



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

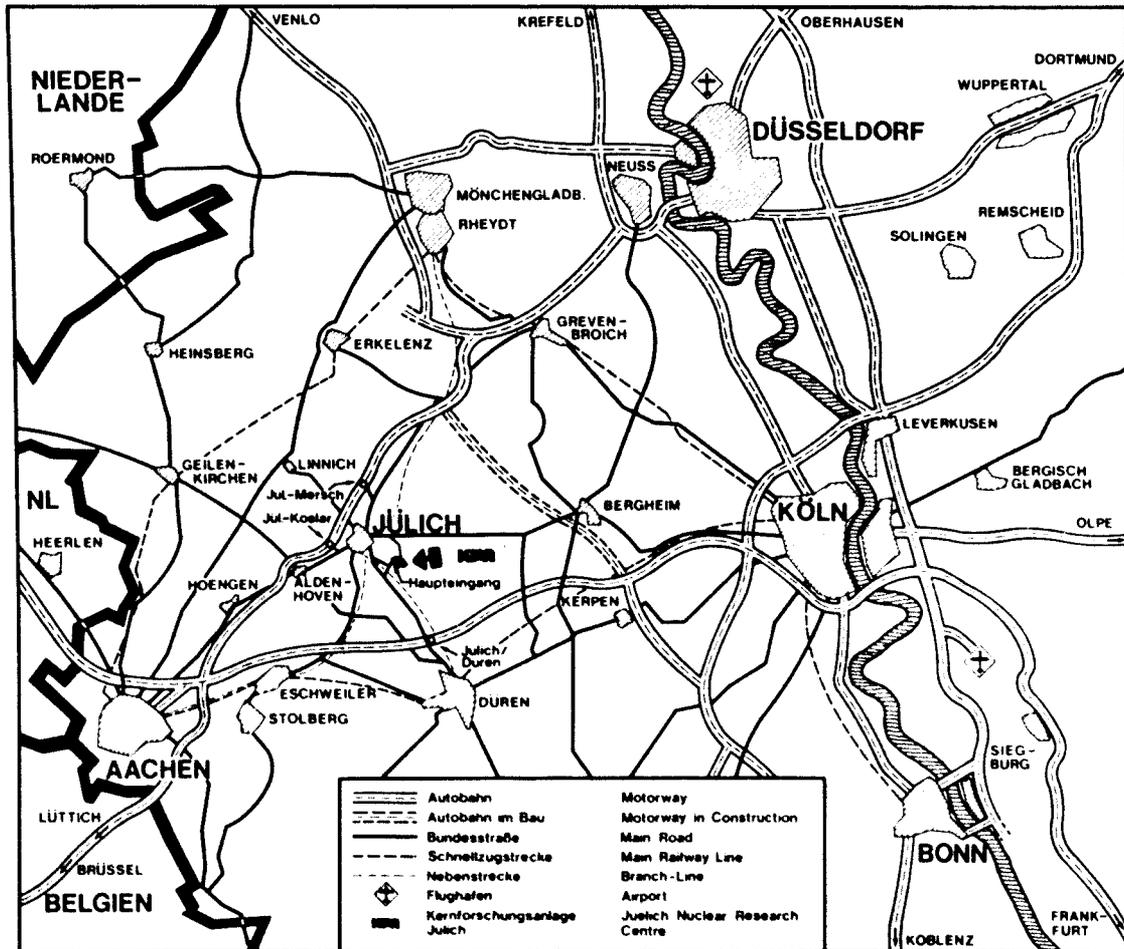
Institut für Chemische Technologie

**Verfahrenskonzept zur Abtrennung
des radioaktiven Kryptons aus dem
Auflöserabgas mittels Adsorption**

von

H. Ringel

Jül - 1733
August 1981
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1733

Institut für Chemische Technologie Jül - 1733

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: (02461) 61-0 · Telex: 833556 kfa d

Verfahrenskonzept zur Abtrennung des radioaktiven Kryptons aus dem Auflöserabgas mittels Adsorption

von

H. Ringel

Abstract

A method for separating radioactive krypton from the off-gas of a dissolver is being described, which is based on the principle of adsorption and desorption on adsorbents. The basis for the development of the process concept are laboratory experiments corroborating the feasibility of the individual process steps. Moreover, the different adsorption processes for krypton separation described in the past are taken into account.

The entire process essentially consists of three stages which are coupled together:

- Retention of NO_x residues from the off-gas on molecular sieve and recycling the NO_x with part of the waste gas into the dissolver
- Deposition of xenon on activated charcoal with simultaneous concentration of krypton in the off-gas
- Deposition of krypton from the remaining off-gas by means of preparative gas chromatography with coupled filling of pure krypton into storage cylinders containing activated charcoal.

Kurzfassung

Es wird ein Verfahren zur Abtrennung des radioaktiven Kryptons aus dem Abgas eines Auflösers beschrieben, das auf dem Prinzip der Ad- und Desorption an Adsorbentien beruht. Grundlage für die Entwicklung des Verfahrenskonzeptes sind einfache Laborexperimente, mit denen die Durchführbarkeit der einzelnen Verfahrensstufen bestätigt wird. Im weiteren werden die verschiedenen, bisher beschriebenen Adsorptionsverfahren für eine Kryptonabtrennung beachtet.

Im wesentlichen besteht das gesamte Verfahren aus drei aneinander gekoppelten Stufen:

- Rückhaltung von NO_x -Resten aus dem Abgas an Molsieb und Rezyklisierung des NO_x mit einem Teil des Abgases in den Auflöser
- Abscheidung des Xenons an Aktivkohle unter gleichzeitiger Anreicherung des Kryptons im Abgas
- Abscheidung des Kryptons aus dem restlichen Abgasstrom mittels präparativer Gaschromatographie mit angekoppelter Abfüllung des reinen Kryptons in Lagerflaschen, die Aktivkohle enthalten

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. REINIGUNG DES AUFLÖSERABGASES VON FLÜCHTIGEN RADIOAKTIVEN SCHADSTOFFEN	1
3. KRYPTON-ABTRENNVERFAHREN VON TECHNISCHER BEDEUTUNG	3
4. KONZEPT FÜR EIN KRYPTON-ABTRENNVERFAHREN AUF DER BASIS DER ADSORPTION	4
4.1 Prinzipieller Aufbau	4
4.2 Verringerung des Abgasstromes für die Kr-Abtrennstufe	4
4.3 Entfernung von NO _x , HTO, ¹⁴ CO ₂	10
4.4 Adsorptive Kr-Anreicherung im Abgas und Abtrennung des Xenons	11
4.4.1 Versuche unter Beladung der Säule bei Raumtemperatur	12
4.4.2 Versuche mit Beladung der Säule unter Kühlung und erhöhtem Druck	15
4.5 Kr-Abtrennung durch präparative Gaschromatographie	17
4.6 Abscheidung des Kryptons aus dem He-Trägerstrom	21
5. ZUSAMMENFASSUNG	27
6. LITERATURVERZEICHNIS	29

1. EINLEITUNG

Eine große Wiederaufarbeitungsanlage von 1400 t/a Aufarbeitungskapazität würde ohne Krypton-Rückhaltung $16 \cdot 10^6$ Ci Kr-85/a emittieren. Unter dem Gesichtspunkt, die Strahlenbelastung der Bevölkerung so gering wie möglich zu halten, empfiehlt die Strahlenschutzkommission (1) eine Abtrennung des Kr-85 aus dem Abgas einer solchen Anlage. Es wird empfohlen, die in der Entwicklung befindlichen Abtrennverfahren auf einen Dekontaminationsfaktor von ≥ 100 auszurichten.

Neben der direkten radioökologischen Auswirkung des freigesetzten Kr-85 ist zu beachten, daß das aus der Luft abgetrennte Krypton ohne eine Kr-85-Rückhaltung zunehmend radioaktiver wird. Die globale Zunahme der Kr-85-Konzentration wurde u. a. von Hilbert (2) berechnet. Danach ist heute bereits durch die kerntechnischen Anlagen die Kr-85-Konzentration in der Luft vom natürlichen Wert von $3,5 \cdot 10^{-6}$ pCi Kr-85/Nm³ Luft auf einen Wert von 100 pCi Kr-85/Nm³ Luft gestiegen. Daraus folgt, daß heute in 1 Nm³ Krypton, das aus der Luft abgeschieden wird, 100 µCi Kr-85 enthalten sind; ohne eine Zurückhaltung des Kryptions bei der Wiederaufarbeitung würde dieser Wert im Jahr 2000 global auf 2500 µCi Kr-85/Nm³ Krypton ansteigen. Im Vergleich dazu: die Freigrenze für Kr-85 ist 100 µCi.

2. REINIGUNG DES AUFLÖSERABGASES VON FLÜCHTIGEN RADIOAKTIVEN SCHADSTOFFEN

Bei der Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente werden diese zunächst in einer Schere zerkleinert, und anschließend wird der Brennstoff aus den Hüllrohrstücken mit heißer Salpetersäure herausgelöst. Schere und Auflöser müssen dabei mit Luft gespült werden, damit möglichst alle flüchtigen radioaktiven Schadstoffe erfaßt und ausgetragen und damit in einer speziellen Abgasreinigungsanlage nahezu vollkommen zurückgehalten werden können. Für einen großen Auflöser von 500 kg/h Urandurchsatz wird mit einer Spülluftmenge von 120 Nm²/h gerechnet.

Zu den flüchtigen radioaktiven Schadstoffen gehören neben dem Kr-85 das I-129, das Tritium (H-3) und das C-14. Im weiteren gelangen mit den Aerosolen, die in Schere und Auflöser entstehen, auch an sich nicht flüchtige Spaltprodukte und Aktiniden (β - und α -Strahler) in das Abgas. Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über diese Schadstoffe, deren typische chemische Bindung sowie der Radioaktivität im ungereinigten Abgas (3).

Nuklid bzw. Substanz	Halbwertszeit [a]	Chemische Spezies im Abgas	Radioaktivität im ungereinigten Abgas pro t aufgelöstem Brennstoff [Ci]
Tritium (H-3 bzw. T)	12,3	HTO (HT)	714
Kohlenstoff (C-14)	$5,7 \cdot 10^3$	CO ₂	0,28
Krypton (Kr-85)	10,8	Kr	$1,07 \cdot 10^4$
Jod (I-129)	$1,7 \cdot 10^7$	I ₂ (RI)	$3,93 \cdot 10^{-2}$
α -Strahler		Aerosole	~ 0,14
β -Strahler		Aerosole	~ 20

Tab. 1: Zusammenstellung der flüchtigen radioaktiven Schadstoffe im ungereinigten Auflöserabgas

In einer Abgasreinigungsanlage müssen diese Schadstoffe bis auf einen unbedenklichen Rest aus der Spülluft entfernt werden, bevor die Luft über den Kamin abgehen kann. Die Abtrennung des Kryptons ist in einen solchen Gesamt-Reinigungsprozeß einzugliedern. Nach dem heutigen Stand der Gesamt-Auflöserabgasreinigung (3) werden die einzelnen Prozeßschritte so hintereinander angeordnet, daß als erstes die chemisch reaktivsten und die radiotoxischsten Schadstoffe abgetrennt werden, wobei auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Schadstoffe zu beachten sind. Damit kommt man in etwa auf die folgende Reihenfolge der Abgasreinigungs-Schritte:

1. NO_x -Wäsche in einer Waschkolonnen; damit können etwa 25 % der benötigten Lösesäure zurückgewonnen und bis zu 99 % der Aerosole zurückgehalten werden,
2. Aerosolfilter zur weiteren Abscheidung der stark toxischen α -Strahler,
3. Jodfilter zur Entfernung des giftigsten der noch verbliebenen Schadstoffe,
4. Abtrennung der geringen Mengen C-14 und H-3 (als CO_2 bzw. HTO) und der restlichen Anteile von NO_x ,
5. Abtrennung des Kryptons.

3. KRYPTON-ABTRENNVERFAHREN VON TECHNISCHER BEDEUTUNG

Die Verfahren zur Abtrennung des Kryptons aus dem Abgas, die heute entwickelt werden und die von Bedeutung sind, beruhen auf den folgenden Prinzipien:

- Rektifikation des verflüssigten Abgases bei tiefer Temperatur,
- Absorption in geeigneten Lösungsmitteln wie Freon-12,
- Adsorption an Aktivkohle oder Molsieben.

Am weitesten entwickelt sind die Verfahren der Tieftemperatur-Rektifikation. Seit 1969 wird eine solche Anlage in der Idaho Chemical Processing Plant (4) für die Gewinnung von Kr-85 betrieben. Dieser technologische Vorsprung und der großtechnische Einsatz der Tieftemperaturrektifikations-(TTR)-Verfahren bei der Luftzerlegung und Edelgasgewinnung gaben den Ausschlag zur Auswahl der Tieftemperaturrektifikation für die Abgasreinigung. Entwicklungsarbeiten zu dieser Technologie werden in Japan (5), Fontenay-aux-Roses (6), Mol (7), Karlsruhe (8) und Jülich (9) durchgeführt.

In Oak Ridge wurde die Absorption in Freon im Pilotmaßstab untersucht (10). Die Arbeiten zu diesem Prozeß wurden dort nach 10jähriger Entwicklungszeit zu einem vorläufigen Abschluß gebracht. In Savanna River soll eine Anlage unter Anwendung dieses Trennprinzips gebaut werden. In Karlsruhe wurden Laboruntersuchungen aufgenommen, mit dem Ziel, das Abgas nach diesem Prinzip ohne Druckerhöhung zu reinigen (11).

Die maßgebenden Vorteile bei dem Verfahren der TTR sind der hohe Durchsatz pro Anlage und die sehr hohe Anreicherung bzw. Reinheit der Endprodukte die erreicht werden können. Bei der Kr-Abtrennung sind beide Vorteile aber von untergeordneter Bedeutung. Eine Auflöser-Abgasmenge von etwa $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$ für eine 1400 jato Wiederaufarbeitungsanlage ist verschwindend gering gegenüber dem Durchsatz einer Luftzerlegungsanlage. Wobei zu erwarten ist, daß die Abgasmenge mit fortschreitender Auflöser-technologie weiter verringert werden kann. Der zweite Vorteil, ein hoher DF von 10^3 und mehr für die Rektifikationskolonne allein ist nicht ausschlaggebend, da ein Anlagen-DF von etwa 20 für die gesamte Wiederaufarbeitungsanlage angestrebt wird und realistisch ist.

Den Vorteilen stehen einige Nachteile gegenüber. Bezogen auf den geringen Durchsatz ist die TTR ein aufwendiges Verfahren. Der Hauptteil der Anlage muß in einem Hochvakuum-Isolierbehälter untergebracht und mit flüssig-Stickstoff gekühlt werden. Bezüglich der Betriebssicherheit ist zu bedenken, daß grundsätzlich einige Liter verflüssigtes Krypton mit 7 vol % Kr-85 in der Anlage gehandhabt werden müssen. Dieses verflüssigte Gas steht mindestens unter einem Druck von 5 bar und muß ständig tief gekühlt werden. Für den Störfall müssen deshalb große Auffangbehälter bereitgestellt werden. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Bildung von Ozon und dessen mögliche Anreicherung in der Anlage unter den Bedingungen der TTR. Aus diesem Grunde wird der Sauerstoff vor der TTR durch kontrollierte Umsetzung mit Wasserstoff zu Wasser aus dem Abgas entfernt. Neben einem hohen H_2 -Verbrauch ist bei diesem Verfahrensschritt zusätzlich das Gefährdungspotential einer Knallgas-Explosion gegeben. Im weiteren kann in Anlagen, die mit LN_2 gekühlt werden, Luft und

damit O_2 im flüssigen Stickstoff selbst oder an entsprechend kalten Anlagenkomponenten kondensieren. Dieser Sauerstoff kann dann ebenfalls durch die γ -Strahlung des Kr-85 zum Teil zu Ozon umgesetzt werden; daraus resultierende Unfälle werden z. B. von W.B. Cottrell (12) beschrieben. Ohne Zweifel können die genannten Sicherheitsprobleme bei der TTR bewältigt werden, was jedoch den technischen Aufwand beeinflusst.

Um diese Risiken und Kosten zu umgehen erscheint es sinnvoll, grundsätzlich andere Abtrennverfahren näher zu untersuchen bzw. zu entwickeln. Aus der Reihe der Möglichkeiten, das Kr-85 mit physikalischen Trennverfahren aus dem Abgas abzutrennen, hat neben der TTR und der Absorption in Lösungsmitteln noch die Adsorption an oberflächenaktiven Feststoffen technische Bedeutung. Großtechnisch wird dieses Prinzip für die Verzögerung der Freigabe von Edelgasen aus einem Kernreaktor eingesetzt; für die Reinigung des Auflöserabgases wurden bis heute nur Laboruntersuchungen durchgeführt.

Eine Laborentwicklung zur adsorptiven Trennung wurde 1978 von D.T. Pence u. a. (13) vorgestellt. Dabei werden aus dem Abgas in aufeinanderfolgenden Stufen die verschiedenen Bestandteile in der Reihenfolge: H_2O , CO_2 , Xe, O_2 , Kr aus dem Trägergasstrom N_2 durch Adsorption abgetrennt. Die einzelnen Abtrennprozesse werden jeweils einstufig in einer Adsorptionssäule durchgeführt, wobei die Säulen jeweils mit "specially developed adsorbent" gefüllt sind. Eine einstufige adsorptive Trennung von z. B. Kr und N_2 ist allerdings erstaunlich. Nach einem weiteren Bericht über diese Arbeit (14) wird dementsprechend die Kryptonabtrennung quasi dreistufig durchgeführt, wobei in einer Verfahrensstufe das Krypton ausgefroren wird.

Über eine andere Laborarbeit zur adsorptiven Edelgasabtrennung wird von der Bergbauforschung Essen berichtet (15); diese Arbeit wurde vor allem unter dem Gesichtspunkt der Xe-Vorabtrennung durchgeführt. Die Arbeit kommt zu dem Ergebnis, daß für einen Abgasdurchsatz von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ etwa 8 t Aktivkohle erforderlich sind, um das Xe abzutrennen und das Kr unter Umständen auf über die 25fache Konzentration anzureichern.

Neben den genannten Verfahrensprinzipien - Rektifikation des verflüssigten Abgases, Absorption und Adsorption - könnte höchstens noch die Diffusion durch semipermeable Membranen an Bedeutung gewinnen. Die Auslegung einer entsprechenden Trennkaskade wird z. B. in (16) beschrieben.

4. KONZEPT FÜR EIN KRYPTON-ABTRENNVERFAHREN AUF DER BASIS DER ADSORPTION

4.1 Prinzipieller Aufbau

Um die Nachteile und Schwachstellen der Tieftemperatur-Rektifikation zu umgehen, wurde ein adsorptives Kr-Abtrennverfahren entworfen, das auf den folgenden Prinzipien beruht:

1. Verringerung des Abgasstromes, so daß die Voraussetzung für den wirtschaftlichen Einsatz eines Adsorptionsverfahrens gegeben ist,
2. Voranreicherung des Kryptons im Abgasstrom in Adsorptionsbetten, um eine weitere Verringerung des mit Kr-85 kontaminierten Abluftstroms zu erreichen; dies unter weitgehender Abtrennung von NO_x und Xe,
3. vollkommene Abtrennung des Kryptons aus dem verbleibenden Abgas mittels präparativer Gaschromatographie.

4.2 Verringerung des Abgasstromes für die Kr-Abtrennstufe

Ein Adsorptionsverfahren zur Abtrennung von Krypton aus einem Luftstrom muß grundsätzlich davon ausgehen, daß das Krypton ähnlich stark adsorbiert wird wie der Stickstoff. Dadurch ist für eine bestimmte Trennleistung für die Abtrennung von Krypton aus einem Stickstoffstrom ein relativ großes Adsorptionsmittel-

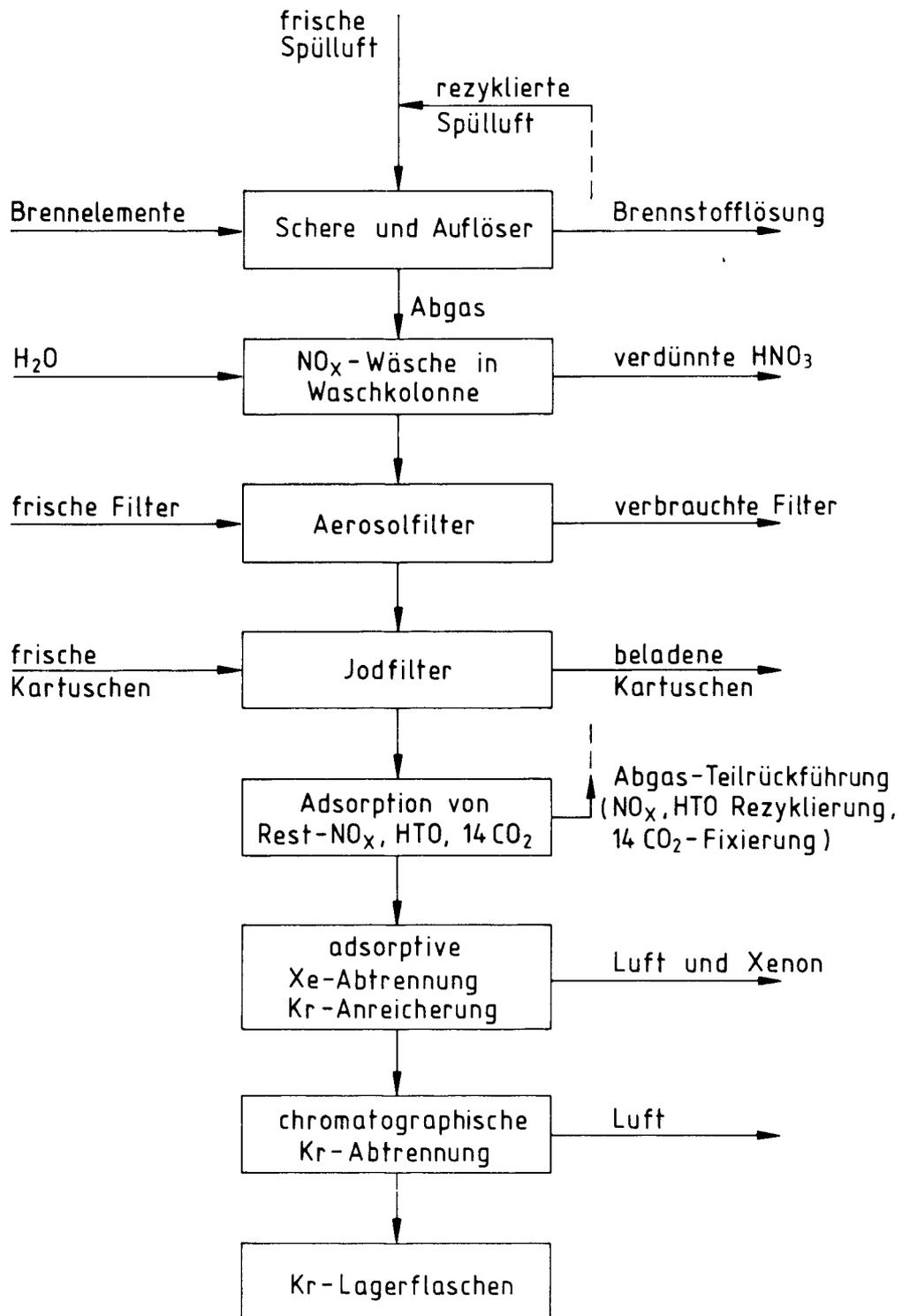


Abb. 1: Blockfließbild einer Auflöserabgasreinigung mit adsorptiver Kr-Abtrennung

volumen und ein Vielstufen-Trennprozeß erforderlich. Es ist daher bedeutungsvoll, den gesamten Abgasstrom, der in die Kr-Abtrennanlage gelangt, so gering wie irgend möglich zu halten.

Zwei Wege erscheinen sinnvoll, um dieses Ziel zu erreichen. Zum einen kann der gesamte Spülgasstrom für Schere und Auflöser durch konstruktive und verfahrenstechnische Maßnahmen gering gehalten werden. Dabei muß vor allem dafür Sorge getragen werden, daß trotzdem das schwerflüchtige Jod aus der Brennstofflösung und dem Auflöser ausgetragen wird. Dieser Weg wird von E. Henrich u. a. (11, 17) eingehender untersucht.

Zum anderen kann der Abgasstrom, der durch die Kr-Abtrennanlage geführt wird, durch teilweise Rezyklierung des Abgases zum Auflöser vermindert werden. Dies soll dadurch erreicht werden, daß der Auflöser zwar mit einem unverminderten Gasstrom gespült wird, nach dem Jodfilter aber ein Teil des Abgasstromes in den Auflöser zurückgeleitet wird und nur der andere Teil in die Edelgasabtrennanlage gelangt. Dadurch bleiben die Anlagenkomponenten der Gesamt-Abgasstrecke wie Auflöser, NO_x -Wäscher, Aerosolfilter bis einschließlich Jodfilter, unverändert; die Edelgaskonzentration im Abgas wird sich jedoch in Abhängigkeit von der rezyklierenden Abgasmenge erhöhen. Ein Verfahrensfließbild für diese Abgasstrecke mit Kennzeichnung der wichtigsten Abgasströme ist in der Abb. 2 dargestellt. Der mittlere Kryptonanteil (X_{Kr}) im Abgas berechnet sich aus dem pro Zeiteinheit aus dem Brennstoff freigesetzten Kryptonvolumen (\dot{V}_{Kr}) und dem die Rezyklierungs-Schleife verlassenden Abgasstrom (\dot{V}_{ab}) zu

$$X_{\text{Kr}} = \frac{\dot{V}_{\text{Kr}}}{\dot{V}_{\text{ab}}}$$

Mit $\dot{V}_{\text{ab}} = \dot{V}_{\text{Spül}} - \dot{V}_{\text{Rezy}}$ folgt daraus für die Zunahme des Kr-Gehalts im Abgas bei zunehmender Rezyklierung:

$$X_{\text{Kr}} = \frac{\dot{V}_{\text{Kr}}}{\dot{V}_{\text{Spül}} - \dot{V}_{\text{Rezy}}}$$

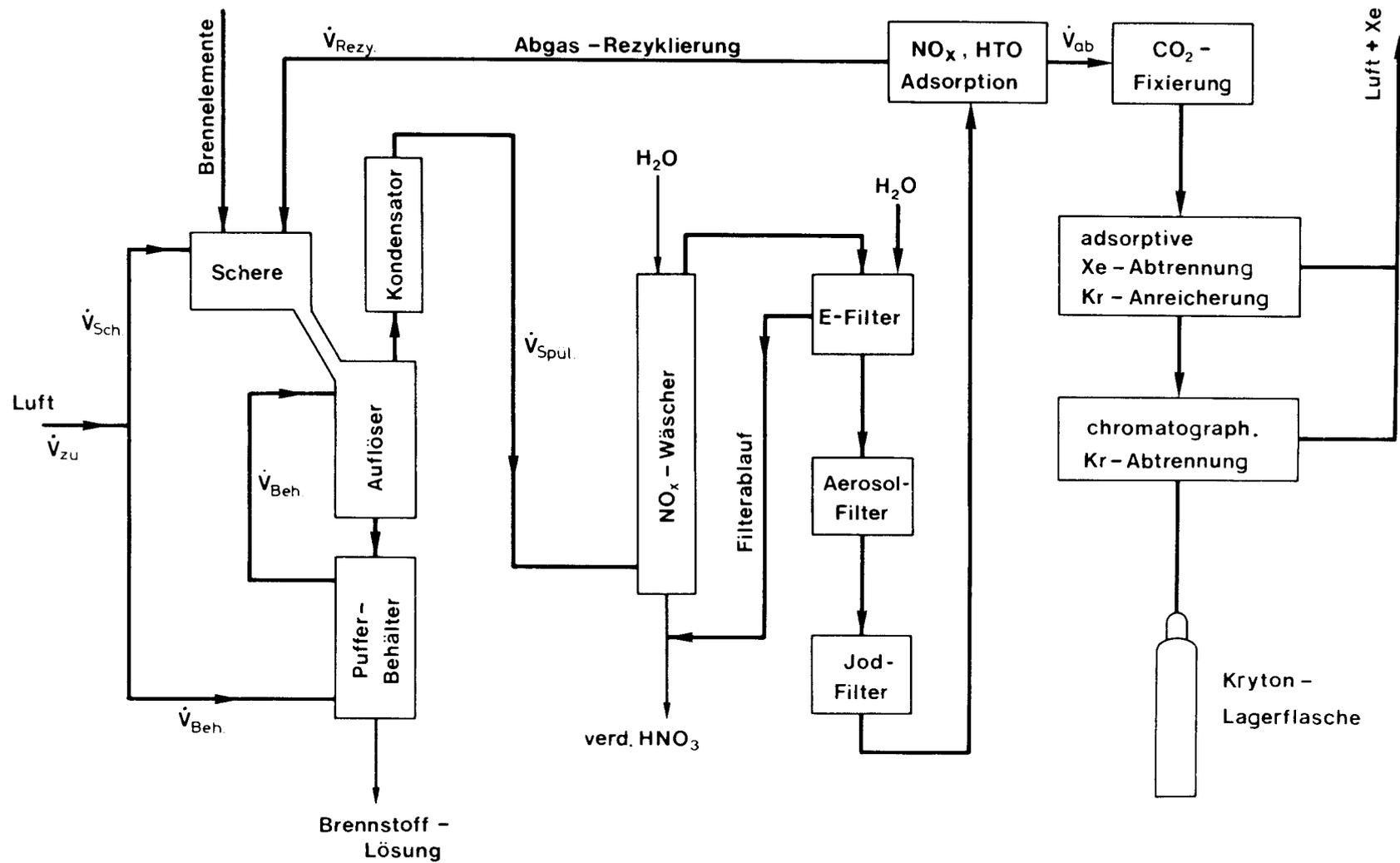


Abb. 2: Verfahrensfließbild für eine Auflöserabgasreinigung mit adsorptiver Kr-Rückhaltung

Würde z. B. die Hälfte des Auflöser-Spülgases rezykliert werden (d. h. $\dot{V}_{\text{Rezy}} = \dot{V}_{\text{ab}} = \frac{1}{2} \dot{V}_{\text{Spül}}$) so würde der Kryptonanteil im Abgas von z. B. 0,05 vol % auf 0,1 vol % ansteigen.

Die Rezyklierung und damit die Kr-Zunahme in der Schleife hat drei negative Auswirkungen:

1. Erhöhung des Kr-85 Pegels im gesamten Kreislauf; dies dürfte aber gegenüber der Gesamt- Radioaktivität von geringer Auswirkung sein.
2. Erhöhter Kr-85 Abgang aus dem Auflöser mit der Brennstofflösung. Die Löslichkeit von Krypton in Wasser bei 70°C beträgt 0,3 Nl Kr/1 H₂O·bar; d. h. bei einer Kr-Konzentration von 0,1 % sind bei Normaldruck etwa 0,3 ml Kr in einem Liter H₂O gelöst. Die Zunahme des Kr-Gehaltes in der Brennstofflösung kann jedoch durch Belüften der Lösung in einem dem Auflöser nachgeschalteten Behälter zumindest ausgeglichen werden.
3. Im weiteren muß evtl. die verringerte Sauerstoffzufuhr in die Abgasstrecke durch Sauerstoffzugabe in die NO_x-Waschkolonne ausgeglichen werden.

4.3 Entfernung von NO_x, HTO, ¹⁴CO₂

Das Abgas in der Rezyklierungsschleife hat etwa die folgende Zusammensetzung:

80	vol %	N ₂
18	vol %	O ₂
0,9	vol %	Ar
0,5	vol %	NO _x
1,0	vol %	Xe
0,1	vol %	Kr
Spuren von H ₂ O, CO ₂ u. a.		

Für den Fall, daß die Trennung mittels Aktivkohle-Betten erfolgt, (Aktivkohle hat ungefähr die doppelte Adsorptionskapazität wie Molsieb) müssen zunächst die restlichen nitrosen Gase entfernt werden. Ein Weg dazu ist die Adsorption des NO_x an Molsieb.

Messungen zur dynamischen Adsorption von NO_2 an ZEOLON 900 (Norton GmbH), eine Molsiebart mit 8-9 Å Porengröße und einem hohen SiO_2 -Anteil, die nach Untersuchung von L.C. Lewis (18) säurefest ist, ergaben eine hohe NO_2 -Adsorptionskapazität von über 20 ml NO_2 /ml Molsieb.

Im vorliegenden Fall soll bei der Regeneration der mit NO_x beladenen Molsiebsäule das desorbierte NO_x in den Auflöser rezykliert werden, wobei gleichzeitig ein bedeutender Anteil des Abgases in den Auflöser zurückfließt.

Neben dem NO_x sind geringe Anteile HTO und $^{14}\text{CO}_2$ im Abgas enthalten. Diese Schadstoffe können entweder zusammen mit dem NO_x in der Molsiebsäule oder in zusätzlichen speziellen Sorptionsäulen mit unterschiedlichem Temperaturprogramm ad- und desorbiert werden. Bei der Säulenregenerierung gelangen diese Schadstoffe mit dem Regenerationsgas zurück in den Auflöser. Für das HTO ist dies ein erwünschter Vorgang, da das gesamte Tritium möglichst vollkommen an einer Stelle, hier zunächst in der Brennstofflösung, gesammelt werden soll. Dagegen ist eine Anreicherung des $^{14}\text{CO}_2$ im Abgas zu vermeiden. Dies kann evtl. mit einem Verfahren nach G.L. Haag (19), bei dem das $^{14}\text{CO}_2$ selektiv an $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in einem Wirbelbett fixiert wird, erreicht werden.

Ein anderer Weg zur NO_x -Entfernung wird von Henrich u. a. (11) beschrieben: Durch eine Wäsche in hyperazeotroper HNO_3 bei -50°C wird das gesamte NO_x bis zu < 1 vpm entfernt.

Eine weitere Möglichkeit ist die selektive Umsetzung von NO_x mit NH_3 an Molekularsieb-Katalysatoren (20).

4.4 Adsorptive Kr-Anreicherung im Abgas und Abtrennung des Xenons

Nach der Entfernung von NO_x , HTO und CO_2 könnte die Abtrennung des Xenons und eine Anreicherung des Kryptons im Abgas in einer Aktivkohle-Säule entsprechend den Untersuchungen der Bergbau-forschung (15) erfolgen. Danach wird in einer Stufe eine

≥ 25fache Kr-Anreicherung durch eine Adsorption und eine spezielle Desorption erreicht. Die Edelgase Xe und Kr werden aus dem N₂-Trägergas bei Normaldruck und Raumtemperatur adsorbiert und danach zusammen mit restlichem N₂ durch Verdrängen mit H₂O und unter Abpumpen bei 30 Torr von der Säule nacheinander desorbiert. Nachteilig bei diesem Vorgehen ist die Feuchte im desorbierten Gas.

Um diesen Nachteil zu umgehen, kann die Desorption durch Abpumpen und Aufheizen der Säule erfolgen. Zur Orientierung wurden hierzu Laborversuche durchgeführt.

Die Abb. 3 zeigt den Aufbau für diese Versuche. In einem Gaschromatographie-Ofen war eine mit Aktivkohle gefüllte Edelstahlsäule von 3 m Länge und einem Innendurchmesser von 4 mm eingebaut. Über einen 3-Wegehahn konnte die Säule entweder mit einem Gasgemisch oder mit reinem N₂ beschickt werden. Der Ausgang der Säule war wahlweise mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor oder mit einer Membran-Vakuumpumpe verbunden.

4.4.1 Versuche unter Beladung der Säule bei Raumtemperatur

Im Hinblick darauf eine Kühlung der Säule zu vermeiden, wurden zunächst Versuche durchgeführt, bei denen die Säule bei Raumtemperatur beladen und dann bei Temperaturen über 100°C entladen wurde. Das Verhalten der Säule bei der Beladung wurde in einem Vorversuch ermittelt. Dazu wurde die Säule zunächst nur mit reinem N₂ gespült, bis das WLD-Signal stabil war. Dann wurde mit dem 3-Wegehahn der Säuleneingang von N₂ auf die Gas Mischung, die aus N₂ mit 2 vol % Xe und 0,2 vol % Kr bestand, umgeschaltet. Die Abb. 4 zeigt den Signalverlauf des WLD's nach der Umschaltung bei einem Gasfluß von 367 ml/min und einer Säulentemperatur von 26°C. Nach 3 min bricht zunächst das Krypton und nach 13,5 min das Xenon durch die Säule.

In einer Versuchsreihe wurden nun die günstigsten Desorptionsbedingungen ermittelt, unter denen eine möglichst hohe Kr-Konzentration im Desorptionsgas erreicht wird, aber dies bei vollkommener Trennung von Xe und Kr. Dazu wurde die Säule wiederholt unter den gleichen Bedingungen wie beschrieben jeweils 3 bis

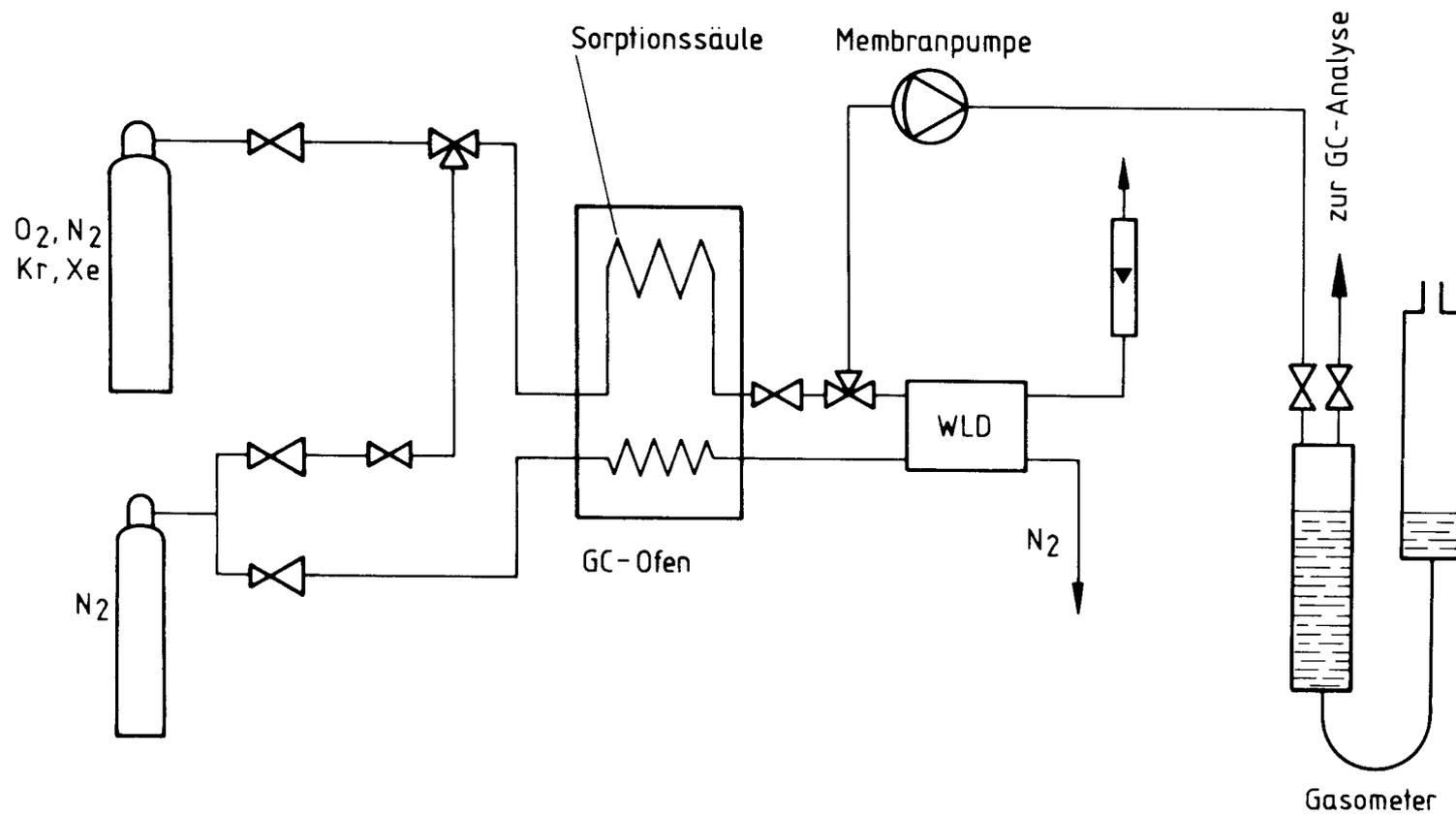


Abb. 3: Versuchsaufbau für die adsorptive Kr-Anreicherung und Xe-Abtrennung

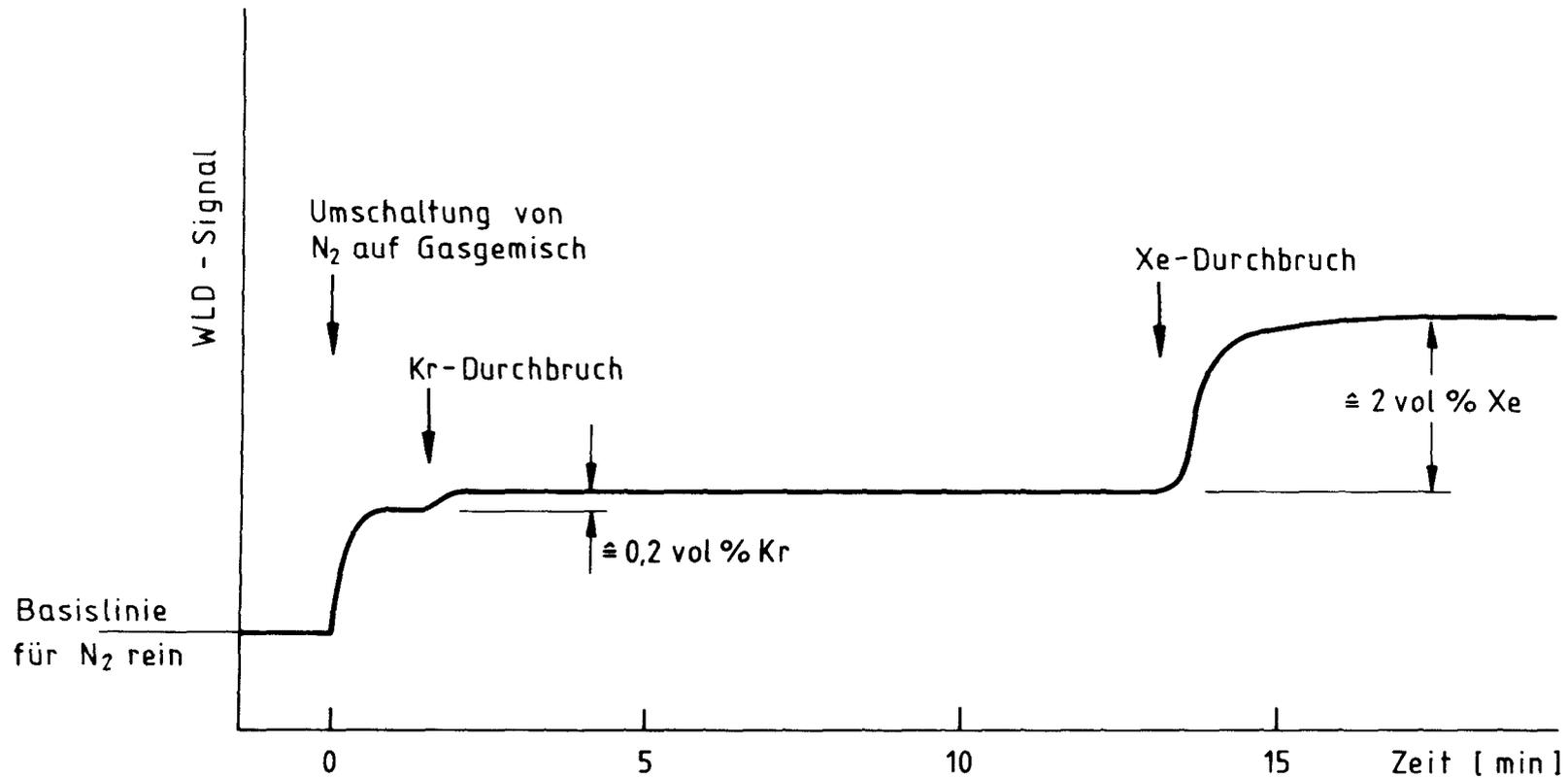


Abb. 4: WLD-Diagramm für den Durchbruch von Kr und Xe durch eine mit Aktivkohle gefüllte Säule (3 m lang, 4 mm Ø, Temperatur 27°C, Durchfluß: 367 ml/min, Gasgemisch: N₂ mit 0,2 vol % Kr und 2 vol % Xe)

4 min beladen und anschließend unter Variation von Säulentemperatur und Spülgasmenge entladen. Als günstige Desorptionstemperatur ergab sich 125°C . Für einen bestimmten Versuch bei dieser Temperatur zeigt das Diagramm der Abb. 5 den Verlauf der Edelgaskonzentration im abgepumpten Gas in Abhängigkeit von der abgepumpten Gasmenge. In diesem Versuch wurde die Säule ohne Zugabe von N_2 -Spülgas bis auf etwa 10 Torr abgepumpt, wobei etwa 500 ml Gasgemisch mit 0,55 vol % Kr und $< 0,01$ vol % Xe im Gasometer aufgefangen wurden. Danach wurde unter weiterem Abpumpen die Säule mit N_2 in Chargen von etwa 100 ml gespült. Nach einer abgepumpten Gasmenge von insgesamt 600 ml war das Effluent Kr-frei; nach weiterer Spülung tritt dann das Xe aus der Säule heraus. Bei einem Gesamtspülvolumen von etwa 2000 ml ist die Säule regeneriert, d. h. das Effluent ist auch Xe-frei.

4.4.2 Versuche mit Beladung der Säule unter Kühlung und erhöhtem Druck

Die Adsorptionskapazität der Säule kann durch Kühlung und Drucksteigerung wesentlich erhöht werden. Bei der Desorption ist dann evtl. eine größere Kr-Anreicherung im Effluent möglich.

In einem Versuch wurde die Säule in das Kühlbad eines Kryostaten eingetaucht und auf -10°C abgekühlt. Zusätzlich wurde durch ein Drosselventil am Säulenausgang ein erhöhter Druck in der Säule eingestellt. Bei einem Säuleneingangsdruck von 3,2 bar und einem Gasdurchsatz von 300 ml/min war der Kr-Durchbruch nach 8,8 min (Xe-Durchbruch bei 64 min). Dies entspricht einer Kr-Beladung der Säule von 5,5 ml Kr (bei 26°C und 1,75 bar Säuleneingangsdruck betrug die entsprechende Kr-Beladung beim Kr-Durchbruch 2,2 ml Kr). Die Entladung der Säule durch Abpumpen und N_2 -Spülung bei einer Säulentemperatur von 125°C ergab zwar maximale Kr-Anteile von bis zu 3 vol % im Effluent; der mittlere Anteil konnte aber nicht gesteigert werden.

Hiernach ist nach diesem Prinzip in einem einstufigen Prozeß nur eine Kr-Anreicherung im Abgas um einen Faktor von 2 bis 3 möglich. Dies ist bedeutend weniger als die Anreicherung, die mit anderen Adsorptionsverfahren, welche z. B. in den Arbeiten (14)

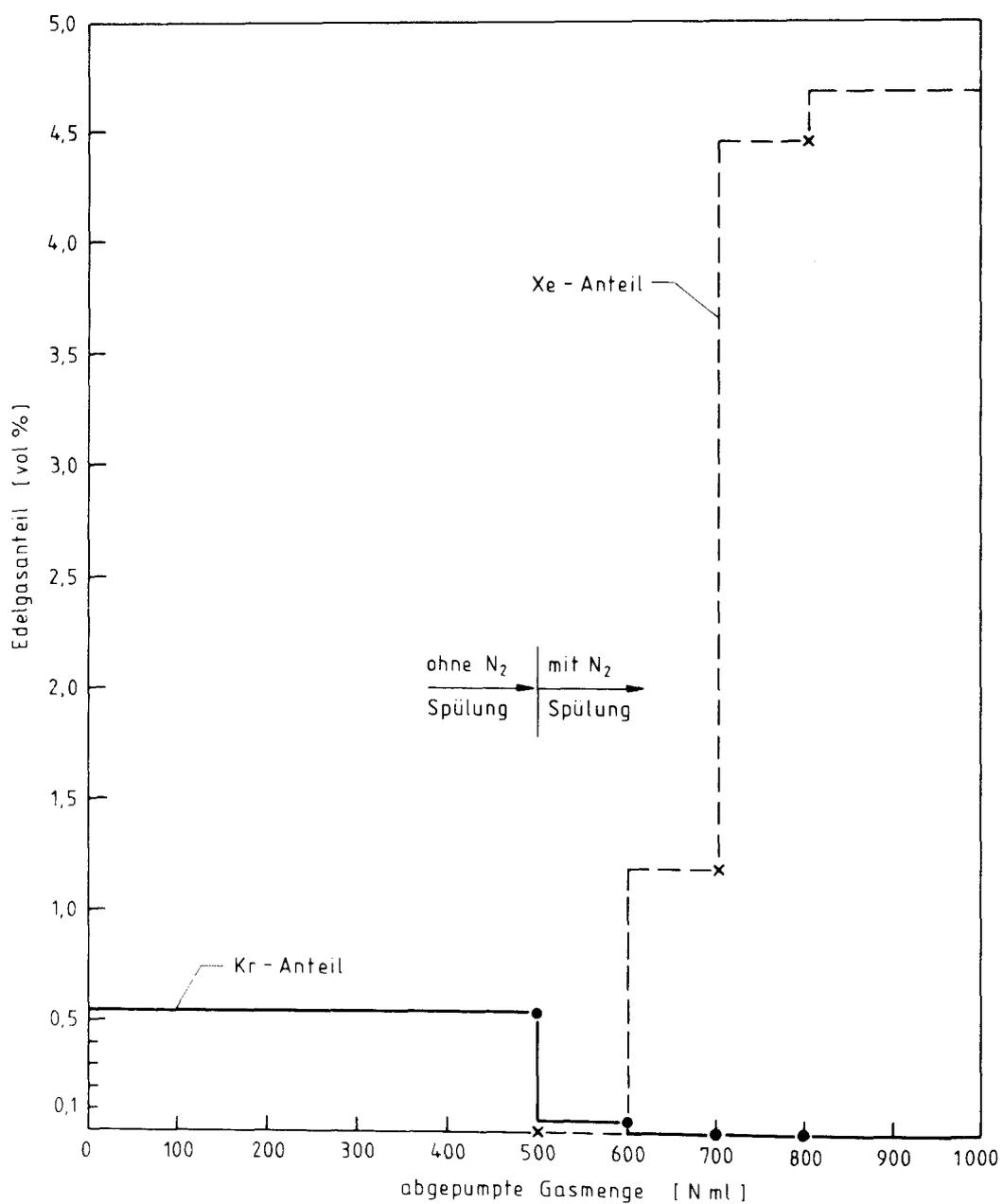


Abb. 5: Verlauf des Edelgasanteils im Effluent der Sorptions-
säule in Abhängigkeit von der abgepumpte Gasmenge
(Säulentemperatur 125°C)

und (15) beschrieben werden, erreicht wird.

4.5 Kr-Abtrennung durch präparative Gaschromatographie

Es wird davon ausgegangen, daß nach der Xe-Abtrennung und der Kr-Anreicherung das Abgas etwa die folgende Zusammensetzung hat:

2 vol % Kr,
0,1 vol % Xe (ungefähr, je nach Vorbehandlung),
8 vol % O₂,
~90 vol % N₂.

Der gesamte Auflöser-Abgasstrom ist somit auf etwa den 40igsten Teil reduziert worden; von z. B. 100 Nm³/h auf 2,5 Nm³/h. Die Auftrennung dieses restlichen Stroms, der die gesamte Kr-Menge enthält, soll nach dem Prinzip der Verteilungs-Chromatographie erfolgen: Eine Gasprobe wird mittels eines Trägergases durch die Kolonne gespült, wodurch eine Vielfachstufen-Trennwirkung erzielt wird, die für das vorliegende Trennproblem notwendig erscheint. Ein solches Verfahren ist aufwendig bezüglich Trägergas und Sorptionsmaterial.

Orientierungsversuche erfolgten wiederum mit einem Gaschromatographen; den Versuchsaufbau dazu zeigt die Abb. 6. Die Versuche wurden mit einer Aktivkohle-Säule und den folgenden Versuchsparametern durchgeführt:

Säule: Edelstahlrohr mit AK-Füllung (6 mm Außen Ø,
4 mm Innen Ø, 6 m lang),
Säulentemperatur: 95°C,
Zusammensetzung des eingegebenen Gasgemisches:
80 vol % N₂, 5 vol % O₂,
10 vol % Kr, 5 vol % Xe,
Eingabevolumen: 100 Nml,
He-Trägerstrom: 20 Nml/min.

Versuchsergebnis:

Die Abb. 7 zeigt das Chromatogramm für den Laborversuch. Die Zeit für einen Trennzyklus (von Gaseingabe bis Kr-Peak-Ende) war 24 min. Hiermit berechnet sich der mittlere Gasdurchsatz zu

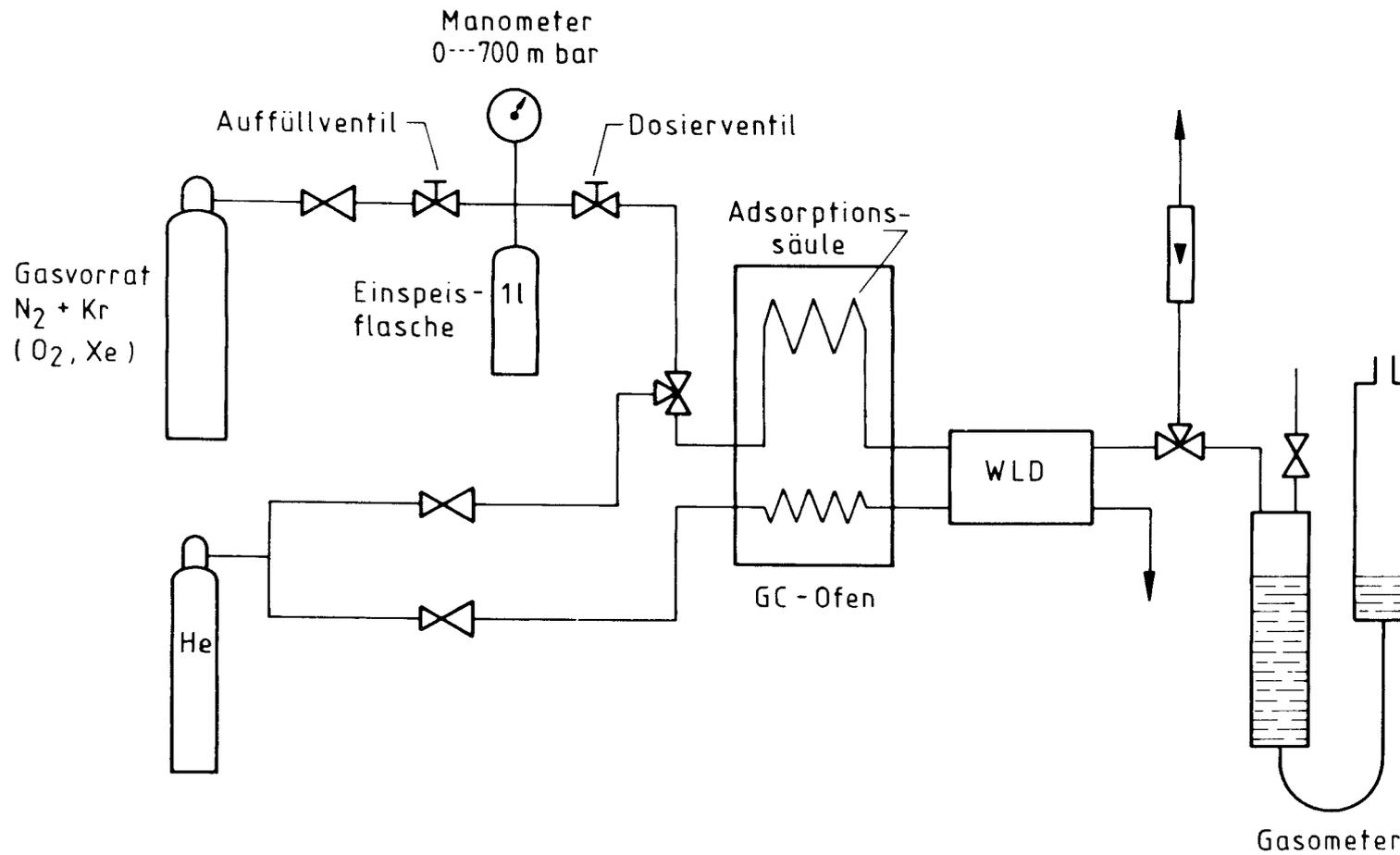


Abb. 6: Versuchsaufbau für die Kr-, N₂-Trennung mittels präparativer Verteilungs-Chromatographie

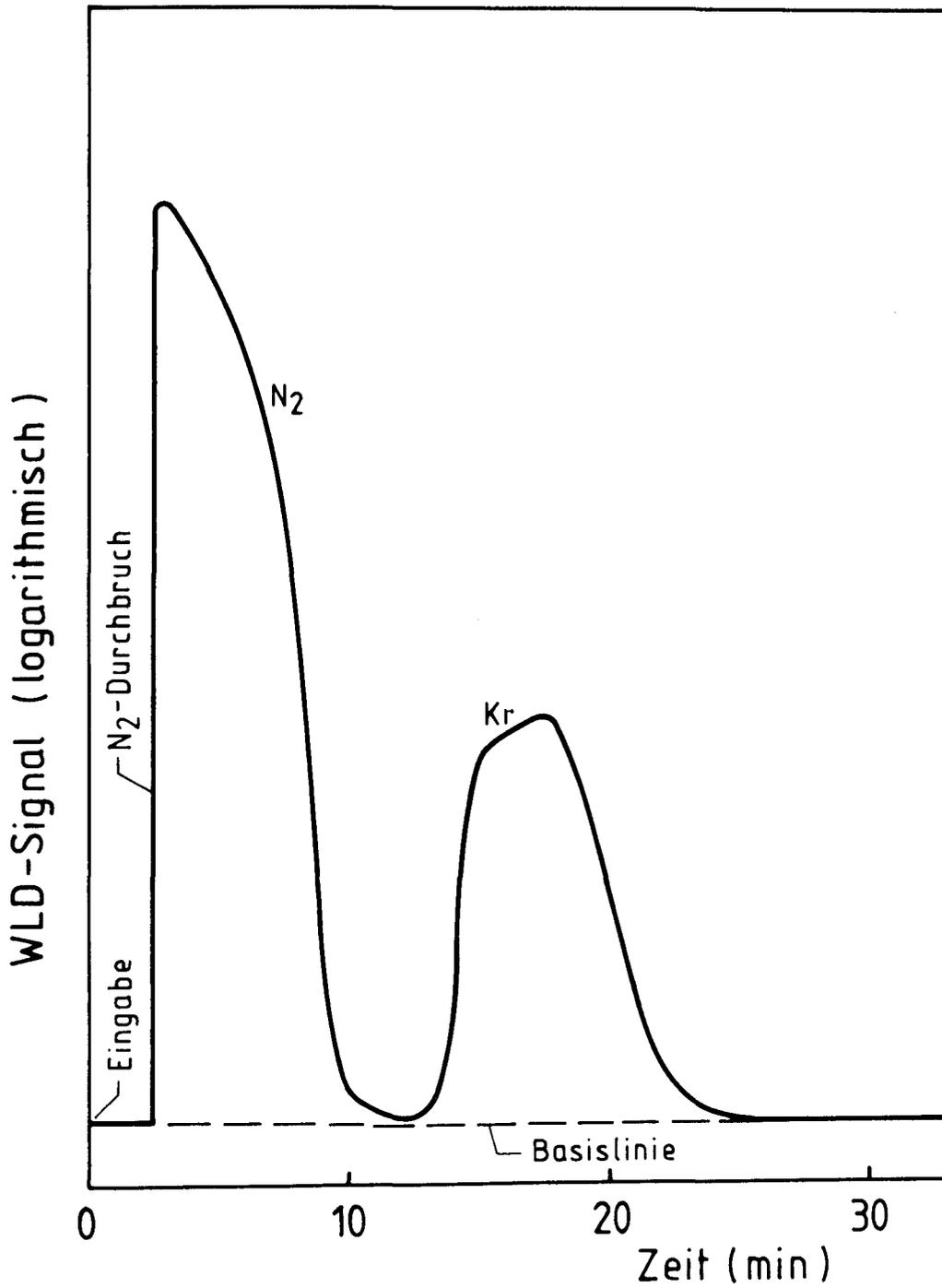


Abb. 7: WLD-Chromatogramm für die Trennung einer Gasmenge von 100 Nml mit einem He-Trägerstrom von 20 Nml/min in einer Säule mit Aktivkohlefüllung ($d_i = 4$ mm; $l = 6$ m)

$\dot{V}_{\text{Gas}} = 100 \text{ ml}/24 \text{ min} = 4,2 \text{ ml}/\text{min}$ und das Verhältnis von Trägergas- zu Abgasdurchsatz zu $\dot{V}_{\text{He}}/\dot{V}_{\text{Gas}} = 20/4,2 = 4,8$. Die Xe-Komponente wurde bei diesem Versuch nicht erfaßt. Der Druckverlust in der Säule war $\approx 0,2 \text{ bar}$.

Unter diesen Bedingungen muß demnach für die Trennung des aufkonzentrierten Abgases von $2,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (Kr-Anteil $\approx 2,5 \text{ vol } \%$) etwa ein He-Strom von $12 \text{ Nm}^3/\text{h}$ durchgesetzt und danach gereinigt werden. Die 6 m lange Säule müßte einen wirksamen Querschnitt von 786 cm^2 und damit einen Durchmesser von 31,6 cm haben. Bei dieser Abschätzung der Kolonnengröße für eine chromatographische Trennung wurden noch wesentliche Gesichtspunkte außer Acht gelassen. Dazu gehören:

1. Verringerung der Trennschärfe bei einer Vergrößerung des Kolonnendurchmessers:

Dieser Trennschärfe-Einbuße kann dadurch begegnet werden, daß eine große Kolonne durch eine Bündelung von vielen kleinen Säulen aufgebaut wird. Die Länge der einzelnen Säulen muß evtl. in geringem Maße variiert werden, damit alle die gleiche Trennleistung aufweisen. Eine Drossel an jeder Einzelsäule muß dann für einen untereinander gleichen Strömungswiderstand sorgen. Zusätzlich wird eine solche Säulengestaltung, d. h. die Aufteilung des Gesamt-Säulenquerschnittes auf viele dünne Säulen, für eine gute Thermostatisierung gefordert.

2. Einfluß der Säulenfüllung auf die Selektivität der Trennung Kr-N₂:

Adsorbentien höherer Selektivität als das verwendete Adsorbens wurden entwickelt bzw. aus- gesucht und zwar für organische (21) und anorganische (22) Materialien.

3. Festlegung der Trennschärfe:

Bei dem beschriebenen Laborversuch war der WLD des Gaschromatographen auf eine Stufe mittlerer

Empfindlichkeit eingestellt, die Abweichung des Graphs in der Abb. 7 von der Basislinie im Bereich zwischen dem (N_2+O_2) -Peak und dem Kr-Peak entspricht einer Verunreinigung des Heliums mit (N_2+O_2+Kr) von etwa 50 ppm. Wird eine etwas höhere Verunreinigung des He-Stroms im Bereich zwischen den Peaks zugelassen, d. h. eine entsprechende Verunreinigung des Kryptons mit N_2 , so kann z. B. durch Erhöhung der Säulentemperatur bei sonst konstanten Bedingungen der Gasdurchsatz gesteigert werden, z. B. auf $\dot{V}_{He}/\dot{V}_{Gas} = 3$.

4. Wahl der Betriebsparameter der Kolonne:

Erste Laborversuche haben gezeigt, daß die Betriebsparameter der Kolonne wie Temperatur und Trägergasstrom relativ frei gewählt werden können, d. h. es besteht ein breites Optimum für die Einstellung. Z. B. bewirkt eine Temperaturerhöhung zwar eine kürzere Zykluszeit, aber eine verminderte Trennschärfe; dies kann durch eine Verringerung des He-Stroms ausgeglichen werden. Dies bedingt aber einen verringerten Gasdurchsatz, wodurch die verkürzte Zykluszeit kompensiert wird. Entsprechende Überlegungen gelten auch für die Wahl der Kolonnenlänge.

4.6 Abscheidung des Kryptons aus dem He-Trägerstrom

Das Krypton kann aus dem He-Trägerstrom ausgefroren bzw. adsorptiv abgetrennt werden. Dazu wurde untersucht, das Krypton direkt in einer Zwischen- bzw. Endlagerflasche abzuscheiden. Die Lagerflasche ist dann eine Edelstahl-Gasflasche, die mit Aktivkohle gefüllt ist. Krypton-Lagerflaschen dieser Art werden diskutiert, der Vorteil besteht darin, daß bei gleicher Kr-Füllmenge der Innendruck durch die Aktivkohlen-Füllung auf 1/5 und weniger reduziert werden kann (23).

Abb. 8 zeigt die Skizze einer hierfür geeigneten Lagerflasche. Kennzeichnend für die Konstruktion ist der ventillose Verschluss der Flasche. Sie besteht aus einem mit Aktivkohle gefüllten Edelstahlzylinder, der ein zentrales Zuführungsrohr und zwei verschraubte und dichtgeschweißte Anschlüsse hat. Die Flasche wird nach den folgenden Arbeitsschritten beladen und abgedichtet; in der Abb. 9 sind diese Schritte schematisch dargestellt:

1. Beladung

Während der Beladung wird der untere Teil der Flasche tief gekühlt, z. B. mit LN_2 , und durch das innere Zuführungsrohr das Gasgemisch, He mit 0,5 ... 2 vol % Kr, in den unteren Bereich der Flasche eingeleitet. Das Kr sorbiert an der Aktivkohle, und das gereinigte Helium verläßt die Flasche durch den zweiten Anschluß. Grundsätzlich kann auch die Strömungsrichtung des Heliums durch die Flasche umgekehrt werden, was eine Verstopfungsgefahr des Innenrohres vermindert.

2. Abpumpen und Verschließen

Nachdem die gewünschte Menge Kr in der Flasche adsorbiert ist, dies kann durch integrierende Volumenstrommessung in der Zuführungsleitung (z. B. mittels γ -Monitor) oder durch γ -Messung der Flasche erfolgen, wird die Zuführung beendet. Die Zuführungsleitung und die Flasche werden abgepumpt, wobei die Kühlung der Flasche noch etwas verstärkt wird, und das abgepumpte Kr-verunreinigte Helium wird durch reines He ersetzt. Nach Druckausgleich werden beide Flaschenanschlüsse abgekoppelt und die Flaschenöffnungen mit einem Gewindestopfen verschraubt.

3. Dichtschweißen und Dichtigkeits-Überprüfung

Die verschlossene Flasche kann erwärmt und die Gewindestopfen können dichtgeschweißt werden. Durch die Erwärmung entsteht ein He-Überdruck in der Flasche, wodurch die Flasche mit einem He-Detektor auf Dichtigkeit überprüft werden kann. Im weiteren dürfte sich die gute Wärmeleitfähigkeit des Heliums günstig auf die Abflachung des Temperaturprofils in der Flasche auswirken.

Versuche zur Abscheidung des Kryptons:

In einem Laborexperiment wurde die Abscheidung des Kryptons unter den gewünschten Bedingungen untersucht. Dazu wurde eine

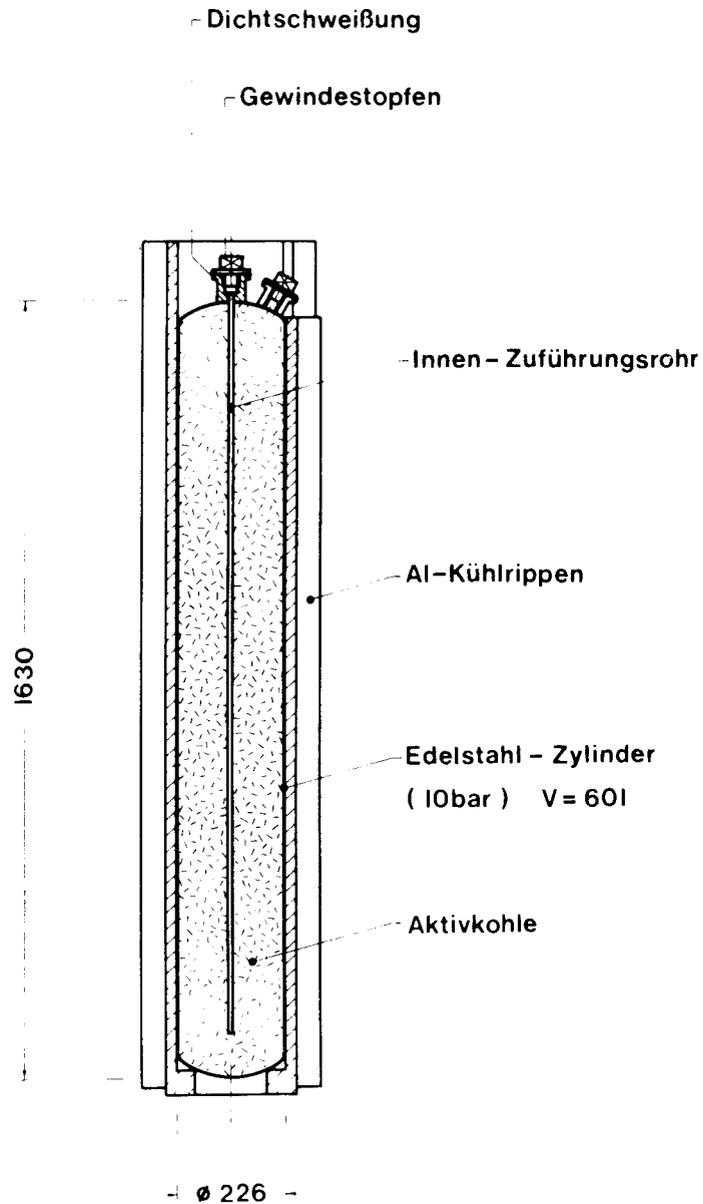


Abb. 8: Prinzipieller Aufbau eines Behälters für die Abtrennung des Kryptonanteils aus einem He-Trägerstrom und die Lagerung des Kryptons

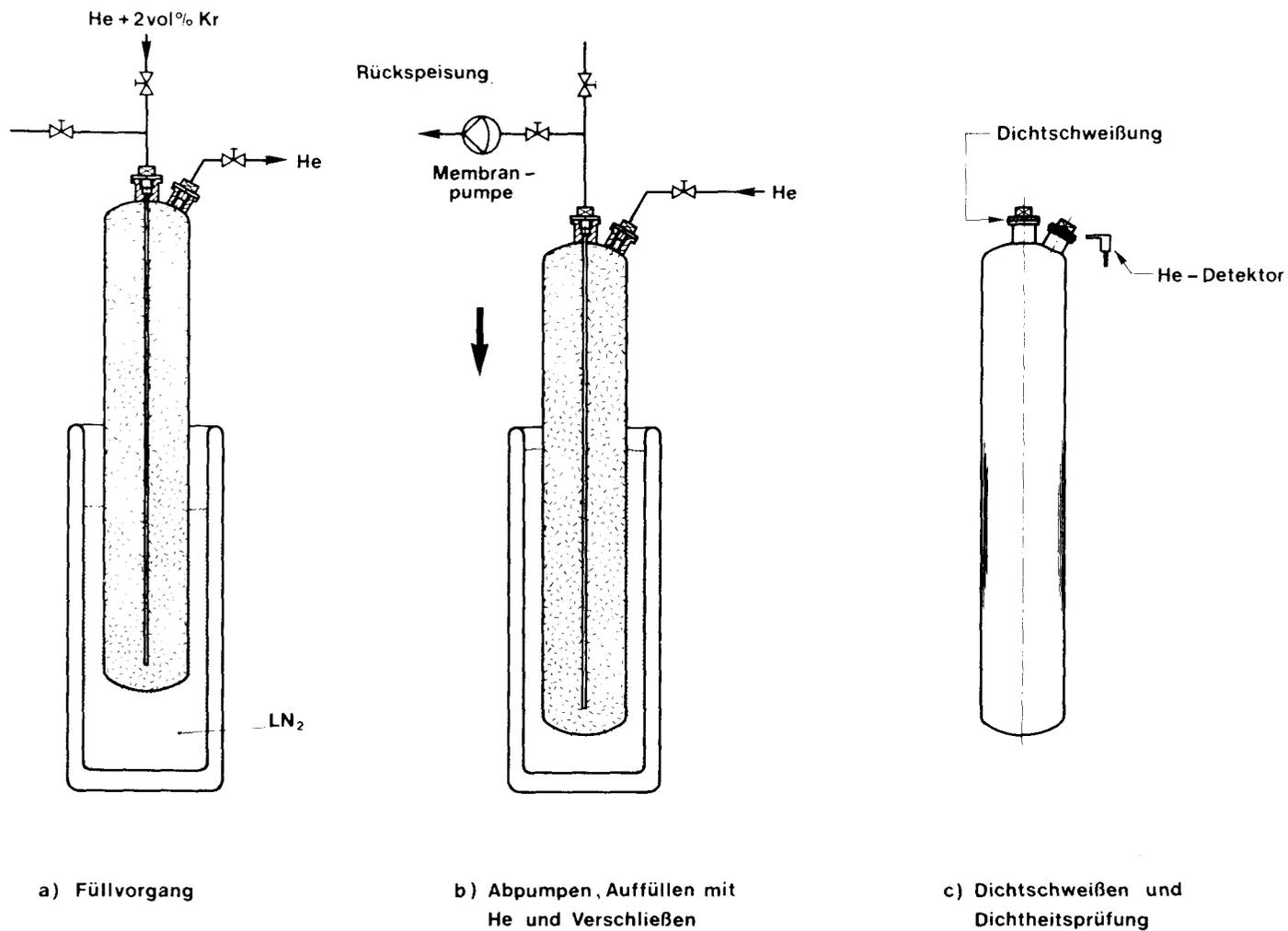


Abb. 9: Arbeitsschritte für die Abscheidung des Kryptons in einer Kr-Lagerflasche und die Behandlung der Flasche

in der Abb. 10 dargestellte Abscheideflasche verwendet. Die Flasche war mit 100 g (240 ml) Aktivkohle (MERK: 0,3-0,5 mm, $\rho_{\text{Schütt}}=0,42$ g/ml) gefüllt.

Im Experiment wurde ein He-Gasstrom von 80 Nl/h mit 5 vol % Krypton von oben durch das Zentralrohr eingeleitet. Über einen Zeitraum von 100 min wurden somit 130 Nl des He-Kr-Gasgemisches durchgesetzt. Danach verstopfte sich die Falle, der Differenzdruck von $< 0,1$ bar stieg auf 3 bar. Während des Versuchs wurde das Gas in kurzen Abständen von 5 min am Ausgang der Falle mit einem Gaschromatographen analysiert. Neben geringen Spuren von O_2 - N_2 Verunreinigungen (einige 1/100 %, die im Ausgangsgas vorhanden waren) konnten keine Kr-Spuren nachgewiesen werden. Dies bedeutet, daß der Kr-Gehalt im Gas am Fallenausgang < 1 vpm war; d. h. das gesamte Krypton wurde in der Flasche abgeschieden. Danach wurde die Flasche verschlossen und auf Raumtemperatur erwärmt. Bei einem Krypton-Inhalt von 6,5 Nl stieg der Gesamtdruck in der Flasche auf 6,4 at. Ohne Aktivkohle in der Flasche wäre ein Druckanstieg auf 28 at zu erwarten. Ohne Berücksichtigung des He-Partialdrucks in der Flasche stellt sich somit durch die Aktivkohle eine Druckreduzierung um den Faktor $28/6,4 = 4,4$ ein. Bei dem Versuch wurde eine Beladung der Aktivkohle von $b = 27$ Nl Krypton/l Aktivkohle erreicht; nach (23) wird z. B. lediglich eine Beladung von $b = 15$ Nl Kr/l AK angestrebt.

Neben der Abscheidung des Kryptons aus dem He-Trägerstrom und damit der Reinigung des Heliums für eine Wiederverwendung muß auch noch das mit N_2 und O_2 verunreinigte Helium gereinigt werden. Dies kann mit einer handelsüblichen Helium-Reinigungsanlage erfolgen. Solche Anlagen arbeiten ebenfalls auf dem Prinzip der Adsorption der Verunreinigungen an Adsorbentien.

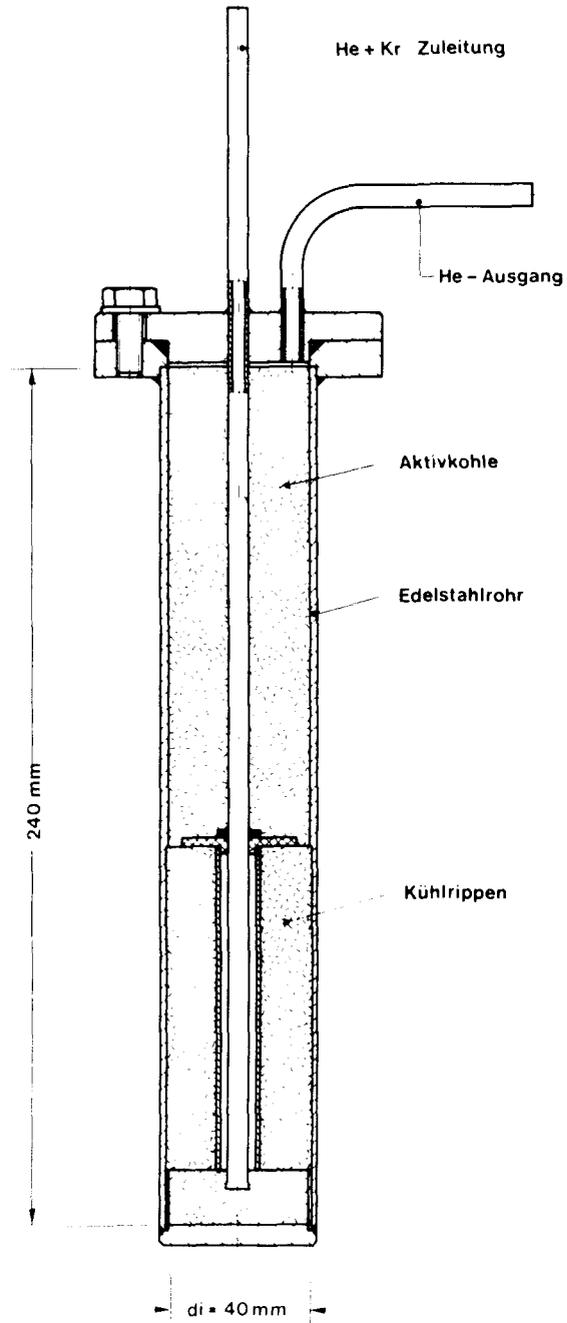


Abb. 10: Behälter für die experimentelle Untersuchung der Abscheidung von Krypton aus einem He-Strom und der Lagerung des abgeschiedenen Kryptons

5. ZUSAMMENFASSUNG

Eine Möglichkeit das radioaktive Krypton aus dem Auflöserabgas abzutrennen, beruht auf der Adsorption des Kryptons an Adsorbentien, wie Molekularsieb und Aktivkohle. Auf der Grundlage von Laborexperimenten und an Hand bekannter adsorptiver Trennverfahren wurde ein Verfahrenskonzept für einen entsprechenden Stofftrennprozeß entwickelt. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Spülluftmenge für einen großen Auflöser von 500 kg U/h etwa $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$ beträgt und ein mittlerer Kryptonanteil von 0,05 vol % gegeben ist.

In einem ersten Verfahrensschritt soll durch teilweise Rezyklisierung der Spülluft in den Auflöser die Abgasmenge für die eigentliche Edelgasabtrennanlage auf mindestens die Hälfte verringert werden. Gleichzeitig wird dabei das restliche NO_x aus dem Abgas an Molsieb zurückgehalten und ebenfalls in den Auflöser zurückgeleitet.

Im zweiten Verfahrensschritt wird das Xenon aus dem Abgas durch Adsorption an Aktivkohle abgetrennt, wobei zusätzlich die Konzentration des Kryptons im Abgas angereichert wird. In einem vorläufigen Experiment wurden die Edelgase bei Raumtemperatur und darunter adsorbiert und dann bei einer Temperatur von 125°C sowie unter N_2 -Spülung desorbiert. Bei vollkommener Abtrennung des Xenons von der Kr-Fraktion konnte aber nur ein Kr-Anreicherungsfaktor von etwa 2 erzielt werden. Im Gegensatz dazu werden in anderen Arbeiten in einer Ad-, Desorptionsstufe Anreicherungsfaktoren von 25 und mehr erreicht.

In der dritten und letzten Verfahrensstufe wird die restliche Abgasmenge, die praktisch das gesamte Krypton enthält, durch präparative Gaschromatographie in ihre Bestandteile Luft und Krypton (sowie evtl. restliches Xenon) aufgetrennt. Dabei wird das Abgas chargenweise mittels Helium durch eine Sorptionssäule gespült und somit chromatographisch in die Komponenten zerlegt. Am Säulenausgang wird dann aus dem Heliumteilstrom, der die Kr-Fraktion enthält, das Krypton direkt in mit Aktivkohle gefüllte Lagerflaschen abgeschieden. Falls der Kryptonanteil im Abgas durch die vorgeschalteten Verfahrensstufen auf z. B. 2,5 vol %

erhöht würde (d. h. der Abgasstrom würde auf den 50-sten Teil vermindert), muß für diese Verfahrensstufe eine Trennsäule eingesetzt werden, die bei einer Länge von 6 m einen effektiven Durchmesser von 32 cm hat. Der für den Betrieb dieser Säule erforderliche He-Volumenstrom ist etwa fünf mal größer als der restliche Abgasstrom von $2,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Empfehlungen der Strahlenschutzkommission,
Bundesanzeiger Nr. 132 vom 23.7.1975
- (2) F. Hilbert:
Erzeugung und Freisetzung von radioaktiven
Krypton- und Xenonisotopen durch Kernreak-
toren und Wiederaufarbeitungsanlagen und
die voraussichtliche radiologische Belastung
bis zum Jahr 2000, Bericht KFK 2035 (1974)
- (3) E. Henrich und W. Weinländer:
Behandlung des Scheren- und Auflöserabgases,
in: Chemie der Nuklearen Entsorgung, Thiemig-
Taschenbücher, Band 66, Teil II (1978)
- (4) G.F. Offutt und C.L. Bendixsen:
Rare Gas Recovery Facility at the Idaho
Chemical Reprocessing Plant, Bericht IN-1221 (1969)
- (5) H. Yusa, M. Kikuchi, H. Tsuchiya, O. Kawaguchi
und T. Segawa:
Application of Cryogenic Distillation to
Krypton-85 Recovery; Nuclear Engineering and
Design 41 (1977) 437-441
- (6) A. Chesné, J.P. Goumondy, P. Miquel, A. Leseur:
Etat de la recherche-développement française dans
le domaine du traitement des gaz produits par
les usines de retraitement,
Seminar über radioaktive Ableitungen aus Wieder-
aufarbeitungsanlagen für bestrahlten Brennstoff,
Karlsruhe (1977)

- (7) G.E.R. Collard, I.P.M. Geens, P.J. Vaesen,
W.R.A. Goossens:
Experimental Development and Design Aspects
of a Krypton-85 Removal Distillation Unit;
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference,
San Diego (1980)
- (8) R. von Ammon, W. Bumiller, E. Hutter, G. Neffe:
Steady State Operation of the First Cryogenic
Column in a Krypton Separation System, 16th
DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego
(1980)
- (9) J. Bohnenstingl, M. Heidendael, M. Laser,
St. Mastera, E. Merz:
Cryogenic Separation of Kr and Xe from Dissolver
Off-Gas; International Symposium on the Management
of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle,
Wien (1976)
- (10) J.R. Merriman, M.J. Stephenson, B.E. Kanak,
D.K. Little:
Removal of Noble Gases by Selective Absorption;
International Symposium on Management of Gaseous
Wastes from Nuclear Facilities, Wien (1980)
- (11) E. Henrich, R. Hufner:
I-129, Kr-85, C-14 und NO_x Removal from Spent
Fuel Dissolver Off-Gas at Atmospheric Pressure
and Reduced Off-Gas Flow; 16th DOE Nuclear Air
Cleaning Conference, San Diego (1980)
- (12) W.B. Cottrell:
Ozone Explosion in Irradiated Cryogenic
Apparatus and Implications upon N.S. Savannah
Gaseous Waste Disposal System; Bericht ORNL
CF-58-7-97 (1958)

- (13) D.T. Pence, C.C. Chou, J.D. Christian, and W.J. Paplawsky:
Noble Gas Separation with the Use of Inorganic Adsorbents, 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Bericht CONF-780819 (1978)
- (14) D.T. Pence, W.J. Paplawsky:
Noble Gas Separation from Nuclear Effluents Using Selective Adsorption with Inorganic Adsorbents, 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego (1980)
- (15) H. Jüntgen, H. Schröter, R. v. Ammon, C. Leichsenring:
Versuche zur adsorptiven Abtrennung von Edelgasen aus dem Abgas einer Wiederaufarbeitungsanlage; Kerntechnik, 20, (1978), 10, 450-56
- (16) S.A. Stern, S.C. Wang:
Permeation Cascades for the Separation of Krypton and Xenon from Nuclear Reactor Atmospheres; AIChE Journal, 26 (1980), 6, 891-901
- (17) E. Henrich, H. Schmieder, W. Roesch, F. Weirich:
Improved Iodine and Tritium Control in Re-processing Plants; 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego (1980)
- (18) L.C. Lewis:
Evaluation of Adsorbents for Purification of Noble Gases in Dissolver Off-Gas, Bericht IN 1402 (1970)
- (19) G.L. Haag:
Carbon-14 Immobilization via the $\text{CO}_2\text{-Ba(OH)}_2$ Hydrate Gas-Solid Reaction, 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego (1980)

- (20) J. Ando, H. Tohata, G.A. Isaacs:
NO_x Abatement for Stationary Sources in
Japan, Bericht EPA-600/2-76/013B (1976)

- (21) E. Richter, Bergbau-Forschung GmbH Essen,
pers. Mitteilung (1980)

- (22) D.M. Ruthven, J.S. Devgun, F.H. Tezel,
T.S. Sridhar:
Removal of Kr from N₂ by Selective Adsorption;
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference,
San Diego (1980)

- (23) Y. Yamamoto, Y. Sawada, B. An:
Long-term Storage of Radioactive Krypton
Using Adsorbent and a Double Cylinder,
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference,
San Diego (1980)

