

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3039604 C2

⑳ Aktenzeichen: P 30 39 604.4-33
㉑ Anmeldetag: 21. 10. 80
㉒ Offenlegungstag: 19. 5. 82
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 3. 9. 87

⑤1 Int. Cl. 4:
G21F 9/02
C 01 B 23/00
B 01 D 53/34
B 01 D 53/18

DE 3039604 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉗ Patentinhaber:

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500
Karlsruhe, DE

㉘ Erfinder:

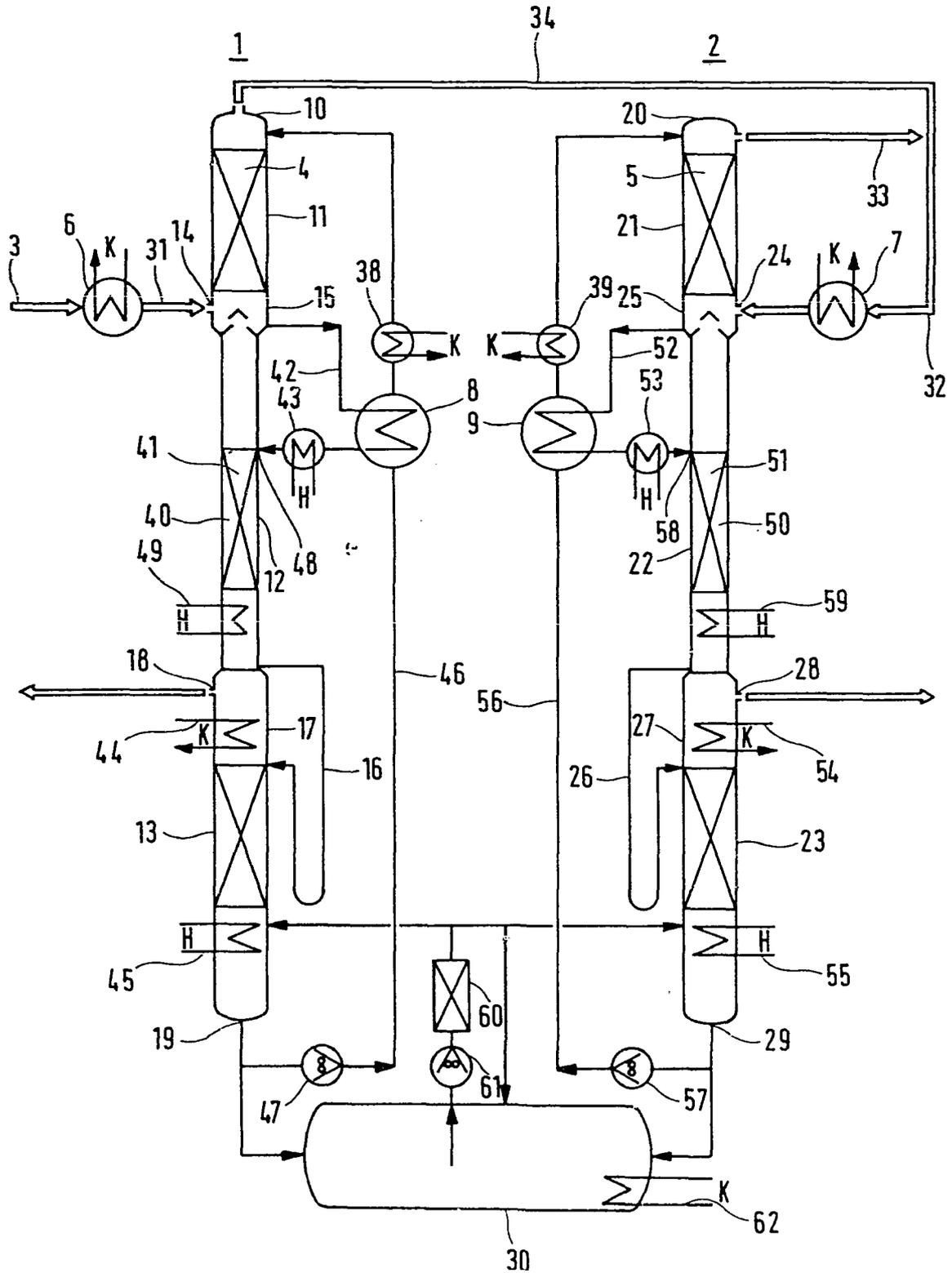
Henrich, Edmund, Dr., 7521 Liedolsheim, DE; Hufner,
Reinhold, Dr.; Weirich, Friedhelm, 7521 Karlsdorf,
DE

⑤⑤ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 28 31 564
US 37 62 133
US 34 04 067

⑤④ Verfahren und Kolonnenanordnung zum Abtrennen der Spaltdelgase Xenon und Krypton aus Abgasen
kerntechnischer Anlagen

DE 3039604 C2



Patentansprüche

1. Verfahren zum Abtrennen der Spaltdelgase Xenon und Krypton aus Abgasen kerntechnischer Anlagen, insbesondere aus dem Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage für bestrahlte Kernbrenn- und/oder Brutstoffe, bei welchem das vorgereinigte, von Aerosolen, NO_x , CO_2 , Wasserdampf, Jod, RuO_4 praktisch vollständig befreite und im wesentlichen nur noch Xe, Kr, N_2O , O_2 , N_2 sowie geringe Mengen (im ppm-Bereich) CO_2 enthaltende Abgas

- 5
10
15
- a) im Gegenstrom mit flüssigem Difluordichlor-methan (Cl_2CF_2) als Absorptionsmittel in Kontakt gebracht wird, wobei Xe, Kr, N_2O und CO_2 sowie geringe Mengen O_2 und N_2 absorbiert werden,
 - b) die Absorptions-Flüssigkeit zur fraktionierten Desorption der absorbierten Gase auf Siedetemperatur des Cl_2CF_2 erwärmt und ein Teil der Absorptions-Flüssigkeit hierbei verdampft wird,
 - c) die Spaltdelgase durch Kondensation des Absorptionsmitteldampfes von diesem abgetrennt werden und
 - d) das von den absorbierten Gaskomponenten befreite und wieder kondensierte Cl_2CF_2 im Kreislauf gefahren und wiederverwendet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß

- 20
25
30
35
40
- e) das Abgas einem ersten Absorptionsvorgang bei Normaldruck oder unterhalb desselben zugeführt wird, bei welchem Xe, Kr, N_2O , CO_2 sowie geringe Mengen O_2 und N_2 vom flüssigen Cl_2CF_2 absorbiert werden, danach das beladene Absorptionsmittel auf eine Temperatur, die dem Siedepunkt bei dem zugehörigen Betriebsdruck entspricht, erwärmt wird, wobei Kr sowie der absorbierte O_2 und N_2 desorbiert werden und gemeinsam mit dem O_2 - und N_2 -Anteil des Abgases von den im Cl_2CF_2 noch absorbierten Gasen Xe, N_2O und CO_2 getrennt und abgeleitet werden,
 - f) das nur noch mit Xe, N_2O und CO_2 beladene Cl_2CF_2 erneut auf eine Temperatur, die dem Siedepunkt bei dem zugehörigen Betriebsdruck entspricht, erwärmt wird, wobei Xe, N_2O und CO_2 desorbiert werden, durch Abkühlen des Gasgemisches das Cl_2CF_2 kondensiert und so von den Gasen Xe, N_2O und CO_2 abgetrennt wird und die desorbierten Gase gemeinsam abgeleitet werden,
 - g) das abgeleitete Gasgemisch aus Schritt e), bestehend aus Kr, N_2 und O_2 , nach Kühlung einem zweiten Absorptionsvorgang bei Normaldruck oder unterhalb desselben zugeführt wird, bei welchem Kr und geringe Mengen O_2 und N_2 vom flüssigen Cl_2CF_2 absorbiert werden, danach das beladene Absorptionsmittel auf eine Temperatur, die dem Siedepunkt bei dem zugehörigen Betriebsdruck entspricht, erwärmt wird, wobei praktisch die ganze Menge N_2 und O_2 in das gereinigte Abgas, bestehend aus N_2 und O_2 geführt und dieses abgeleitet wird,
 - h) das nur noch mit Kr beladene Cl_2CF_2 auf eine Temperatur, die dem Siedepunkt bei dem zugehörigen Betriebsdruck entspricht, erwärmt wird, wobei das Kr desorbiert wird, durch Abkühlen das Cl_2CF_2 kondensiert und so vom Kr abgetrennt wird, das desorbierte Kr in praktisch reiner Form gewonnen wird und
 - i) das in den Schritten f) und h) kondensierte Cl_2CF_2 zur Absorption in den Schritten e) bzw. g) wiederverwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- 45
50
55
60
65
- j) das vorgereinigte Abgas (3) in einem Kühler (6) auf eine Temperatur unterhalb der niedrigsten Betriebstemperatur im darauffolgenden Gegenstromabsorptions-Verfahrensschritt, jedoch oberhalb der N_2O -Verflüssigungstemperatur abgekühlt wird,
 - k) das abgekühlte Abgas als Speisegas (31) kontinuierlich in eine erste in drei Abschnitte (11, 12, 13) unterteilte Absorptionskolonne (1), und zwar an einer Stelle (14) im unteren Teil (15) des oberen Abschnittes (Absorber 11), eingeleitet und im Gegenstrom zu dem lediglich aufgrund der Schwerkraft von oben nach unten fließenden Absorptionsmittel Cl_2CF_2 geführt wird, wobei Xe, N_2O und CO_2 , sowie Kr und die kleinen Mengen an N_2 und O_2 absorbiert werden und mit dem Cl_2CF_2 (4) in den mittleren Abschnitt (12) transportiert werden,
 - l) das in den mittleren Abschnitt (Fraktionator 12) eintretende, beladene Cl_2CF_2 (41) auf oder auf nahezu den Siedepunkt des Cl_2CF_2 erwärmt wird und zunächst nur ein solcher Anteil der Flüssigkeit in die Dampfform überführt wird, der in der Kolonne ein Dampf-Zu-Flüssigkeit-Volumen-Flußverhältnis erzeugt, das größer ist als der Verteilungs-Koeffizient Kr (Gas) zu Kr (Flüssigkeit) und kleiner ist als der Verteilungs-Koeffizient Xe (Gas) zu Xe (Flüssigkeit), wobei die absorbierten Gase Kr, N_2 , O_2 mit dem Cl_2CF_2 -Dampf in den oberen Abschnitt (11) und somit in das Speisegas zurückgeführt (gestrippt) werden, und Kr, N_2 und O_2 während der durch Abkühlung erzwungenen Kondensation des Cl_2CF_2 -Dampfes vom Absorptionsmittel desorbiert und abgetrennt werden,
 - m) die desorbierten Mengen Kr, N_2 und O_2 mit dem von Xe, N_2O und CO_2 befreiten Speisegas (32) über Kopf der Absorptionskolonne (1) einer zweiten, ebenfalls in drei Abschnitte (21, 22, 23) unterteilten Absorptionskolonne (2), und zwar an einer Stelle (24) im unteren Teil (25) des oberen Abschnittes (21) nach Abkühlen in einem Kühler (7) auf eine Temperatur, die der des Kühlens (6) entspricht oder darunter, zugeleitet und im Gegenstrom zu dem auf gleiche Temperatur befindlichen Cl_2CF_2 (5) geführt werden, wobei Kr und geringe Mengen N_2 und O_2 wieder absorbiert werden,
 - n) das nur noch mit Xe, N_2O und CO_2 beladene, durch den mittleren Abschnitt (12) der ersten

Absorptionskolonne (1) fließende Cl_2CF_2 über einen Siphon (16) in den unteren, vom mittleren gaseitig getrennten Abschnitt (Entgaser 13) eingeleitet wird, durch weitere Wärmezufuhr ein solcher Anteil der Flüssigkeit in die Dampfform überführt wird, der in der Kolonne ein Dampf-zu-Flüssigkeit-Volumen-Flußverhältnis erzeugt, das größer ist als die Verteilungs-Koeffizienten von Xe (Gas) zu Xe (Flüssigkeit), N_2O (Gas) zu N_2O (Flüssigkeit) und CO_2 (Gas) zu CO_2 (Flüssigkeit), die absorbierten Gase Xe, N_2O und CO_2 mit dem Cl_2CF_2 Dampf ohne Akkumulation in den oberen Teil (17) des unteren Abschnitts (13) gebracht (gestrippt) werden, der Cl_2CF_2 -Dampf dort durch Abkühlung kondensiert wird, wobei Xe, N_2O und CO_2 vom Absorptionsmittel desorbiert und abgetrennt werden und schließlich am Kopf (18) des unteren Kolonnen-Abschnitts kontinuierlich abgenommen werden,

o) das in den mittleren Abschnitt (22) der zweiten Absorptionskolonne (2) eintretende, beladene Cl_2CF_2 (51) auf oder auf nahezu Siedetemperatur erwärmt wird und ein solcher Anteil der Flüssigkeit in die Dampfform überführt wird, der in der Kolonne ein Dampf-zu-Flüssigkeit-Volumen-Flußverhältnis erzeugt, das größer ist als der Verteilungs-Koeffizient Kr (Gas) zu Kr (Flüssigkeit) und kleiner ist als der Verteilungs-Koeffizient O_2 (Gas) zu O_2 (Flüssigkeit), wobei praktisch die ganze Menge N_2 und O_2 mit dem Cl_2CF_2 -Dampf in den oberen Abschnitt (21) und somit in das gereinigte Abgas (33) zurückgeführt (gestrippt) wird, und N_2 und O_2 während der durch Abkühlung erzwungenen Kondensation des Cl_2CF_2 Dampfes vom Absorptionsmittel desorbiert und abgetrennt werden und schließlich mit dem gereinigten Abgas (33) abgeleitet werden,

p) das nur noch mit Kr beladene, durch den mittleren Abschnitt (22) der zweiten Absorptionskolonne (2) fließende Cl_2CF_2 über einen Siphon (26) in den unteren, vom mittleren gaseitig getrennten Abschnitt (23) der zweiten Absorptionskolonne (2) eingeleitet wird, durch weitere Wärmezufuhr ein solcher Anteil der Flüssigkeit in die Dampfform überführt wird, der in der Kolonne ein Dampf-zu-Flüssigkeit-Volumen-Flußverhältnis erzeugt, das größer ist als der Verteilungs-Koeffizient Kr (Gas) zu Kr (Flüssigkeit), das Kr mit dem Cl_2CF_2 -Dampf ohne Akkumulation in den oberen Teil (27) des unteren Abschnitts (23) gebracht (gestrippt) wird, dort während der durch Abkühlung erzwungenen Kondensation des Cl_2CF_2 -Dampfes vom Absorptionsmittel desorbiert und abgetrennt und schließlich am Kopf (28) des unteren Kolonnenabschnitts in reiner Form kontinuierlich abgenommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das vorgereinigte Abgas (3), welches eine Temperatur im Bereich von ca. -30°C bis ca. -60°C aufweist, im Kühler (6) in Abhängigkeit der Konzentration des N_2O auf eine Temperatur im Bereich von ca. -90°C (bei verhältnismäßig hoher N_2O -Konzentration) bis ca. -125°C abgekühlt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Cl_2CF_2 (4, 5) jeweils vom unteren Ende (19, 29) des unteren Abschnitts (13, 23) der Absorptionskolonne (1, 2) zu deren Kopf (10, 20) im Kreislauf durch einen Wärmetauscher (8, 9) geführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene Cl_2CF_2 (41, 51) jeweils aus dem unteren Teil (15, 25) des oberen Kolonnenabschnitts (11, 21) abgezogen und über eine Cl_2CF_2 -Leitung (42, 52) durch den Wärmetauscher (8, 9) dem mittleren Abschnitt (12, 22) wieder zugeführt wird.

6. Kolonnenanordnung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit drei jeweils in Stoffaustauschzonen mit Mitteln zum Stoffaustausch versehenen Kolonnen-Abschnitten (oberer, mittlerer und unterer Abschnitt), mit einem Absorptionsmittel-Verdampfer, mit einer der Kolonnenanordnung vorgeschalteten Kühlvorrichtung und mit Mitteln zum In-Kreislauf-Führen des Absorptionsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß

a) eine erste Absorptionskolonne (Xenon-Wäscher 1) über Kopf mit einer zweiten, im wesentlichen gleich ausgebildeten Absorptionskolonne (Krypton-Wäscher 2) unter Zwischenschaltung einer Kühlvorrichtung (7) mittels einer Gasleitung (34) hintereinander geschaltet ist,

b) die Absorptionskolonnen (1, 2) jeweils an den Übergängen der mittleren Abschnitte (12, 22) in die unteren Abschnitte (13, 23) gaseitig getrennt ausgebildet und jeweils mit einem den Flüssigkeitsfluß ermöglichenden Siphon (16, 26) versehen sind,

c) jeweils zwischen dem unteren Teil (15, 25) des oberen Abschnitts (11, 21) und dem mittleren Abschnitt (12, 22) zur Überführung des beladenen Absorptionsmittels (41, 51) in den letzteren eine Cl_2CF_2 -Leitung (42, 52) mit einer Heizeinrichtung (43, 53) angeordnet ist,

d) im mittleren Abschnitt (12, 22) zusätzlich und unterhalb der Cl_2CF_2 -Leitungseinmündung (48, 58) und unterhalb der Stoffaustauschzone (40, 50) eine Heizeinrichtung (49, 59) angeordnet ist,

e) jeweils der obere Teil (17, 27) des unteren Abschnitts (13, 23) eine Kühleinrichtung (Rückfluß-Kondensator) (44, 54) und oberhalb des unteren Endes (19, 29) dieses Abschnittes eine Heizeinrichtung (45, 55) aufweist, und

f) jede Absorptionskolonne (1, 2) mit Mitteln (46, 56) zum In-Kreislauf-Führen des Absorptionsmittels, jeweils vom unteren Ende (19, 29) des unteren Abschnitts (13, 23) zum Kopf (10, 20) des oberen Abschnitts (11, 21), ausgestattet ist und diese Mittel (46, 56) jeweils eine Pumpe (47, 57) und mindestens einen Wärmetauscher (8, 9) aufweisen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zum Abtrennen der Spaltedelgase Xenon und Krypton aus Abgasen kerntechnischer Anlagen und eine Kolonnenanordnung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1 beziehungsweise 6.

Ein derartiges Verfahren und eine derartige Kolonnenanordnung sind aus der DE-OS 28 31 564 bereits bekannt.

Zur Spaltedelgasabtrennung aus dem Auflöserabgas von Wiederaufarbeitungsanlagen wurden (bzw. werden) kryogene, adsorptive und absorptive Verfahren entwickelt. Der Nachteil der kryogenen Verfahren ist, daß sie unter Druck arbeiten, große Mengen an Spaltkrypton akkumulieren und eine komplexe und aufwendige Vorreinigung der Abgase erfordern. Das verschlechtert die Sicherheit und Betriebbarkeit der kryogenen Anlagen. Die adsorptiven Verfahren arbeiten diskontinuierlich und erfordern bei geringer Kr-Akkumulation eine außerordentlich häufige Betätigung von störungsanfälligen Ventilen.

Die Entwicklung eines Absorptionsverfahrens zur Spaltedelgasabtrennung im Technikum-Maßstab erfolgt lediglich in Oak Ridge/USA. Das Verfahren verwendet Cl_2CF_2 als Absorptionsmittel und ist in der DE-OS 28 31 564 genauer beschrieben.

Das Verfahren trennt Xe und Kr gemeinsam ab. Da die Menge an Spaltxenon etwa das Zehnfache der Spaltkryptonmenge beträgt, muß zum Erreichen eines wirtschaftlich kleinen Endlagervolumen (und zur evtl. kommerziellen Nutzung des bereits inaktiven Spaltxenons) das Xe in einem weiteren Prozeßschritt abgetrennt werden.

Für das Verfahren nach der DE-OS 28 31 564 sind höhere Betriebsdrücke vorgesehen.

Es werden größere Mengen an Verunreinigungen eingeschleppt. Diese werden anschließend aus dem Cl_2CF_2 -Absorptionsmittel durch Rektifikation entfernt.

Wegen des hohen Betriebsdruckes wurden die niedrigsten Betriebstemperaturen zu -32°C gewählt.

Das Kr wird an einer bestimmten Stelle der Kolonne akkumuliert und dort diskontinuierlich entnommen. Dieses Verfahren hat bei der Abtrennung des Spaltkryptons aus dem Auflöserabgas von Wiederaufarbeitungsanlagen folgende Nachteile:

Ein Druckbetrieb stellt gerade im kerntechnischen Bereich ein hohes Sicherheitsrisiko dar, da bei einer Leckage das akkumulierte, radioaktive Inventar freigesetzt werden kann. Zur Begrenzung des Sicherheitsrisikos sind deshalb teure zusätzliche Maßnahmen erforderlich. Darüber hinaus wird ein Abgaskompressor benötigt.

Zur Abtrennung des Xe vom Kr wurde das Ausfrieren des Xe in Kühlfallen entwickelt. Dieser Prozeß hat den Nachteil der Diskontinuität und einer hohen Kontamination des ausgefrorenen Xe mit radioaktivem Spaltkrypton, so daß weitere Reinigungsschritte nötig sind, die unter komplizierenden und vertuernden Strahlenschutzmaßnahmen durchgeführt werden müssen. Es ist wesentlich komplizierter die einmal eingeschleppten Verunreinigungen wieder aus dem Absorptionsmittel, z. B. durch prozeßintegrierte Rektifikation, zu entfernen, als sie bereits vorher auszufrieren. Durch die höhere als notwendige Betriebstemperatur der Edelgaswäscher wird zwar die Kühlung erleichtert, was aber durch die daraus folgende Verringerung der Trennselektivität, erhöhte Korrosionsgefahr und den Aufwand bei der Rückgewinnung des verdampften Cl_2CF_2 aus dem gereinigten Abgas weit überkompensiert wird. Darüber hinaus wird durch eine höhere Absorberbetriebstemperatur der Umwälzfluß und damit der Energiebedarf bei der Abtrennung erhöht. Die Stelle der Kolonne, wo das Kr akkumuliert und entnommen wird, hängt von den Betriebsbedingungen, wie z. B. der Abgasmenge, ab und muß bei schwankenden Betriebsparametern durch zusätzliche störanfällige Meß-, Steuer- und Regeleinrichtungen am Abzugspunkt gehalten werden. Bei einer diskontinuierlichen Entnahme akkumuliert zwischen den Entnahmezeiten ein etwas höheres Inventar als bei einer kontinuierlichen Entnahme. Diese Akkumulation ist zwar gering, erhöht die radiolytische Zersetzung des Cl_2CF_2 , deren Produkte korrosiv wirken können, sowie die in einem Störfall freisetzbare Aktivitätsmenge.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Kolonnenanordnung zur Durchführung dieses Verfahrens bereitzustellen, mit welchem (mit welcher) ohne Anwendung eines Überdruckes die Spaltedelgase Xenon und Krypton und weitere Verunreinigungs-Bestandteile, wie N_2O und $^{14}\text{CO}_2$ aus Abgasen kerntechnischer Anlagen entfernt, Xe und Kr voneinander getrennt werden können und Kr in praktisch reiner Form anfällt. Das Verfahren soll keine größeren Kr-Inventare akkumulieren, die im Störfalle zu einer Strahlenbelastung des Betriebspersonals und/oder der Umgebung führen könnten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das Verfahren nach Anspruch 1 und die Kolonnenanordnung nach Anspruch 6 gelöst.

Vorteilhafte Ausbildungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2 bis 5 beansprucht.

Das vorgereinigte Abgas (3), welches bei einem normalen Betrieb eine Temperatur im Bereich von ca. -36°C bis ca. -60°C aufweist, wird im Kühler (6) in Abhängigkeit der Konzentration des als kritische Auslegungskomponente zu betrachtenden N_2O auf eine Temperatur im Bereich von ca. -90°C (bei verhältnismäßig hoher N_2O -Konzentration) bis ca. -125°C (bei 100 m^3 Abgas/t Uran im UO_2 bei Lösung in halbkonzentrierter HNO_3) abgekühlt. Das Cl_2CF_2 (4, 5) wird jeweils vom unteren Ende (19, 20) des unteren Abschnittes (13, 23) der Absorptionskolonne (1, 2) zu deren Kopf (10, 20) im Kreislauf durch einen Wärmetauscher (8, 9) geführt.

Das beladene Cl_2CF_2 (41, 51) wird jeweils aus dem unteren Teil (15, 25) des oberen Kolonnenabschnittes (11, 21) abgezogen und über eine Cl_2CF_2 -Leitung (42, 52) durch den Wärmetauscher (8, 9) dem mittleren Abschnitt (12, 22) wieder zugeführt.

In einer vorteilhaften Ausbildung der Kolonnenanordnung ist der Wärmetauscher (8, 9) mit einer Cl_2CF_2 -Leitung (42, 52) verbunden. Die Mittel (46, 56) zum In-Kreislauf-Führen des Absorptionsmittels sind mit einem $\text{Cl}_2\text{-CF}_2$ -Lagertank (30) verbunden. Zum Vermeiden eines störfallinduzierten Akkumulierens von Verunreinigungskomponenten im Cl_2CF_2 aus dem Abgas (3) oder Speisegas (31) ist zwischen den unteren Abschnitten (13, 23), verbunden mit dem Lagertank (30) eine Cl_2CF_2 -Reinigungseinrichtung (60) angeordnet.

Das Verfahren ist generell für Abgase, die bei der Auflösung von oxidischen Kernbrennstoffen entstehen, verwendbar. Es kann aber auch für N_2O -reichere Abgase, wie sie beispielsweise bei der Auflösung von metallischen Brennstoffen gebildet werden, Anwendung finden. Hierzu müssen lediglich die Verfahrensbedingungen etwas geändert werden. Je niedriger der Partialdruck des N_2O im Abgas ist, desto niedriger kann die Betriebs-

temperatur des oberen Abschnittes (des Absorbers) der ersten Absorptionskolonne gehalten werden. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist darin zu sehen, daß sie selektive Absorption in Cl_2CF_2 verhältnismäßig wenig empfindlich gegenüber Verunreinigungen ist, und daß durch die Verfahrensbedingungen die Empfindlichkeit gegenüber Unregelmäßigkeiten im Verlauf des Verfahrens reduziert ist. Durch die Kühlung des Abgases vor Eintritt in den Absorber werden die Mengen ausfrierbarer Gaskomponenten derart verringert, daß Defrosterzyklen von 100 Stunden oder länger ermöglicht werden. Störungen bei den Absorptionsvorgängen können durch Abkürzung der Zyklus-Zeiten korrigiert werden, was eine zusätzliche Online-Redundanz ergibt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer Beschreibung eines beispielhaften Versuchs und einer Figur näher erläutert.

Die Figur zeigt in schematischer Weise ein Beispiel einer erfindungsgemäßen Kolonnenanordnung für die Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung.

Für die Durchführung des Versuchs wurde eine Kolonnenanordnung im Labormaßstab verwendet. Zur Vorbereitung wurde zunächst in den Cl_2CF_2 -Vorratstank (30) ein Betriebsinventar von 4 Liter kommerziellem Cl_2CF_2 einkondensiert und bei Temperaturen einige Grad unterhalb des Normaldrucksiedepunktes durch eine etwa einen Tag andauernde Umwälzung über ein Molekularsiebbett (in der Figur nicht gezeigt) gereinigt. In die durch Stickstoffspülung gereinigten und vorgekühlten Absorptionskolonnen (Edelgaswäscher) 1 und 2 wurde das vorgereinigte Betriebsinventar von jeweils knapp 2 Liter Cl_2CF_2 eingespeist. Die Umwälzpumpen 47 und 57 (es wurden magnetgekuppelte Zahnradpumpen verwendet) wurden mit Hilfe von Rotametern (in der Figur nicht gezeigt) auf einen Umwälzfluß von 4 Liter pro Stunde eingestellt. Dieser Wert garantiert noch einen ausreichenden Abstand vom Flutpunkt der Kolonnen. Danach wurden die Wärmetauscher 8, 9, die Durchlaufheizrichtungen 43, 53, 49, 59, 45, 55 und die Kühlvorrichtungen 6, 7, 38, 39, 44 und 54 in Betrieb genommen (die Kühlvorrichtung 62 war selbstverständlich von Anfang an in Betrieb) und bis zur Einstellung der gewünschten Temperaturgleichgewichte der Umwälzfluß nachgeregelt und anschließend während der mehrtägigen Versuchsdauer nicht mehr verändert. Die dabei beobachteten Schwankungen der Rotameteranzeigen lagen bei $\pm 0,5$ Liter pro Stunde. Die elektrischen Heizleistungen der Durchlaufheizrichtungen in den mittleren Kolonnen-Abschnitten 12, 22, d. h. in den Fraktionator-Zonen, und in den unteren Kolonnen-Abschnitten 13, 23, d. h. in den Entgaser-Zonen, wurde aus dem Umwälzfluß und aus der bekannten Verdampfungswärme des Cl_2CF_2 unter Berücksichtigung der Isolationsverluste (die Isolation der Kolonnen war nicht optimal, es wurden 6 bis 16 cm Polyurethan-Hartschaum als Umhüllung verwendet) berechnet und über ein in der Figur nicht gezeigtes Wattmeter eingestellt, sowie beim anschließenden Versuchsbetrieb mit Gaslast (Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens) anhand der gaschromatographisch gemessenen Zusammensetzung der abgetrennten Xenon- und Krypton-Rohprodukte und der Reingasseite leicht nachjustiert.

An Stelle eines echten Abgases 3 wurde ein simuliertes Speisegas 31 verwendet, das einmal aus sogenannter synthetischer Luft (Luft ohne CO_2 -Anteil) und ein anderes Mal aus CO_2 -enthaltender Umgebungsluft bestand, der verschiedene Mengen Xenon, Krypton bzw. N_2O zugemischt wurden. Die Flußmessung erfolgte für jede Abgaskomponente getrennt über in der Figur nicht dargestellte Rotameter. Die Genauigkeit des Gesamtflusses betrug etwa $\pm 5\%$. Der gesamte Speisegasfluß betrug 120 Normalliter pro Stunde und enthielt maximal 3 Vol.-% Xenon, 3 Vol.-% Krypton, 3 Vol.-% N_2O und maximal 350 vpm CO_2 . Edelgase, N_2O und CO_2 (Umgebungsluft) wurden erst eingespeist, nachdem die Anlage mit synthetischer Luft auf konstante Betriebsbedingungen eingeregelt war. Vor dem Eintritt in den Xenon-Wäscher 1 wurde das Speisegas 31 in einem Schlangenkühler 6 auf -90°C abgekühlt, um ausfrierbare Verunreinigungen zu entfernen. Danach wurde das Speisegas 31 an der Stelle 14 im unteren Teil 15 des Absorbers 11 eingeleitet und im Gegenstrom im gepackten Absorber mit dem nach unten fließenden Absorptionsmittel 4 in Kontakt gebracht. Die nun hauptsächlich mit Xenon, N_2O und CO_2 beladene Flüssigkeit 41 wurde am unteren Ende des Absorbers aus der Kolonne 1 entnommen und über eine Cl_2CF_2 -Leitung 42, die bei dem vorliegenden Versuch als Siphon ausgebildet war und in ihrem aufsteigenden Teil den Wärmeaustauscher 8 und eine Heizvorrichtung 43 enthielt, abgeleitet und an der Stelle 48 des Fraktionators 12 in diesen wieder eingeführt. Die mittlere Temperatur im Absorber betrug $-80^\circ \pm 6^\circ\text{C}$. Durch die Erwärmung des beladenen Cl_2CF_2 im Wärmetauscher 8 und in der Heizvorrichtung 43, sowie durch die Heizleistung der Heizvorrichtung 49 unterhalb der Packung 40 im Fraktionator stieg die mittlere Temperatur im Fraktionator 12 auf $-30^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ an. Die Heizleistung der Vorrichtung 49 wurde so eingestellt, daß eine Nettosiederate von $3 \pm 1\%$ des Umwälzflusses aus dem Cl_2CF_2 verdampfte und die Restmengen Kr, N_2 und O_2 aus dem beladenen Cl_2CF_2 desorbierte und abtrennte. Praktisch das gesamte Krypton, N_2 und O_2 wurde so aus der Absorptionskolonne 1 über die Gasleitung 34 in die Absorptionskolonne 2, den Krypton-Wäscher, überführt. Das nur noch mit Xenon, N_2O und CO_2 beladene Cl_2CF_2 wurde am unteren Ende des Fraktionators 12 ebenfalls mit einem Siphon 16 in den Entgaser 13 gefördert und dort im Gegenstrom mit Cl_2CF_2 -Dampf, der mit Hilfe einer Heizvorrichtung 45 mit einer Nettosiederate von $15 \pm 2\%$ des Umwälzflusses des Cl_2CF_2 erzeugt wurde, innerhalb des gepackten Teiles des Entgasers in Kontakt gebracht. Der Cl_2CF_2 -Dampf strippte Xe, N_2O und CO_2 aus der Flüssigkeit heraus, d. h. die Gase wurden desorbiert, im oberen Teil 17 des Entgasers 13 mit Hilfe einer Kühleinrichtung 44 gekühlt und an der Stelle 18 am Kopf des Entgasers 13 aus dem Xenon-Wäscher 1 abgeführt.

Die Reindarstellung des Xenon kann auf bekannte Weise durch Ausfrieren der Beimengungen an CO_2 und N_2O erfolgen. CO_2 kann auch aus dem Xenon mit Hilfe einer NaOH-Lösung ausgewaschen werden bis zu Konzentrationen weit unter 1 vpm im Xenon (vpm = Anzahl Volumenteile pro Million).

Das am unteren Ende 19 des Entgasers 13 angekommene Cl_2CF_2 wurde über eine Pumpe 47 und die Leitung 46 unter Durchfluß des Wärmetauschers 8 und der Kühlvorrichtung 38 wieder zurück zum oberen Ende 10 des Absorbers im Kreislauf geführt und wiederverwendet.

Um einen bestimmungsgemäßen Betrieb des abmessungsgleichen Krypton-Wäschers 2 bei der eingestellten Absorbtemperatur von -85°C zu erreichen, konnten nur rund 20 bis 25% des vom Xenon, N_2O und CO_2 befreiten Gases aus dem Xenon-Wäscher 1 eingespeist werden. Dies ist jedoch nur auf die geringen Abmessun-

gen der Laborkolonnenanordnung zurückzuführen und nicht verfahrensspezifisch. Die gesamte Gasmenge ließe sich nämlich auf einfache Weise entweder durch entsprechende Erniedrigung der Absorbertemperatur im Krypton-Wäscher 2 oder durch Vergrößerung der Kolonne 2 und damit des Umwälzflusses und der Heizleistungen erreichen. Das Speisegas 32 für den Krypton-Wäscher 2 wurde nach Abkühlen auf $-85 \pm 5^\circ\text{C}$ in der Kühlvorrichtung 7 an der Stelle 24 im unteren Teil 25 des Absorbers 21 eingebracht und im Gegenstrom durch den gepackten Absorber zu dem Absorptionsmittel 5 geführt, wobei Krypton und eine geringe Menge N_2 und O_2 absorbiert wurden. Am Kopf des Absorbers 21 wurde das befreite Abgas 33 (=Reingas) abgeführt und konnte in den Schornstein (in der Figur nicht aufgeführt) geleitet werden. Die beladene Absorptionsflüssigkeit 51 wurde aus dem unteren Teil 25 des Absorbers 21 abgeführt und mit Hilfe einer Leitung 52, die im vorliegenden Falle als Siphon ausgebildet war und in ihrem aufsteigenden Teil mit einem Wärmetauscher 9 und einer Heizeinrichtung 53 versehen war, an der Stelle 58 im Fraktionator 22 in diesen eingeführt. Die Abtrennung der Reste N_2 und O_2 vom Krypton erfolgte durch Cl_2CF_2 -Dampf, der durch die Heizeinrichtung 59 unterhalb der Packung 50 im Fraktionator erzeugt wurde. Die Absorption des Krypton im Cl_2CF_2 blieb erhalten und dieses wurde mit Hilfe eines Siphons 26 aus dem unteren Teil des Fraktionators 22 in den Entgaser 23 transportiert. Bei bestimmungsgemäßem Betrieb ergab sich eine Nettosiederate von $0,9 \pm 0,5\%$ des Umwälzflusses des Cl_2CF_2 im Fraktionator 22. Zur Desorption und Gewinnung des Kryptons wurde mit Hilfe der Heizeinrichtung 55 im unteren Teil des gepackten Entgasers 23 Cl_2CF_2 -Dampf erzeugt mit einer Nettosiederate von $6 \pm 2\%$ des Umwälzflusses. Der Cl_2CF_2 -Dampf strippte das Krypton aus der Flüssigkeit, welches nach Kühlung in der Kühlvorrichtung 24 im oberen Teil 27 des Entgasers 23 an der Stelle 28 im Kopf des Entgasers in praktisch reiner Form austrat.

Die angegebenen Standardabweichungen sind durch die Korrektur der am Wattmeter (in der Figur nicht dargestellt) eingestellten Bruttoheizleistung durch die experimentell nicht mit großer Genauigkeit zugänglichen Wärmeübergängen durch die Isolation bedingt. Unter anderem wurde eine verhältnismäßig lange Zeit zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts in der Isolation benötigt.

Die Betriebsbedingungen und die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Betriebsbedingungen

	Xenonwäscher (1)	Kryptonwäscher (2)
mittlere Temperatur in $^\circ\text{C}$		
Absorber	-80 ± 6	-85 ± 5
Fraktionator	-30 ± 1	-30 ± 1
Entgaser	-30 ± 1	-30 ± 1
99,325 Pa		
Betriebsdruck		
Cl_2CF_2 Umwälzfluß l/h	$4 \pm 0,5$	$4 \pm 0,5$
Speisegasfluß NI/h	120 ± 6	25 ± 3
Speisegaszusammensetzung (Dosierwerte)		
Differenz = Umgebungsluft		
Xe	3 Vol.-%	
Kr	3 Vol.-%	
N_2O	3 Vol.-%	
CO_2	350 vpm	
Siederate % des Umwälzflusses		
Fraktionator	3 ± 1	$0,9 \pm 0,5$
Entgaser	15 ± 2	6 ± 2
Kolonnenkonstruktion		
Durchmesser (Abs. Frak. Entg.)	Innendurchmesser 25 mm	
Länge (Abs. Frak. Entg.)	2450 mm mit Rückverteiler	
Packungen	2 x 2 mm Drahtwendel aus V4A	
Heizen	Ringspalt-Durchlauferhitzer, elektrische Widerstandsheizung im Innern	
Kühler, Wärmetauscher	Produktkühler Typ: Liebig-Kühler sonst Schlangenkühler	
Sifons	Zulaufdifferenz Auslauf/Einlauf 600 mm	
Cl_2CF_2 -Lagertank	mit Kühlvorrichtung (62) versehen.	

Analysenwerte¹⁾

Reingas (Xe-Wäscher) = Rohgas (Kr-Wäscher)

Xe	< 100 vpm	< 100 vpm	5
Kr	~ 3 Vol.-%	< 100 vpm	
N ₂ O	< 100 vpm	< 100 vpm	
CO ₂ ²⁾	< 1 vpm	< 1 vpm	
R-12	~ 7 Vol.-%	~ 5 Vol.-%	10
Produkt ³⁾			
Xe	93 Vol.-%	< 100 vpm	
Kr	< 100 vpm	> 90 Vol.-%	
N ₂ O	—	—	15
CO ₂	—	—	
Cl ₂ CF ₂	~ 7 Vol.-%	~ 4 Vol.-%	

Daraus ergibt sich ein Dekofaktor (DF) von > 300 für Xe im Xenonwäscher und ein Trennfaktor Xenon Kr von rund 10⁴. Der Kr-Wäscher hat für Kr ebenfalls einen DF von > 300. Störungen durch ausfrierende Verunreinigungen wurden während des mehr als 10² h Betriebs nicht beobachtet.

¹⁾ Die Probenahme erfolgte über "Gasmäuse", die gaschromatographische Analyse erlaubte keine N₂/O₂ Trennung. Ein gelegentlicher Luftgehalt der Xe Produkte war auf Leckagen zurückzuführen und wurde bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

²⁾ Bestimmung durch Absorption in alkalischem Wäscher.

³⁾ Produktanalysen wurden beim Versuchsbetrieb nur bei Anwesenheit von Kr und Xe durchgeführt.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60