichung zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen eines Strömungsfeldes in großen Adsorptionsbetten /6/. Sie stellt die Durchbruchkurve für die Konzentrationsfront eines Adsorbates dar, die ein ursprünglich leeres Adsorptionsbett durchströmt. Die experimentellen Ergebnisse wurden deshalb zusätzlich mit folgendem Ansatz approximiert:

$$u = \frac{c}{c_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^Y e^{-\frac{z^2}{2}} dz \quad (14)$$

mit $Y = (t - m)/\sigma$, wo m und σ die zu approximierenden Parameter und t die Zeitwerte der Meßpunkte sind. Die Summe der quadratischen Abweichungen wird in den Ergebnistabellen mit S_3 bezeichnet.

Unter alleiniger Berücksichtigung des Massenübergangswiderstandes über einen laminaren Film an den Oberflächen der Adsorbensteilchen, ergibt die Modellierung der Adsorption folgenden Ausdruck für die Durchbruchkurve /7/:

$$u = \frac{c}{c_0} = 1 - \int_0^N e^{-\frac{N \cdot t}{z}} \cdot I_0 \left(2 \sqrt{\frac{N \cdot t}{z} \cdot \zeta} \right) d\zeta \quad (15)$$

mit N = Anzahl der theoretischen Böden und z als Approximationsparameter und I_0 der modifizierten Besselfunktion nullter Ordnung, erster Gattung. Man kann zeigen, daß bei genügend großer Anzahl theoretischer Böden Gleichung (15) zu einer integralen Gauß'schen Funktion konvergiert. Die Summe der quadratischen Abweichungen wird mit S_4 bezeichnet.

Bei der numerischen Auswertung des Integrals in Gleichung (15) wird die modifizierte Besselfunktion I_0 aus dem mathematischen Programmpaket IMSL aufgerufen. In einigen Fällen zeigte sich, daß die Argumente der

Besselfunktionen größer waren als der für die Maschine zulässige Wert, und dadurch zum Abbruch der Approximationsrechnungen führte. Der Abbruch kann durch Verwendung einer anderen Darstellung der Besselfunktion, ebenfalls aus dem Paket IMSL, vermieden werden. Diese Darstellung hat folgendes allgemeines Aussehen $e^{-|x|} \cdot I_0(x)$. Die Anwendung dieser Darstellung auf unser Problem erfordert eine Änderung der Gleichung (15). Ausgehend von:

$$\text{Int} = e^{-\frac{N \cdot t}{z} - \zeta} \cdot I_0\left(2 \sqrt{\frac{N \cdot t}{z} \cdot \zeta}\right)$$

folgt:

$$\text{Int} = e^{-2 \sqrt{\frac{N \cdot t}{z} \cdot \zeta}} \cdot I_0\left(2 \sqrt{\frac{N \cdot t}{z} \cdot \zeta}\right) \cdot \Phi \quad (15a)$$

mit:

$$\Phi = e^{-\left(\sqrt{\frac{N \cdot t}{z}} - \sqrt{\zeta}\right)^2}$$

III Ergebnisse

Die Durchbruchkurve von H_2O am Silicagel wurde über eine Versuchszeit von 25 Tagen gemessen. Gesamt-Gasfluß betrug 583 NI/min und die Eingangskonzentration an H_2O war 2200 vpm. Den Berechnungen der Approximationsgüte liegen 17 experimentelle Werte zugrunde. Tabelle 1 enthält die Summen der quadratischen Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Werten abhängig von M_x . $M_x = 1, 2, \dots, 10$ bedeutet, daß in den Berechnungen der Güte S_0, S_1, S_2, S_3 und S_4 die experimentellen Werte M_x bis M_{17} berücksichtigt wurden, d.h. für $M_x = 1$ waren es alle 17 Werte, für $M_x = 10$ waren es die Werte 10 bis 17 entsprechend.

Tabelle 1: Vergleich der verschiedenen Approximationsgüten unter Berücksichtigung der experimentellen Werte von M_x bis M_{17}

M_x	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
1	0.0049	0.0150	0.0106	0.0119	0.0131
2	0.0049	0.0150	0.0106	0.0119	0.0131
3	0.0048	0.0148	0.0104	0.0117	0.0129
4	0.0044	0.0139	0.0096	0.0109	0.0121
5	0.0037	0.0117	0.0079	0.0088	0.0102
6	0.0028	0.0081	0.0054	0.0053	0.0071
7	0.0023	0.0055	0.0039	0.0022	0.0051
8	0.0023	0.0054	0.0039	0.0015	0.0049
9	0.0019	0.0035	0.0022	0.0011	0.0034
10	0.0019	0.0016	0.0008	0.0005	0.0016

In Tabelle 1 sind die Werte für S_0 am kleinsten einschließlich $M_x = 6$, ab $M_x = 7$ sind es die für S_3 , d.h. etwa 15 Tage nach Versuchsbeginn werden die Adsorptionsabläufe durch den Übergang aus dem Strömungsfeld an die Oberfläche der Adsorptionspartikeln bestimmt. In der 1. Kampagne wurden 5 Versuche durchgeführt, wobei die Adsorberbetten in den Versuchen 1, 2 und 5 vorher 8 Stunden lang mit H_2O und CO_2 beladen wurden. In den Versuchen 3 und 4 waren die Adsorberbetten frisch regeneriert. Die Versuche 1-3 wurden mit Kr allein, die Versuche 4 und 5 mit Kr und Xe im Gasgemisch durchgeführt. Die wichtigsten experimentellen Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit Hilfe der beschriebenen adsorptiven Modelle approximiert. Die Approximationen lassen Schlüsse über Adsorptionsvorgänge an Silicagel und Molekularsieb zu. Die approximierten Parameter wie die effektive Bettlänge x im Modell 1 und 2 bzw. die Anzahl theoretischer Böden N im Modell 4 sind eng korreliert mit der Kapazität der Adsorberbetten. Die Parameter m im Modell 3 bzw. z im Modell 4 ergeben die Durchbruchzeitpunkte des Schadstoffes in den Adsorberbetten.

Tabelle 2: Experimentelle Bedingungen der 1. Versuchskampagne

Vers.-Nr.	Straße	Adsorbens	c_e (vpm)	Adsorptiv F (NI/min)	Durchbruchzeit (min)
1	3 beladen	Silicagel	178 Kr	833	0.63
		Molsieb	157	833	4.53
2	3 beladen	Silicagel	156 Kr	833	0.83
		Molsieb	145	833	3.60
3	3 regen.	Silicagel	171 Kr	833	0.91
		Molsieb	161	833	3.25
4	3 regen.	Silicagel	160 Kr/1200Xe	833	2.73/ 5.93
		Molsieb	156	833	3.97/20.10
5	2 beladen	Silicagel	190 Kr/1350 Xe	833	2.58/ 4.90
		Molsieb	178	833	3.62/22.10

In den Modellen 1 und 2 erscheint der Grenzfilmwiderstand ν als weiterer Parameter. Diese Approximationsparameter wurden anschließend zur Vorbehandlung des Adsorbens und der Zusammensetzung des Adsorptivs in Beziehung gesetzt.

Tabelle 3: Approximationen experimenteller Ergebnisse der 1. Kampagne durch die Gleichungen (7), (8) und (13), und die Summen der quadratischen Abweichungen für das Silicagelbett

Versuch	x	ν	S_1	x	ν	S_2
1 Kr	1.02	0.0	0.003	0.89	0.0	0.001
2 Kr	1.37	0.0	0.028	1.30	0.0	0.015
3 Kr	1.32	0.0	0.057	1.23	0.0	0.032
4 Kr	4.10	0.2	0.005	4.10	0.1	0.007
5 Kr	3.60	0.0	0.053	3.49	0.0	0.045
4 Xe	9.20	1.1	0.005	8.72	1.0	0.006
5 Xe	7.80	1.2	0.002	7.35	1.3	0.005

Ein Vergleich der Tabellen 3 und 4 zeigt, daß der Parameter x der Näherungslösung bis auf eine Ausnahme immer kleiner ist als der der exakten numerischen Lösung, während die Grenzfilmwiderstandswerte v gut übereinstimmen. Für das Silicagelbett folgt weiter:

- mit kleiner werdender Kr-Konzentration im Adsorptiv nimmt die Kapazität für Kr zu (s. Versuch 1 und 2 in Tabelle 3),
- regenerierte Adsorbentien haben eine etwas größere Kr-Kapazität als mit H_2O und CO_2 beladene (s. Versuch 1 und 3),
- regenerierte Adsorbentien zeigen eine größere Kr-Kapazität, wenn statt Kr allein Kr und Xe im Adsorptiv sind (s. Versuch 3 und 4),
- regenerierte und beladene Adsorbentien ergeben deutlich höhere Kapazitäten für Xe als für Kr (s. Versuch 4 und 5).

Für das Molekularsieb ergibt sich:

- mit größer werdender Kr-Konzentration im Adsorptiv nimmt die Kapazität für Kr zu (s. Versuch 1 und 2 in Tabelle 4),
- regenerierte Adsorbentien haben eine kleinere Kr-Kapazität als beladene (s. Versuch 1 und 3),
- regenerierte Adsorbentien zeigen eine größere Kr-Kapazität, wenn statt Kr allein Kr und Xe im Adsorptiv sind (s. Versuch 3 und 4),
- regenerierte und beladene Adsorbentien ergeben wesentlich höhere Kapazitäten für Xe als für Kr (s. Versuch 4 und 5).

Tabelle 4: Approximationen experimenteller Ergebnisse der 1. Kampagne durch die Gleichungen (7), (8) und (13), und die Summen der quadratischen Abweichungen für das Molekularsieb

Versuch		x	v	S_1	x	v	S_2
1	Kr	7.1	0.0	0.093	7.0	0.0	0.083
2	Kr	5.3	0.0	0.064	5.1	0.0	0.056
3	Kr	4.8	0.0	0.081	4.7	0.0	0.068
4	Kr	6.2	0.0	0.004	6.1	0.0	0.008
5	Kr	5.5	0.0	0.035	5.4	0.0	0.027
4	Xe	29.8	0.9	0.009	29.6	0.9	0.012
5	Xe	32.6	0.8	0.001	32.5	0.8	0.002

Die experimentellen Ergebnisse wurden noch zusätzlich durch die Gleichungen (14) und (15) approximiert. Die approximierten Parameter und die Güte der Anpassung finden sich in den Tabellen 5 und 6.

Die Durchbruchzeitpunkte m der Approximation 3 und z der Approximation 4 in den Tabellen 5 und 6 sind identisch bis auf die Werte der Xe-Adsorption des Silicagelbetts. Sie geben die experimentellen Zeitpunkte gut wider, ihre maximalen Abweichungen betragen +8.4% beim Silicagel und +3.3% beim Molekularsieb.

Tabelle 5: Approximationen experimenteller Ergebnisse der 1. Kampagne durch die Gleichungen (14) und (15), und die Summen der quadratischen Abweichungen für das Silicagelbett

Versuch	m	σ	S_3	N	z	S_4
1 Kr	0.6	0.3	0.002	6.3	0.6	0.006
2 Kr	0.9	0.5	0.017	7.2	0.9	0.023
3 Kr	0.9	0.3	0.025	30.9	0.9	0.028
4 Kr	2.7	1.1	0.007	11.2	2.7	0.005
5 Kr	2.6	0.2	0.003	277.0	2.6	0.002
4 Xe	5.8	3.0	0.007	7.0	6.1	0.006
5 Xe	4.9	3.2	0.005	5.5	5.2	0.003

Die Beträge des Parameters σ in den Tabellen 5 und 6 sind sehr ähnlich, solange sich nur Kr im Abgas befindet; sie unterscheiden sich stärker für die Kr-Adsorption in Gegenwart von Xenon und sind deutlich größer für die Xe-Adsorption im Molekularsieb.

Die Interpretation der Anzahl theoretischer Böden N der Tabellen 5 und 6 ergibt, daß die Kr-Kapazität des Silicagelbetts als auch des Molekularsiebs größer ist als ihre Xe-Kapazität. Dies steht im Gegensatz zur Interpretation der effektiven Bettlänge x der Approximationen 1 und 2.

Tabelle 6: Approximationen experimenteller Ergebnisse der 1. Kampagne durch die Gleichungen (14) und (15), und die Summen der quadratischen Abweichungen für das Molekularsieb

Versuch	m	σ	S_3	N	z	S_4
1 Kr	4.5	0.3	0.003	305.0	4.6	0.005
2 Kr	3.5	0.5	0.003	108.0	3.5	0.002
3 Kr	3.3	0.4	0.002	167.2	3.3	0.001
4 Kr	4.1	0.9	0.006	39.3	4.1	0.004
5 Kr	3.7	0.5	0.002	103.0	3.7	0.002
4 Xe	19.7	5.4	0.012	27.8	19.8	0.009
5 Xe	21.7	5.3	0.001	32.8	21.7	0.001

Die besten Approximationen, d.h. die kleinsten Summen der quadratischen Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten der Durchbruchkurve aller 4 Approximationen sind für beide Adsorptionsbetten in Tabelle 7 gegeben. Danach liefern beim Silicagelbett, und zwar jeweils zweimal die Approximationen 1, 2 und 4 beste Ergebnisse, beim Molekularsieb ist es eindeutig Approximation 4.

Tabelle 7: Die besten Approximationen der 1. Versuchskampagne

Versuch	Silicagel	Molekularsieb
1 Kr	S_2	S_3
2 Kr	S_2	S_4
3 Kr	S_3	S_4
4 Kr	S_4	S_4
5 Kr	S_4	S_4
4 Xe	S_1	S_1
5 Xe	S_1	S_1

Die experimentellen Ergebnisse von 5 Durchbruchversuchen mit Kr und Xe einer weiteren Versuchskampagne wurden ebenfalls ausgewertet. Die Randbedingungen dieser Kampagne waren frisch regenerierte Adsorberbetten in den Versuchen 1 und 4 bzw. eine jeweils vorhergehende 18 stündige Beladung der Betten mit H_2O und CO_2 in den Versuchen 2, 3 und 5. Die Versuche 1 und 2 wurden mit Kr allein und die Versuche 3, 4 und 5 mit Kr und Xe durchgeführt. Die wichtigsten Versuchsbedingungen sind in der folgenden Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Experimentelle Bedingungen der 2. Versuchskampagne

Vers.-Nr.	Straße	Adsorbens	Adsorptiv c_e (vpm)	F (NI/min)	Durchbruchzeit (min) von Kr
1	3 regen.	Silicagel	230 Kr	525.8	3.45
		Molsieb	230	525.8	6.38
2	2 beladen	Silicagel	230 Kr	525.8	3.25
		Molsieb	230	525.8	6.70
3	3 beladen	Silicagel	230 Kr/2230 Xe	525.8	3.10
		Molsieb	230	525.8	7.00
4	3 regen.	Silicagel	230 Kr/2230 Xe	525.8	3.08
		Molsieb	230	525.8	6.58
5	2 beladen	Silicagel	230 Kr/2230 Xe	525.8	2.93
		Molsieb	230	525.8	6.32

Die approximierten Parameter dieser Versuchsergebnisse beschreiben die Adsorption von Krypton an Silicagel und Molekularsieb. Die effektive Bettlänge x bzw. die Anzahl der theoretischen Böden N sind wiederum ein Maß für die Kapazität der Adsorberbetten und die Parameter m und z stellen die Durchbruchzeitpunkte in Minuten von Krypton in den Adsorberbetten dar.

Untersucht wurde auch hier die Abhängigkeit der Parameter von der Vorbehandlung des Adsorbens und der Zusammensetzung des Adsorptivs.

Tabelle 9: Approximationen experimenteller Ergebnisse der 2. Kampagne durch die Gleichungen (7), (8) und (13), und die Summen der quadratischen Abweichungen für das Silicagelbett

Versuch	x	ν	S_1	x	ν	S_2
1 Kr	5.3	0.3	0.002	5.2	0.3	0.007
2 Kr	5.0	0.3	0.002	4.9	0.3	0.005
3 Kr	4.7	0.5	0.002	4.5	0.5	0.012
4 Kr	4.9	0.3	0.002	4.7	0.3	0.004
5 Kr	4.7	0.6	0.001	4.5	0.6	0.010

Die Interpretation der Approximationsparameter ergibt für die Adsorption von Krypton am Silicagelbett:

- verschiedene Adsorberstraßen zeigen gleiche Kapazitäten für Kr unter sonst gleichen Bedingungen (s. Versuch 3 und 5 in Tabelle 9),
- regenerierte Adsorbentien haben eine etwas größere Kapazität als beladene (s. Versuch 1 und 2 bzw. 3, 4 und 5),
- regenerierte und beladene Adsorbentien lassen eine geringere Kapazität erkennen, wenn sich statt Kr allein Kr und Xe im Adsorptiv befinden (s. Versuch 1 und 4 bzw. 2 und 5).

Im Fall des Molekularsiebes ergibt sich:

- verschiedene Adsorberstraßen zeigen unterschiedliche Kr-Kapazitäten unter sonst gleichen Bedingungen (s. Versuch 3 und 5 in Tabelle 10),
- ein regeneriertes Adsorbens hat eine etwas kleinere Kapazität als ein beladenes (s. Versuch 3 und 4),
- befindet sich statt Kr allein Kr und Xe im Adsorptiv, so ist wie beim Silicagel die Kapazität kleiner (s. Versuch 1 und 4 bzw. 2 und 5).

Die Tabellen 9 und 10 lassen erkennen, daß die effektiven Bettlängen x der Näherung immer kleiner sind als die der exakten numerischen Lösung und die Werte für den Oberflächenwiderstand ν bis auf eine Ausnahme identisch sind, und zwar für Silicagel und Molekularsieb. Sie beinhalten weiterhin, daß die Kapazitäten des Molekularsiebes größer als die des Silicagels, die Oberflächenwiderstandswerte dagegen ganz ähnlich sind. Die zuletzt gemachten Aussagen sind in Übereinstimmung mit denen für die 1. Versuchskampagne.

Tabelle 10: Approximationen experimenteller Ergebnisse der 2. Kampagne durch die Gleichungen (7), (8) und (13), und die Summen der quadratischen Abweichungen für das Molekularsieb

Versuch	x	v	S_1	x	v	S_2
1 Kr	10.4	0.8	0.018	10.0	0.8	0.033
2 Kr	10.7	0.6	0.013	10.3	0.4	0.017
3 Kr	10.8	0.4	0.005	10.7	0.4	0.013
4 Kr	10.3	0.4	0.005	10.2	0.4	0.014
5 Kr	10.0	0.6	0.010	9.8	0.6	0.022

Die vorhandenen experimentellen Ergebnisse der 2. Versuchskampagne wurden ebenfalls durch die Ansätze der Gleichungen (14) und (15) approximiert. Die Tabellen 11 und 12 fassen die approximierten Parameter und die Güte der Approximationen zusammen.

Die Durchbruchzeitpunkte m und z in den Tabellen 11 und 12 stimmen untereinander und mit den experimentellen Werten gut überein. Die maximalen Abweichungen betragen beim Silicagel +5.8% und +8.2% beim Molekularsieb. Die Werte der Standardabweichung (σ) der Glockenkurve und die Anzahl der theoretischen Böden (N) sind für das Molekularsieb in Tabelle 12 größer als für das Silicagelbett in Tabelle 11, wobei die Anzahl der theoretischen Böden wesentlich stärker variiert als die Standardabweichung.

Tabelle 11: Approximationen experimenteller Ergebnisse der 2. Kampagne durch die Gleichungen (14) und (15), und die Summen der quadratischen Abweichungen für das Silicagelbett

Versuch	m	σ	S_3	N	z	S_4
1 Kr	3.5	1.6	0.007	10.0	3.5	0.002
2 Kr	3.2	1.5	0.006	10.1	3.3	0.003
3 Kr	3.0	1.6	0.012	6.9	3.1	0.002
4 Kr	3.2	1.5	0.005	9.6	3.2	0.002
5 Kr	3.0	1.8	0.010	5.7	3.1	0.001

Für Silicagel folgt unter Berücksichtigung der Stufenzahl N :

- verschiedene Adsorberstraßen haben ähnliche Kapazitäten unter sonst gleichen Bedingungen (s. Versuch 3 und 5 in Tabelle 11),
- regenerierte Adsorbentien zeigen eine größere Kapazität als beladene (s. Versuch 3 und 4),
- die Adsorbentien besitzen kleinere Kapazitäten, wenn sich statt Kr allein Kr und Xe im Adsorptiv befinden (s. Versuch 1 und 4 bzw. 2 und 5).

Die Aussagen über die Anzahl der Adsorptionsstufen N decken sich mit den Ergebnissen über die effektive Bettlänge x für das Silicagelbett.

Im Fall des Molekularsiebes ergeben sich folgende Resultate:

- verschiedene Adsorberstraßen zeigen deutlichere Kapazitätsunterschiede als das Silicagel (s. Versuch 3 und 5 in Tabelle 12),
- regenerierte Adsorbentien haben eine etwas kleinere Kapazität als beladene (s. Versuch 3 und 4),
- die Adsorbentien besitzen kleinere Kapazitäten, wenn statt Kr allein Kr und Xe im Adsorptiv sind (s. Versuch 2 und 5).

Auch beim Molekularsieb decken sich die Aussagen über die Kapazität des Adsorptionsbettes aufgrund der effektiven Bettlänge x aus Tabelle 10 und der Stufenzahl N aus Tabelle 12.

Tabelle 12: Approximationen experimenteller Ergebnisse der 2. Kampagne durch die Gleichungen (14) und (15), und die Summen der quadratischen Abweichungen für das Molekularsieb

Versuch	m	σ	S_3	N	z	S_4
1 Kr	6.7	2.9	0.033	10.5	6.9	0.018
2 Kr	6.9	2.4	0.017	17.0	7.0	0.009
3 Kr	7.1	2.4	0.013	17.1	7.2	0.005
4 Kr	6.8	2.4	0.014	16.2	6.9	0.005
5 Kr	6.5	2.6	0.022	13.2	6.7	0.010

Die Approximationsparameter x bzw. N deuten an, daß die Kapazitäten regenerierter Molekularsiebe etwas kleiner sind als die beladener, während sich das Silicagel umgekehrt verhält. Der Unterschied könnte in den unterschiedlichen Kr-Adsorptionsisothermen der beiden Adsorbentien begründet liegen. Der Sättigungswert und damit die maximale Kapazität für H_2O liegt

beim Molekularsieb deutlich unter der des Silicagels /8/.

Tabelle 13 faßt die besten Approximationen der experimentellen Ergebnisse der 2. Versuchskampagne zusammen.

Tabelle 13: Die besten Approximationen der 2. Versuchskampagne

Versuch	Silicagel	Molekularsieb
1 Kr	S_1	S_4
2 Kr	S_1	S_4
3 Kr	S_1	S_4
4 Kr	S_1	S_4
5 Kr	S_1	S_4

IV Vergleich der Versuchskampagnen

Die durch die Approximationen gefundenen Gemeinsamkeiten der 1. und 2. Versuchskampagne sind:

- 1) die sich aufgrund der Approximationen 1 und 2 ergebenden Parameterwerte (x, v) sind sowohl für das Silicagel als auch für das Molekularsieb vergleichbar,
- 2) ein regeneriertes Silicagelbett hat eine größere Kapazität als ein beladenes,
- 3) regenerierte Molekularsiebe ergeben kleinere Kapazitäten als beladene,
- 4) die Adsorberkapazitäten sind unter sonst gleichen Bedingungen für das Molekularsieb größer als für das Silicagel, eine Ausnahme bildet die Kr-Kapazität von Versuch 5 der 1. Kampagne in den Approximationen 3 und 4,
- 5) die Durchbruchzeitpunkte m und z der Approximationen 3 und 4 stimmen gut überein,

Unterschiede in den Approximationen der 1. und 2. Kampagne zeigen sich in:

- 1) die Übereinstimmung der Zahlenwerte S_1 und S_4 bzw. S_2 und S_3 in den Approximationen der 2. Kampagne ist offensichtlich sowohl beim Silicagel als auch beim Molekularsieb, was durch die Ergebnisse der 1. Kampagne höchstens angedeutet wird,

2) in den Approximationen der 2. Versuchskampagne ergeben Verfahren 1 bzw. 4 eindeutig die besten Ergebnisse, dies wird durch die Ergebnisse der 1. Kampagne nur zum Teil bestätigt.

Eine Erklärung für die Unterschiede in den beiden Versuchskampagnen könnte aus ihren unterschiedlichen Gesamt-Gasflüssen folgen. Bezogen auf den freien Querschnitt des Adsorberbettbehälters von $F = 0.0564 \text{ m}^2$ ergeben sich Strömungsgeschwindigkeiten von 14.8 m/min für die 1. Versuchsreihe und 9.3 m/min für die 2. Versuchsreihe. Der Geschwindigkeitswert der 1. Kampagne liegt sehr nahe bei dem von der Herstellerfirma für das Molekularsieb angegebenen maximalen Wert von 15 m/min, wodurch Störungen am Adsorberbett möglich sind und sich auf die experimentellen Ergebnisse auswirken können.

Die folgenden 4 Abbildungen zeigen jeweils die experimentellen Meßpunkte und die mit Hilfe der Verfahren 1 und 3 approximierten Funktionen. Versuch 1 aus den Tabellen 9 und 11 ist in Abbildung 1 und Versuch 5 aus den gleichen Tabellen ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Abbildungen 3 und 4 stellen die Versuche 3 und 4 aus den Tabellen 10 und 12 dar.

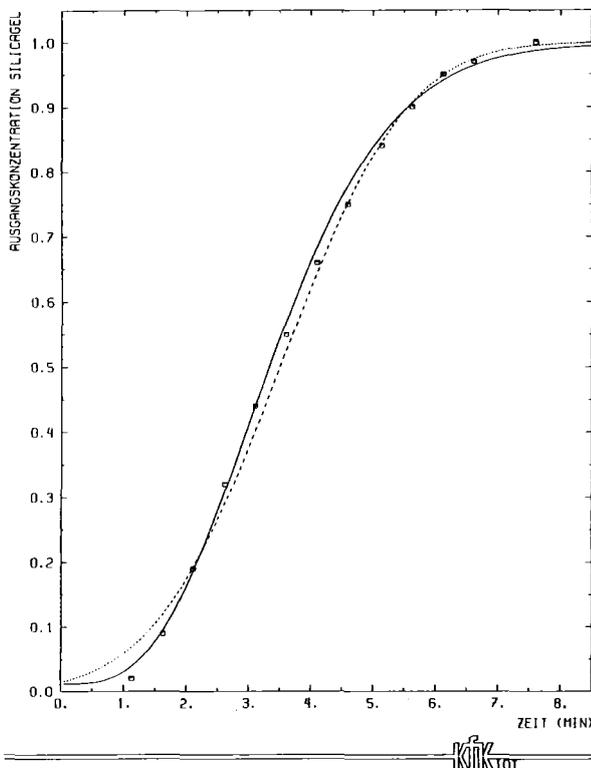


Abbildung 1: Durchbruchkurven für Kr an Silicagel, experimentelle Werte (□) und angepasste Funktionen nach Approximation 1 (—) bzw. Approximation 3 (··) von Versuch 1.

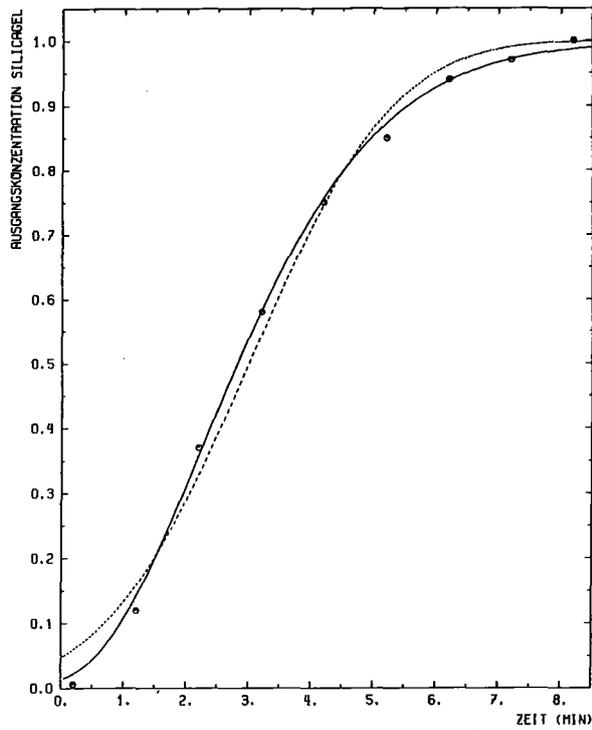


Abbildung 2: wie Abb. 1 für Versuch 5.

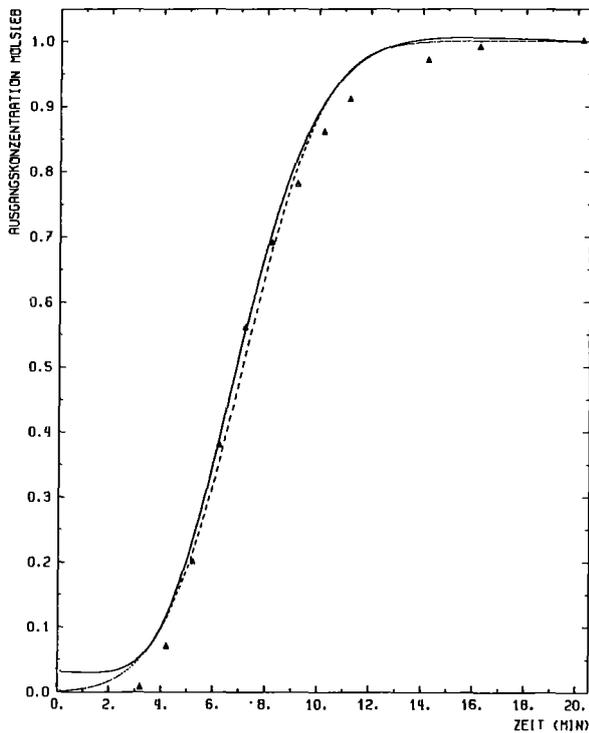


Abbildung 3: Durchbruchkurven für Kr am Molekularsieb, experimentelle Werte (Δ) und angepaßte Funktionen nach Approximation 1 (\rightarrow) bzw. Approximation 3 (\cdots) von Versuch 3.

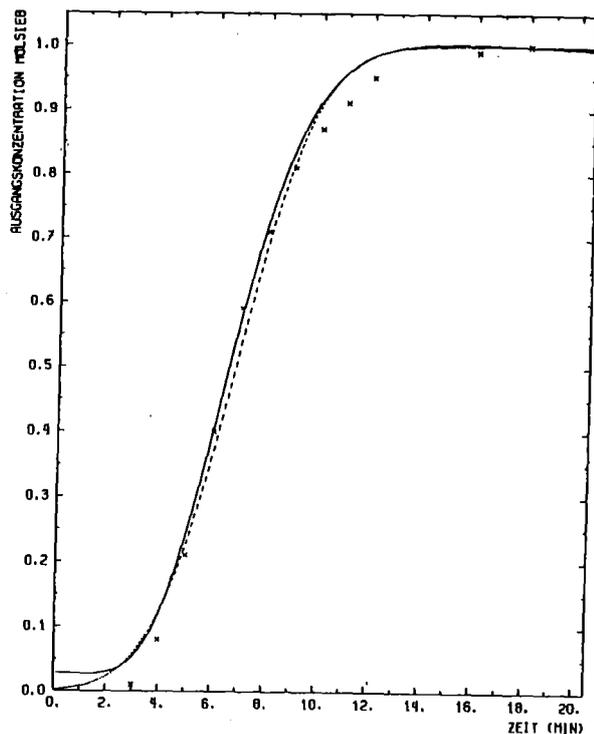


Abbildung 4: wie Abb. 3 für Versuch 4.

Literatur

- /1/ Hebel, W., Cottone, G. (Hrsg.) :
Methods of Krypton-85 Management
Radioactive Waste Management Series, Vol. 10, Chur,
Marwood Academic Publishers, 1983

- /2/ Nagel, K., Wenzelburger, H., Furrer, J., v. Ammon, R.:
Modellierung der Auflöserabgasstrecke der Geplanten
Wiederaufarbeitungsanlage als Grundlage für eine
Sicherheitsanalytische Bewertung
KfK-3670 (1984)

- /3/ Underhill, D.W.:
Dynamic Adsorption of Fission-Product
Noble Gases on Activated Charcoal
NYO-841-8 (1967)

- /4/ Rosen, J.B.:
Kinetics of a Fixed Bed System for Solid
Diffusion into Spherical Particles
J. Chem. Phys., 20 (1952)
- /5/ Carslaw, H.S. and Jäger, J.C.:
Conduction of Heat in Solids
Oxford University Press, London (1947)
- /6/ Van Deemter, J.J., Zuiderweg, F.J., and Klinkenberg, A.:
Longitudinal Diffusion and Resistance to Mass Transfer
as Causes of Nonideality in Chromatography
Chem. Eng. Sci., 5 (1956)
- /7/ Hougen, O.A. and Marshall, W.R.:
Adsorption from a Fluid Stream Flowing
through a Stationary Granular Bed
Chem. Eng. Prog., 43 (1947)
- /8/ Firmenschrift "Molekularsiebe"
Grace GmbH Werk Bad Homburg