

51

Int. Cl. 2:

C 01 B 23-00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 23 43 313 A1

11

Offenlegungsschrift 23 43 313

21

Aktenzeichen: P 23 43 313.8

22

Anmeldetag: 28. 8. 73

43

Offenlegungstag: 13. 3. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von Krypton- und Xenonnukliden aus Abgasen

61

Zusatz zu: P 22 10 264.3

71

Anmelder: Bergwerksverband GmbH, 4300 Essen

72

Erfinder: Kronauer, Peter; Jüntgen, Harald, Prof. Dr.; Schröter, Hans-Jürgen, Dr.; 4300 Essen

DT 23 43 313 A1



BERGWERKSVERBAND 2343313

G.M.B.H.

VERSUCHSBETRIEBE DER BERGBAU-FORSCHUNG

ESSEN,

Frillendorfer Straße 351

A 8/St/Ob

Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von Krypton- und Xenonnukliden aus Abgasen (Zusatzanmeldung zu P 22 10 264.³4)

Das Hauptpatent (Patentanmeldung P 22 10 264.³4) betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von Krypton- und Xenonnukliden aus Abgasen durch Adsorption an kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmitteln, vorzugsweise an Aktivkohle, und Desorption der Gase, wobei das in einem Adsorber befindliche Adsorptionsmittel bei konstant bleibendem Druck und Temperatur, vorzugsweise bei Normaldruck und Normaltemperatur, bis zum Durchbruch des Kryptons durchströmt wird, woraufhin die Regenerierung des Adsorptionsmittels in den folgenden drei Stufen erfolgt:

- a) das Adsorptionsmittel wird bis zu einem zwischen 1 und 100 Torr, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Torr liegenden Druck bei konstant bleibender Temperatur evakuiert und das erhaltene Desorptionsgas dem ungereinigten Abgas wieder zugeführt,
- b) das Adsorptionsmittel wird bei einem unterhalb 760 Torr, vorzugsweise zwischen 30 und 150 Torr liegenden Druck, gegebenenfalls bei bis auf 150⁰C erhöhter Temperatur

- 2 -

509811/0489

im Gegenstrom mit einem Inertgas gespült, wobei eine zweite an Krypton und Xenon angereicherte Gasfraktion als Produktgas erhalten wird.

- c) das Adsorptionsmittel wird durch Ansaugen oder Aufpressen eines Inertgases wieder auf den Druck der Adsorptionsstufe gebracht.

Das Verfahren des Hauptpatents beruht auf dem überraschenden Ergebnis, daß die in kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmitteln, vorzugsweise an Aktivkohle adsorbierten Edelgase nicht durch eine Evakuierung alleine, sondern nur im Anschluß an eine Vakuum-Desorption kombiniert mit einer Spülung als höher konzentriertes Gas zu gewinnen sind. So wird in der Stufe a) nur ein Gas desorbiert, das etwa die Zusammensetzung des Ausgangsgases besitzt. Dieses Ergebnis ist insofern von besonderem Vorteil, weil das Desorptionsgas der Stufe a), gegebenenfalls über einen Zwischenbehälter, in das ungereinigte Abgas zurückgeführt werden kann.

Die Evakuierung des Adsorbers in der Stufe a) kann in der gleichen Strömungsrichtung erfolgen, wie in der Adsorptionsstufe (Gleichstromprinzip) oder in der entgegengesetzten Strömungsrichtung (Gegenstromprinzip). Für die Desorption gemäß Stufe a) ergeben sich etwas günstigere Zusammensetzungen der desorbierten Gase für die Rückführung in das ungereinigte Abgas, wenn die Absaugung entgegen der Gasströmungsrichtung in der Adsorptionsstufe (Gegenstromprinzip) erfolgt. Eine etwas bessere Edelgasanreicherung im Produktgas erzielt man, wenn die Absaugung in der gleichen Strömungsrichtung wie in der Adsorptionsstufe (Gleichstromprinzip) erfolgt.

Die Adsorption von Edelgasen an Aktivkohle wird bekanntlich durch höhere Drucke und/oder tiefere Temperaturen begünstigt. Derartige Maßnahmen führen beim erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls zu einer wesentlichen Verbesserung der Endergebnisse.

Die Adsorption wird zweckmäßigerweise in mehreren parallel geschalteten Adsorbern durchgeführt. Sobald in einem 1. Adsorber der Durchbruch des Kryptons festgestellt wird, wird der Gas-

strom auf einen zweiten Adsorber umgelenkt, während im 1. Adsorber mit der Regeneration gemäß Stufe a) begonnen wird. Die Anzahl der parallel geschalteten Adsorber - meist zwei oder drei - richtet sich danach, wieviel Zeit für die gesamte Regeneration der Aktivkohle eines Adsorbers benötigt wird.

Die Feststellung des Durchbruchs des Kryptons erfolgt nach den bekannten Meßmethoden für radioaktive Edelgase. Er gilt spätestens als eingetreten, sobald die zulässige Konzentration des Abgases an radioaktiven Kryptonnucliden im austretenden Gas erreicht wird. Diese beträgt zur Zeit in der Bundesrepublik Deutschland z.B. für Krypton-85 $3 \cdot 10^{-6}$ μ Ci/ml.

Der Fachmann weiß, daß man die Konzentration von radioaktivem Krypton und Xenon in Gasen leicht messen und daher die Umschaltung der einzelnen Verfahrensstufen über entsprechende Messungen regeln kann. Stattdessen kann man aber auch bei einer einmal in Betrieb gebrachten Anlage die Regelung für die einzelnen Verfahrensstufen nach ein für allemal ermittelten Zeitspannen durchführen.

Als Adsorptionsmaterialien sind alle bekannten kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmittel, vorzugsweise Aktivkohlen geeignet, aber auch Materialien aus anderen Grundstoffen mit ähnlichem Adsorptionsvermögen.

Es wurde nun gefunden, daß man noch höhere Anreicherungsfaktoren für Krypton und Xenon erreichen kann, z.B. Werte von mehr als 4 bei normalen Temperaturen, indem die Stufe b) in der Weise unterteilt wird, daß bei der Spülung im Gegenstrom nur eine an Krypton und Xenon angereicherte Fraktion b1 als Produktgas gewonnen wird und, sobald das Spülgas eine Krypton- und Xenonkonzentration aufweist, die im Mittel der Konzentration des ungereinigten Abgases entspricht, eine zweite Spülgasfraktion b2 entnommen wird.

Als Spülgas für die Stufe b1 kann außer dem Inertgas, beispielsweise Helium, Stickstoff oder Luft, auch ungereinigtes Abgas und/oder Desorptionsgas der Stufe a) verwendet werden. In der Stufe b2 muß aber zur vollständigen Desorption aller Edelgasnuclide

stets mit Inertgas gespült werden. Die aus der Regenerierungsstufe b2 entweichenden Gase können wieder in das noch ungereinigte Ausgangsgas eingeführt werden.

Zur Erzielung hoher Anreicherungs-faktoren soll die Spülung in der Stufe b) natürlich möglichst kurz sein. Andererseits empfiehlt es sich, solange zu spülen, bis überhaupt kein Krypton und Xenon im Spülgas nachgewiesen werden kann. Im allgemeinen kommt man mit Spülzeiten zwischen 15 und 60 min pro Adsorber aus. Bei der erfindungsgemäßen Unterteilung der Spülung in zwei Stufen (b1 und b2) benötigt man für jede Stufe etwa die Hälfte dieser Zeit. Die genauen Spülzeiten können von Fall zu Fall experimentell leicht ermittelt werden.

In allen Fällen, in denen die Spülung zur Gewinnung von einem Produktgas führt, ist es im übrigen von erheblichem Vorteil, die Spülung in der Regenerationsstufe b1 mit leicht kondensierbaren Gasen, wie z.B. Wasserdampf, CO₂, Frigene oder Ammoniak durchzuführen und die Produktgase durch Auskondensieren oder Ausfrieren von diesen Spülgasen zu befreien. Auf diese Weise lassen^{sich} die Anreicherungs-faktoren für Krypton und Xenon auf 15 und darüber - bei normalen Temperaturen während der Ad- und Desorption - erhöhen. Wird Wasserdampf bei entsprechend hoher Temperatur verwendet, so tritt eine Befeuchtung der Aktivkohle ein, weshalb sich die Anreicherungs-faktoren im Dauerbetrieb allmählich auf niedrigere Werte einstellen. Es empfiehlt sich in diesem Fall, die Aktivkohle in gewissen zeitlichen Abständen beispielsweise durch Hindurchleiten von erwärmter Luft zu trocknen. In der sich anschließenden Regenerationsstufe b2 verwendet man dagegen zweckmäßigerweise ein Spülgas, das dem Hauptbestandteil des ungereinigten Abgases entspricht - vornehmlich also Luft -, so daß das Desorptionsgas der Stufe b2, wie vorstehend bereits erwähnt, mit ungereinigtem Abgas vereinigt werden kann.

Die Spülung erfolgt bei der erfindungsgemäßen Unterteilung in die Stufen b1 und b2 stets in der entgegengesetzten Strömungsrichtung wie in der Adsorptionsstufe (Gegenstromprinzip). Dadurch ist sichergestellt, daß das im Abgas enthaltene Xenon, das besser als das Krypton adsorbiert wird, in der gleichen Zeit wie das Krypton desorbiert wird.

In allen Fällen schließt sich an die Spülung gemäß den Regenerationsstufen b1 und b2 die Verfahrensstufe c) an, in der durch Ansaugen oder Aufpressen eines Inertgases der Druck im Adsorber wieder auf den bei der Adsorption vorliegenden Druck gebracht wird. Vorzugsweise wird man für diesen Druckausgleich ein Inertgas verwenden, das dem Hauptbestandteil des zu reinigenden Abgases entspricht, im allgemeinen also Luft.

Anhand der Beispiele sei die Erfindung näher erläutert:

Beispiel 1

Ein mit Aktivkohle gefüllter Adsorber wird bei 760 Torr und 21°C mit Luft, die 4,2 μ Ci/ml Krypton-85 enthält, bei einer Gasgeschwindigkeit von 90 cm/min durchströmt. Nach etwa 20 min wird der Krypton-Durchbruch (entsprechend 5.10⁻⁴ μ Ci/ml) festgestellt; daraufhin wird der Gasstrom umgeschaltet und der Adsorber wie folgt regeneriert:

Zunächst wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe der Adsorber im Gleichstrom bis zu einem Enddruck von 30 Torr evakuiert, was nach 1 min etwa erreicht ist. Das so desorbierte Gas, dessen Krypton-85-Konzentration im Mittel 4,2 μ Ci/ml beträgt und dessen Volumen etwa dem fünffachen Adsorbervolumen entspricht, wird in einem Zwischenbehälter gespeichert, so daß es bei erneuter Adsorption dem Eintrittsgasstrom zudosiert werden kann.

Nun leitet man über ein Drosselventil mit Hilfe einer Pumpe im Gegenstrom Luft durch die Aktivkohle, so daß sich im Adsorber ein Druck von 50 Torr einstellt. Das von der Pumpe geförderte Gas wird 19 min lang in einem Gasometer gesammelt. Das Volumen dieser Produktgasfraktion entspricht etwa dem 2,5-fachen Adsorbervolumen. Die Krypton-Konzentration ist 4,8-mal höher als die Eintrittskonzentration (Anreicherungsfaktor 4,8). Anschließend wird die Spülung mit Luft unter sonst gleichen Bedingungen etwa 18 min lang fortgesetzt. Das so gewonnene Gas, dessen Volumen etwa dem 2,4-fachen Adsorbervolumen und dessen durchschnittliche Kryptonkonzentration aber nur der Eintrittskonzentration ($4,2 \mu\text{Ci/ml}$) entspricht, wird dem Zwischenbehälter zugeführt, von wo das Gas bei erneuter Adsorption dem Eintrittsgasstrom zudosiert werden kann. Nach Abschalten der Pumpe wird der Druck im Adsorber wieder auf 760 Torr ausgeglichen, woraufhin eine neue Adsorptionsstufe in Gang gesetzt wird.

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 beschriebene Abtrennung von Krypton-85 wird unter gleichen Bedingungen wiederholt, jedoch mit der Variante, daß bei der Spülung zunächst Abgas mit einer Krypton-85-Konzentration von $4,2 \mu\text{Ci/ml}$ durch die Aktivkohle geleitet wird, so daß sich ein Druck von 50 Torr einstellt. Das von der Pumpe geförderte Gas wird 19 min in einem Gasometer gesammelt. Die Krypton-Konzentration ist in dieser Produktgasfraktion 5,2-mal höher als die Eintrittskonzentration (Anreicherungsfaktor 5,2). Anschließend wird die Spülung mit Luft unter sonst gleichen Bedingungen etwa 20 min lang fortgesetzt. Das so gewonnene Gas, dessen Volumen etwa dem 2,7-fachen Adsorbervolumen und dessen durchschnittliche Kryptonkonzentration aber nur der Eintrittskonzentration ($4,2 \mu\text{Ci/ml}$) entspricht, wird dem Zwischenbehälter zugeführt; es kann vor dort dem Eintrittsgasstrom wieder

zudosiert werden. Nach Abschalten der Pumpe wird der Druck im Adsorber analog zu Beispiel 1 wieder auf 760 Torr ausgeglichen.

Beispiel 3

Ein mit Aktivkohle gefüllter Adsorber wird bei 760 Torr und 21°C mit Luft, die 42 μ Ci/ml Krypton-85 enthält, bei einer Gasgeschwindigkeit von 90 cm/min durchströmt. Nach etwa 20 min wird der Krypton-Durchbruch (entsprechend 10^{-4} der Eintrittskonzentration) festgestellt und der Gasstrom auf einen 2. Adsorber umgelenkt. Der erste Adsorber wird wie folgt regeneriert:

Zunächst wird der Adsorber unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 etwa 1 min lang evakuiert und das Desorptionsgas, dessen Kryptonkonzentration im Mittel der Eintrittskonzentration (42 μ Ci/ml) entspricht, in einem Zwischenbehälter gespeichert. Die anschließende Spülung des Adsorbers wird nun aber abweichend von Beispiel 1 in der Weise durchgeführt, daß man zunächst 19 min lang bei einem Druck von 50 Torr ^{im Gegenstrom} mit der Hälfte des zuvor gespeicherten Desorptionsgases spült. Die Konzentration der dabei gewonnenen Produktgasfraktion liegt um den Faktor 5,2 über der Eintrittskonzentration (Anreicherungsfaktor 5,2), ihr Volumen entspricht etwa dem 2,5-fachen Reaktorvolumen. Anschließend wird die Spülung mit Luft unter sonst gleichen Bedingungen etwa 20 min lang fortgesetzt. Das so gewonnene Gas, dessen Volumen etwa dem 2,7-fachen Reaktorvolumen und dessen durchschnittliche Kryptonkonzentration aber nur der Eintrittskonzentration (42 μ Ci/ml) entspricht, wird dem Zwischenbehälter zugeführt, von wo das Gas bei erneuter Adsorption dem Eintrittsgasstrom zudosiert werden kann. Nach Abschalten der Pumpe wird der Druck im Adsorber analog zu Beispiel 1 wieder auf 760 Torr ausgeglichen.

Beispiel 4

Die in Beispiel 3 beschriebene Abtrennung von Krypton-85 wird unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt, jedoch mit der Variante, daß die Temperatur im Adsorber -15°C beträgt und bei der Spülung zunächst CO_2 durch die Aktivkohle geleitet wird. Aus dem von der Pumpe geförderten Produktgas wird das CO_2 durch Ausfrieren abgeschieden; es kann nach Aufheizen auf -15°C im Kreislauf wieder zur Spülung der Aktivkohle in der 1. Spülstufe verwendet werden. Anschließend wird die Spülung unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 3 fortgesetzt. Das so gewonnene Gas, dessen durchschnittliche Kryptonkonzentration der Eintrittskonzentration entspricht, wird dem Zwischenbehälter zugeführt; es kann vor dort dem Eintrittsgasstrom wieder zudosiert werden. Nach Abschalten der Pumpe wird der Druck im Adsorber analog zu Beispiel 1 wieder auf 760 Torr ausgeglichen.

Patentansprüche

Patentansprüche

- ① Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von Krypton- und Xenonnukliden aus Abgasen durch Adsorption an kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmitteln, vorzugsweise an Aktivkohle, und Desorption der Gase, wobei das in einem Adsorber befindliche Adsorptionsmittel bei konstant bleibendem Druck und Temperatur, vorzugsweise bei Normaldruck und Normaltemperatur, bis zum Durchbruch des Kryptons durchströmt wird, woraufhin die Regenerierung des Adsorptionsmittels in den folgenden drei Stufen erfolgt:
- a) das Adsorptionsmittel wird bis zu einem zwischen 1 und 100 Torr, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Torr liegenden Druck bei konstant bleibender Temperatur evakuiert und das erhaltene Desorptionsgas dem unge reinigten Abgas wieder zugeführt,
 - b) das Adsorptionsmittel wird bei einem unterhalb 760 Torr, vorzugsweise zwischen 30 und 150 Torr liegenden Druck, gegebenenfalls bei bis auf 150°C erhöhter Temperatur im Gegenstrom mit einem Inertgas gespült, wobei eine zweite an Krypton und Xenon angereicherte Gasfraktion als Produktgas erhalten wird,
 - c) das Adsorptionsmittel wird durch Ansaugen oder Aufpressen eines Inertgases wieder auf den Druck der Adsorptionsstufe gebracht gemäß Patent,
(Patentanmeldung P 22 10 264.³), dadurch gekennzeichnet, daß bei der Spülung im Gegenstrom nur eine an Krypton und Xenon angereicherte Fraktion b1 als Produktgas gewonnen wird (= Stufe b1) und, sobald das Spülgas eine Krypton- und Xenonkonzentration aufweist, die im Mittel der Konzentration des ungereinigten Abgases entspricht, eine zweite Spülgasfraktion b2 entnommen wird (= Stufe b2).

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spülung der Stufe b1 mit ungereinigtem Abgas und/oder Desorptionsgas der Stufe a) und die der Stufe b2 mit Inertgas erfolgt.

- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Regenerationsstufe b2 entweichenden Gase in noch ungereinigtes Ausgangsgas eingeführt werden.

- 4) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Spülung in der Regenerationsstufe b1 zur Gewinnung von Produktgasen mit leicht kondensierbaren Gasen durchgeführt wird und die Produktgase durch Auskondensieren oder Ausfrieren von diesen Spülgasen befreit werden.