



Institut und Lehrstuhl für Radiochemie

Akkumulation von Tritium in wässrigen Lösungen

-

Entwicklung, Aufbau und Optimierung einer Apparatur zur bipolaren
Elektrolyse von HTO

Dissertation

von

Jörg Aign



Technische Universität München

Institut und Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Universität München

Akkumulation von Tritium in wässrigen Lösungen

-

Entwicklung, Aufbau und Optimierung einer Apparatur zur bipolaren Elektrolyse von HTO

Jörg Aign

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. A. Türler
2. Univ.-Prof. Dr. U. K. Heiz

Die Dissertation wurde am 18.02.2008 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 07.03.2008 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Radiochemie der Technischen Universität München in Garching unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Türler und Frau Dr. Birgit Wierczinski in der Zeit von Mai 2004 bis Januar 2008 durchgeführt.

Das dieser Dissertation zugrunde liegende Forschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 02 S 8142 gefördert.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. A. Türler danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut und Lehrstuhl für Radiochemie, für die Überlassung des interessanten Themas, die Möglichkeit Ergebnisse und neue Aspekte meiner Arbeit auf nationalen und internationalen Tagungen zu präsentieren sowie für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. U. Heiz danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Dr. B. Wierczinski danke ich für Ihre kompetente fachliche Unterstützung, Ihr Vertrauen, das Schaffen einer sorgenfreien Arbeitsatmosphäre und natürlich auch für Ihre engagierte persönliche Sicherstellung des Mai Thai Nachschubs.

Herrn Prof. Dr. F. Baumgärtner, danke ich besonders herzlich für seine wissenschaftliche Unterstützung, sein Interesse am Fortgang der Arbeiten und für die zahlreichen sowohl wissenschaftlichen als auch außerdisziplinären Diskussionen, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dr. Henkelmann danke ich für seine stets freundliche, hilfsbereite und verbindliche Art sowie für die schnelle, unkomplizierte und zuverlässige Abwicklung, aller verwaltungstechnischer Belange.

Mein besonderer Dank gilt der Tritium-Crew, Herrn G. Müllen und Herrn S. Rosenhauer die zeitweise unter „...heuschreckenartig ins Labor einfallenden Doktoranden...“ zu leiden hatten, aber dennoch den „Spiritus Tritii“ nie missen ließen.

Ein ganz spezieller Dank gilt Herrn Dr. H. Zott für seine stets schnelle und unkomplizierte Hilfe und Unterstützung bei Computerproblemen, für seinen unermüdlichen Einsatz im Kampf gegen meine mitunter auf Computersysteme zerstörerisch wirkende Aura und vor Allem auch für das Bereithalten lebensrettender Backups gegen Ende dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der RCM-Werkstatt (H. Größlhuber, G. Mattheis, R. Bühnemann und V. Häs) für die monatelangen Fertigungsarbeiten sämtlicher Anlagenteile und dafür, dass sie mich auch in schweren Zeiten verschmitzt lächelnd mit einem herzerfrischenden „Was willst denn Du schon wieder da?“ empfangen haben, bedanken.

Für die REM-EDX Untersuchungen gilt mein Dank Herrn F. Klein für die schnelle, unkomplizierte und kompetente Durchführung.

Herrn Dr. C. Lierse von Gostomski, Herrn Dr. T. Bücherl, Frau S. Runde und Frau I. Höpfel danke ich für ihre Unterstützung am Ende der Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts und Lehrstuhls für Radiochemie der Technischen Universität München für die freundliche Aufnahme und die außerordentlich gute Zusammenarbeit während meiner Doktorarbeit bedanken.

Herrn Dieter (the teacher) Stein danke ich für die gründliche Durchsicht der Arbeit, für eine Vielzahl an Punkten, Semikola, Virgeln und Kommata.

Der größte Dank gebührt sicherlich meiner Freundin Kristin und meinen Eltern, die mich während all der Jahre in all meinen Entscheidungen bestärkten und unterstützten und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

*“Wer sich Steine zurechtlegen kann, über die er stolpert,
hat Erfolg in den Naturwissenschaften.“*

Erwin Chargaff (1905)

Abstract

The purpose of this work was to analyze the applicability of a bipolar electrolysis system for selective extraction of tritium from aqueous solutions. Therefore, the electrodespecific tritium separation factor of various metals as well as the effect of different process control measures on the occurring tritium emissions was investigated. Depending on the procedure, continuous-feed or batch mode, the temporal change of the internal specific tritium activity of the system that influences the systems' tritium emission rate, differs significantly.

The major drawback of the electrolytic reconditioning of large HTO volumes is the high energy consumption. By using electrolysis cells with varying numbers of electrodes it was shown that a bipolar or multibipolar assembly considerably reduces the amount of energy necessary for reconditioning one kilogram of electrolyte solution (conventional : bipolar : multibipolar = 1,6 : 1,2 : 1). This effect takes place due to the reduced power loss that occurs across current connections and their contacts between the cells.

In order to determine the electrodespecific tritium separation factor side effects need to be eliminated. It turns out that the geometries of the used electrolysis cells are less important than originally assumed. In addition, a change in current density takes no measureable effect on the hydrogen isotope separation capability of the system. Thus the parameters affecting the tritium separation factor are systematical reduced from an initial number of 10 to a final number of 4 (current, system temperature, evaporation, electrode material). The effect of the current dependent discharge of electrolyte molecules from the HTO solution on the tritium separation factor and its accompanying temperature dependent evaporation loss of HTO are taken into account by calibration of the electrolysis system. Therefore, the over-all tritium activity escaping the system is determined in dependence to the applied current. Thus a differentiation and quantification of the tritium emission paths in isotope-effect free as well as isotope-effect afflicted paths can be obtained.

The enrichment of the heavier hydrogen isotope in the liquid phase was considered by the temperature dependent vapor-pressure isotope-effect under the assumption of condensating conditions in the system reservoir. Followed by these corrections the event incidence of repeated measurements can be described by a normal distribution with a probability of $> 95\%$. Thus the reproducibility of the measurements was demonstrated.

Precipitates formed on the cathode surfaces during the electrolysis process were investigated by REM-EDX. It turned out that particles found on the cathode comprise trace amounts of anode material. This finding is confirmed experimentally. If the anode material of an electrolysis cell shows a lower separation capacity than the used cathode material, the overall tritium separation factor of the system is generally lower than by using a cell that is exclusively built by electrode materials of higher separation factors.

An observable enrichment of copper and zinc in particles deposited on the cathode in comparison to the used anode matrix showed that the origin of the precipitation on the cathode is not only formed by the anode material but also originates from components of the electrolysis device. This assumption was confirmed when platinum was used as anode material. Due to the tritium separation factors of the precipitate (copper: 11, zinc: 6) the tritium emission calculated based on the determined hydrogen isotope separation capacity of the used electrode materials leads to a conservative result because of the lower hydrogen isotope separation of copper and zinc. The effect of the precipitate on the separation factor is minimized by reducing the electrolysis time per experiment.

Eight different electrode materials have been investigated for their tritium separation factor. A continuous decrease of the separation capacity could be shown starting from iron over nickel, titanium, molybdenum, copper, zinc to stainless steel and platinum. The tritium separation factors are between 31 and 5.

After calibration of the electrolysis apparatus and determination of the maximum tritium separation factor given by iron with 31 the applicability of the process using different process strategies for tritium extraction from aqueous solutions is examined by simulations. Thereby the prescriptive limits of the “Strahlenschutzverordnung” for tritium emissions in exhaust air ($1 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) and liquid waste ($1 \cdot 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) for nuclear facilities have to be obeyed.

For volume reduction factors > 20 the continuous feed mode is the preferred process strategy. Independently from the process management it turns out that compliance with official regulations can either only be assured if the initial specific tritium activity of the process solutions is a factor 10 – 30 lower than the specific tritium activities that have to be reconditioned in nuclear waste management or if the waste streams that arise during the

electrolysis process (H_2 , HT, O_2 , H_2O and HTO) are trapped or recombined respectively and thus kept from being released into the environment.

Due to the high tritium separation factor of some electrode materials a reconditioning procedure of nuclear tritium waste based on a multi-stage bipolar electrolytic enrichment method, is considered to be an economically viable approach.

In further developments the metallic components of the apparatus have to be changed in order to circumvent the formation of precipitates on the cathode surfaces. Other metals and alloys have to be investigated for their tritium separation factors and routine operation of the electrolysis system has to be established.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Eignung eines bipolaren Elektrolysesystems zur selektiven Extraktion von Tritium aus wässrigen Lösungen zu untersuchen. Hierzu wird der elektrodenmaterialspezifische Tritium-Separationsfaktor unterschiedlicher Metalle bestimmt und die Auswirkung der Prozessführung auf die bei einer elektrolytischen Tritium-Extraktion auftretenden Emissionen untersucht. Je nach Vorgehensweise, Continuous-Feed oder Batch Modus, unterscheidet sich dabei die zeitliche Änderung der systeminternen spezifischen Tritium-Aktivität und damit auch das pro Zeiteinheit dem Elektrolysesystem entweichende Aktivitätsinventar maßgeblich voneinander.

Nachteil der elektrolytischen Aufarbeitung großer Volumina an HTO ist der hohe Energieverbrauch. Mit Elektrolysezellen unterschiedlicher Elektrodenanzahl wird gezeigt, dass unter Verwendung einer bipolaren oder multibipolaren Messanordnung auf Grund der entfallenden Stromverbindungen mit ihren Kontakten zwischen den einzelnen Zellen, und damit der während des Betriebs darin auftretenden Spannungsverluste eine deutliche Reduzierung der pro Kilogramm Elektrolytlösung nötigen Energie gegeben ist (konventionell : bipolar : multibipolar = 1,6 : 1,2 : 1).

Um den elektrodenmaterialspezifischen Tritium-Separationsfaktor bestimmen zu können, muss dieser von auftretenden Nebeneffekten isoliert werden. Dabei stellt sich heraus, dass die Geometrie der verwendeten Elektrolysezelle lediglich eine untergeordnete Rolle spielt. Auch die während des Elektrolyseprozesses anliegende Stromdichte nimmt keinen messbaren Einfluss auf die Wasserstoffisotopen-Trennleistung des Systems. Es gelingt, die Anzahl der Einflussfaktoren auf den Tritium-Separationsfaktor sukzessive von anfänglich 10 auf letztendlich 4 (Stromstärke, Systemtemperatur, Verdunstung, Elektrodenmaterial) zu reduzieren.

Der Auswirkung des in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke auftretenden Elektrolytaustrags aus dem System auf den Tritium-Separationsfaktor und der damit einhergehenden, temperaturabhängigen Verdunstungseffekte von HTO wird durch eine Kalibrierung der Elektrolyseanlage Rechnung getragen. Dazu wird die dem System entweichende Gesamtaktivität an Tritium in Abhängigkeit von der anliegenden Stromstärke bestimmt und eine Differenzierung und Quantifizierung der Tritium-Emissionspfade in isotopieeffektfreier und isotopieeffektbehafteter Austrag ermöglicht. Eine Berücksichtigung der bei der Verdunstung entstehenden Anreicherung des schwereren Isotops in der flüssigen Phase

erfolgt auf Grund der Kenntnis des temperaturabhängigen Dampfdruckisotopieeffektes und unter Annahme kondensierender Bedingungen im Systembehälter der Elektrolyseanlage. Nach dieser Korrektur der Messergebnisse kann die Ereignishäufigkeit der aus Wiederholungsmessungen erhaltenen Tritium-Separationsfaktoren, unabhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial mit einer Wahrscheinlichkeit von $> 95\%$ mit einer Normalverteilung beschrieben werden. Somit ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit der erhaltenen Messergebnisse gewährleistet.

Die sich während des Elektrolyseprozesses auf den Kathodenoberflächen bildenden Ablagerungen werden mittels REM-EDX untersucht. Dabei zeigt sich, dass der Kathodenbelag Spuren des verwendeten Anodenmaterials aufweist. Dieser Befund nimmt messbaren Einfluss auf die durchgeführten Experimente. Bestehen die in einer Zelle verwendeten Anoden aus einem Material mit geringerer Trennleistung als die verwendeten Kathoden, kommt es im Vergleich zur ausschließlichen Verwendung von Elektrodenmaterial mit höherer Isotopen-Trennleistung zu einer Absenkung des Tritium-Separationsfaktors.

Eine auftretende Anreicherung der Metalle Kupfer und Zink im Kathodenbelag im Vergleich zur verwendeten Anodenmatrix zeigt, dass im Falle der entwickelten Elektrolyseanlage nicht nur das Anodenmaterial für die entstehenden Ablagerungen verantwortlich ist. Die von Anlagenteilen herrührende Bildung eines Kathodenbelags bestätigt sich nach Verwendung von inerten Platinanoden. Auf Grund der Tritium-Separationsfaktoren der Belagpartikel (Kupfer: 11, Zink: 6) hat dies eine konservative Haltung bei der Emissionsberechnung anhand der ermittelten Wasserstoffisotopen-Trennleistung von Metallen mit einem höheren Tritium-Separationsfaktor als Kupfer und Zink selbst zur Folge. Durch eine Reduzierung der Elektrolysedauer wird dieser Effekt so gering als möglich gehalten.

Acht unterschiedliche Elektrodenmaterialien wurden auf ihren Tritium-Separationsfaktor hin untersucht. Dabei zeigte sich eine kontinuierliche Abnahme der Trennleistung, ausgehend von Eisen über Nickel, Titan, Molybdän, Kupfer, Zink bis hin zu Edelstahl und Platin. Die Tritium-Separationsfaktoren liegen dabei in einem Bereich von 31 bis 5.

Nach erfolgter Kalibrierung der Anlage und Ermittlung des unter den gegebenen Bedingungen maximal möglichen Tritium-Separationsfaktors von 31 für Eisen, wird die Anwendbarkeit des Verfahrens bei unterschiedlicher Prozessführung für eine Extraktion von Tritium aus wässrigen Lösungen aus der nuklearen Entsorgung durch Simulationsrechnungen untersucht. Dabei gilt es die in der Strahlenschutzverordnung vorgegebenen Grenzwerte der Tritium-Emission in

Fortluft ($1 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) und Abwasser ($1 \cdot 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) einer nuklearen Betriebsstätte zu beachten. Es zeigt sich, dass bei hohen Volumenreduktionsfaktoren (> 20) der Continuous-Feed Modus dem Batch Modus vorzuziehen ist. Unabhängig von der Prozessführung wird jedoch deutlich, dass eine Einhaltung der Emissionsgrenzwerte nur dann gewährleistet ist, wenn entweder die spezifische Tritium-Ausgangsaktivität der Prozesslösung um einen Faktor 10 - 30 unter der für eine nukleare Entsorgung relevanten Tritium-Aktivität liegt oder durch Rückhaltung respektive Rekombination der während des elektrolytischen Anreicherungsprozesses auftretenden Emissionen (H_2 , HT, O_2 , H_2O und HTO) ein Umgang mit höheren Aktivitäten ermöglicht wird. Die Aufarbeitung von Prozesslösungen allein auf einer elektrolytischen Methode basierend ist auf Grund der hohen Tritium-Separationsfaktoren einiger Kathodenmaterialien in Form eines mehrstufigen Prozesses als wirtschaftlich praktikabler Weg zu betrachten.

Ziel einer Weiterentwicklung muss es nun sein, durch Austausch der metallischen Anlagenbauteile die auf den Kathodenoberflächen entstehenden Ablagerungen vollständig zu unterbinden, weitere Metalle und Legierungen auf ihren Tritium-Separationsfaktor hin zu untersuchen und das entwickelte Elektrolysesystem in den Routinebetrieb überzuführen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Theoretischer Teil.....	3
2.1.	Radioaktivität.....	3
2.1.1.	Radioaktiver Zerfall.....	3
2.1.1.1.	β -Zerfall.....	5
2.2.	Tritium.....	5
2.2.1.	Geschichtliches.....	6
2.2.2.	Vorkommen und Verwendung.....	6
2.2.3.	Physikalische und chemische Eigenschaften.....	7
2.2.4.	Akkumulation und Separation.....	8
2.3.	Isotopie-Effekte.....	10
2.3.1.	Statistische Theorie des Isotopie-Effekts.....	14
2.3.2.	Isotopie-Effekte an der Phasengrenze flüssig / gasförmig.....	17
2.4.	Grundlagen der Elektrolyse.....	17
2.4.1.	Geschichtliches.....	17
2.4.2.	Die Faraday'schen Gesetze.....	18
2.4.3.	Nernst'sche Gleichung.....	19
2.4.4.	Leitfähigkeit – Starker Elektrolyt.....	20
2.4.5.	Wasserelektrolyse.....	23
2.4.6.	Faraday-Wirkungsgrad.....	25
2.4.7.	Energie-Wirkungsgrad.....	25
2.5.	Grundlagen der verwendeten Messtechniken.....	26
2.5.1.	β -Spektrometrie.....	26
2.5.1.1.	Quenching.....	28
2.5.1.2.	Quenchkorrektur.....	28
2.5.1.3.	Bestimmung der gemessenen Aktivität.....	28

2.5.2.	Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX).....	29
2.6.	Messunsicherheit.....	31
3.	Experimenteller Teil	33
3.1.	Vorüberlegungen zur Elektrolyseapparatur	33
3.1.1.	Energieverbrauch – Elektrolysezelle	33
3.1.2.	Energieverbrauch – Kühlsystem – Elektrolytkreislauf.....	36
3.1.3.	Energieverbrauch – Wirkungsgrade – Rückgewinnung	37
3.2.	Grundkonzept der Elektrolyseanlage.....	37
3.2.1.	Batch Modus	39
3.2.1.1.	Vor- und Nachteile des Batch Modus.....	41
3.2.2.	Continuous-Feed Modus.....	42
3.2.2.1.	Vor- und Nachteile des Continuous-Feed Modus	43
3.2.3.	Experimentelle Vorgehensweise – Vom Einfachen zum Komplexen.....	44
3.2.4.	Relevante Systemparameter für den Tritium-Separationsfaktor.....	45
3.3.	Entwicklung der Elektrolyseanlage	47
3.3.1.	Entwicklungsstufe I – Vorversuche	47
3.3.1.1.	Konzeptionierung der Elektrolysezelle	48
3.3.1.2.	Aufbau der Elektrolyseanlage	49
3.3.2.	Experimentelle Vorgehensweise.....	50
3.3.3.	Ergebnis	52
3.3.3.1.	Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors aus dem letzten Messwert.....	53
3.3.3.2.	Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors aus dem zeitlichen Verlauf der spezifischen Aktivität.....	54
3.3.3.3.	Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors durch logarithmische Auftragung des Volumenreduktions- gegen den Anreicherungsfaktors	56
3.3.3.4.	Untersuchung der Elektrodenoberfläche	59
3.3.4.	Entwicklungsstufe II – Screening	62

3.3.4.1.	Durchführung und Ergebnisse der Experimente	63
3.3.5.	Entwicklungsstufe III – Data-Recording	65
3.3.5.1.	Neuentwicklung der Elektrolysezelle	67
3.3.5.2.	Durchführung und Ergebnisse der Experimente	70
3.3.5.3.	Beurteilung der Ergebnisse und der Elektrolyseanlage	76
3.3.6.	Entwicklungsstufe IV – Abluft- und Watch Dog System.....	77
3.3.6.1.	Das Abluftsystem – Schwimmerschaltung	78
3.3.6.2.	Die Kontroll- und Steuereinheit	79
3.3.6.3.	Durchführung und Ergebnisse der Experimente	79
3.3.6.3.1.	Edelstahl-Anode gegen Edelstahl-Kathode.....	80
3.3.6.3.2.	Roheisen-Anode gegen Roheisen-Kathode.....	83
3.3.6.4.	Beurteilung der Ergebnisse und der Elektrolyseanlage.....	85
3.3.7.	Entwicklungsstufe V – Kalibrierung der Tritium-Emissionserfassung	85
3.3.7.1.	Konstante Effizienz der Abluftaufarbeitung.....	86
3.3.7.2.	Kalibrierung des Gesamtverlustes	88
3.3.7.3.	Sättigungsdampfdruck und Sättigungsmasse	89
3.3.7.4.	Rechenmodell zur Berücksichtigung der Dampfdruckisotopie.....	91
3.3.8.	Entwicklungsstufe VI – Reproduzierbarkeit der Messergebnisse	92
3.3.8.1.	Beurteilung der Ergebnisse und der Elektrolyseanlage.....	97
3.3.9.	Entwicklungsstufe VII - Platin-Elektroden und Massenflussmesser.....	99
3.3.9.1.	Ermittlung des Faraday-Wirkungsgrades	99
3.3.9.2.	Tritium-Separationsfaktoren unter Verwendung von Platin-Anoden	101
3.3.9.3.	Untersuchung des Kathodenbelags nach Verwendung von Platin-Anoden ..	102
3.3.10.	Entwicklungsstufe VIII – Continuous-Feed Modus	103
3.3.10.1.	Der Dampfdruckisotopieeffekt im Continuous-Feed Modus.....	104
3.3.10.2.	Durchführung und Ergebnis	105
4.	Diskussion.....	109

4.1.	Einflussparameter auf den Tritium-Separationsfaktor	109
4.2.	Tritium-Separationsfaktoren unterschiedlicher Elektrodenmaterialien	110
4.3.	Simulierte Aufarbeitung von HTO	112
4.3.1.	Festlegung der idealen Randbedingungen	112
4.3.2.	Batch Modus contra Continuous-Feed Modus	114
4.3.3.	Emission und Energiewirkungsgrad	117
5.	Ausblick	119
6.	Anhang	121
6.1.	Display der Systemsteuerung	121
6.2.	Spektren und Messergebnisse – Entwicklungsstufe I	122
6.3.	REM – EDX Untersuchungen	125
6.4.	Elektrodenmaterialien	130
6.5.	Tritium-Anreicherungsverlauf der Experimente in Entwicklungsstufe II	130
6.6.	Randbedingungen und Ergebnisse der Experimente 40 bis 48	135
6.7.	Randbedingungen und Ergebnisse der Experimente 49 - 52	140
6.8.	Ergebnisse der Experimente 53 - 63	141
6.9.	Ergebnisse der Experimente 64 – 74	152
6.10.	Ergebnisse der Experimente 75 - 80	163
6.11.	Ergebnisse der Experimente 81 – 86	169
6.12.	Ergebnisse der Experimente 87 und 88	175
6.13.	Ergebnisse der Experimente 89 und 96	177
7.	Literaturverzeichnis	181

1. Einleitung

Tritium entsteht nicht nur auf natürlichem Wege durch Spallationsreaktionen von Stickstoffatomen mit hochenergetischen Neutronen in der oberen Atmosphäre, sondern wird vor allem auch durch anthropogene Quellen in die Umwelt freigesetzt. In der Vergangenheit wurde zwischen 1954 und 1962 bei oberirdisch durchgeführten Atomwaffentests mehr als das 40-fache des ursprünglich vorhandenen natürlichen Tritium-Inventars in die Atmosphäre emittiert [1]. Heutzutage stellt die nukleare Energieerzeugung die Hauptquelle anthropogenen Tritiums dar. Die Geschichte der Kernenergie beginnt 1942 mit dem von Enrico Fermi in Chicago erbauten ersten funktionsfähigen Prototyp-Reaktor [2]. Bereits 12 Jahre später geht im russischen Obninsk das erste zivile [3] und 1956 in Calder Hall (England) schließlich das erste kommerzielle [4] Kernkraftwerk in Betrieb. Gegenwärtig befinden sich weltweit etwa 438 Kernkraftwerke am Netz, davon 17 in Deutschland [4].

In Kernreaktoren entsteht bei etwa jeder 10000sten Uranspaltreaktion ein Tritium-Atom durch ternäre Spaltung [5, 6]. Dies hat zur Folge, dass pro Tonne Uran-Metall etwa 700 Ci Tritium (26 TBq) in den abgebrannten Kernbrennstoffen enthalten sind. Zusätzlich entsteht durch Neutronenabsorption von Reaktorwerkstoffen, wie Bor, Beryllium oder Lithium ebenfalls Tritium. Bei der Wiederaufarbeitung von Brennelementen treten rund 50% des Tritium-Inventars in Form von tritiiertem Wasser (HTO) auf. Neben der hohen Aktivität stellt auch die Handhabung der großen Abfallvolumina eine erhebliche Herausforderung dar. So emittierte zum Beispiel Savannah River Site in South Carolina im Jahr 1987 $0,02 \cdot 10^{18}$ Bq Tritium, die BNF (*British Nuclear Fuels*) Reaktoren in Sellafield emittieren jährlich etwa $2,5 \cdot 10^{15}$ Bq Tritium und die Aufbereitungsanlage in La Hague gibt monatlich etwa $1 \cdot 10^{15}$ Bq Tritium in die Nordsee ab [7, 8]. Aber nicht nur Wiederaufbereitungsanlagen lassen den Ruf nach neuen Entsorgungsstrategien laut werden.

Im Zuge des bereits 2001 beschlossenen Ausstiegs Deutschlands aus der Kernenergie, und dem damit verbundenen stetigen Rückbau kerntechnischer Anlagen, ist die Entwicklung von langzeitstabilen Entsorgungsstrategien für große Volumina hoch aktiver wässriger Tritium-Abfälle zweifellos erforderlich. Ehe die Lagerung von Tritium erwogen werden kann, muss das entstehende Abfallvolumen auf einen Bruchteil reduziert werden. Wie eine Literaturstudie und Patentrecherche zeigt, gibt es für dieses Problem derzeit keinerlei praktikable

Lösungsansätze [9-24]. Berichte über die Tritium-Kontamination des Grundwassers in der Normandie durch die CSM (*Centre Stockage de la Manche*, 750 Bq/l [25]; europ. Grenzwert für Tritium im Trinkwasser 100 Bq/l [26]) oder auch in der Champagne durch die CSA (*Centre Stockage de l'Aube* [27]) verdeutlichen, von der ethischen Verpflichtung des Schutzes menschlichen Lebens ganz zu schweigen, sowohl die akute umweltseitige als auch die früher oder später unweigerlich auftretende politische Notwendigkeit der Bereitstellung praktikabler, kostengünstiger und vor allem nachhaltiger Entsorgungsmöglichkeiten. Eine mögliche Vorgehensweise stellt die elektrolytische Aufarbeitung des flüssigen radioaktiven Abfalls dar.

Ziel dieser Arbeit ist es daher zu untersuchen, inwieweit sich ein bipolares Elektrolysesystem zur selektiven Extraktion von Tritium aus wässrigen Lösungen und somit letztendlich zur Aufarbeitung großvolumiger hochaktiver tritiumhaltiger wässriger Prozesslösungen aus der nuklearen Entsorgung eignet.

2. Theoretischer Teil

2.1. Radioaktivität

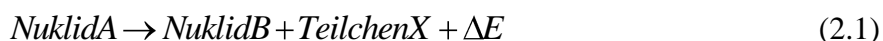
Unter Radioaktivität versteht man die Eigenschaft vieler Atomkerne, sich spontan und von außen unbeeinflussbar in andere Kerne umzuwandeln. Diese Umwandlungen sind mit einer Strukturänderung der Atomkerne verbunden, bei der Teilchen und oft auch Gammaquanten emittiert werden.

Im Jahre 1896 macht der französische Physiker Antoine Henri Becquerel eine erstaunliche Beobachtung, als er während seiner Experimente mit Uranerzen feststellte, dass von ihnen eine Strahlung ausgeht, welche in der Lage ist selbst lichtdicht verpackte Fotoplatten zu schwärzen und ein geladenes Elektroskop zu entladen. Er bezeichnete die neue Strahlenart als „Uran-Strahlung“. Marie Curie prägte zwei Jahre später den Begriff „Radioaktivität“ (von lat. radiare = strahlen), nachdem sie bei thoriumhaltigen Verbindungen die gleiche Strahlenart entdeckte. In den Jahren 1902 und 1903 gelang die Unterscheidung der Radioaktivität in drei verschiedene Strahlenarten, genannt Alpha-, Beta- und Gammastrahlung [28-30].

Das in dieser Arbeit relevante Nuklid ist Tritium. Im Folgenden wird deshalb bei der Behandlung der Strahlungsarten und ihren Eigenschaften lediglich auf die bei diesem Nuklid auftretende Strahlungsart eingegangen.

2.1.1. Radioaktiver Zerfall

Die mononukleare Reaktion des radioaktiven Zerfalls



liefert bei Betrachtung einer genügend großen Anzahl an radioaktiven Atomen über einen großen Zeitraum folgendes Zeitgesetz [29, 31]:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (2.2)$$

Mit:

$$\frac{dN}{dt} \quad : \quad \text{Zerfallsrate} \left[s^{-1} \right]$$

$$N \quad : \quad \text{Anzahl der zur Zeit } t \text{ vorhandenen Kerne}$$

$$\lambda \quad : \quad \text{für Radionuklid spezifische Zerfallskonstante} \left[s^{-1} \right]$$

Die Integration von Gleichung (2.2) liefert das radioaktive Zerfallsgesetz:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2.3)$$

Mit:

N_0 : Anzahl der radioaktiven Atome zum Zeitpunkt $t = 0$

$N(t)$: Anzahl der radioaktiven Atome zum Zeitpunkt t

Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ wird häufig anstelle der Zerfallskonstanten λ verwendet. Die Halbwertszeit ist als die Zeit definiert, nach der die Hälfte der radioaktiven Atome eines Radionuklids statistisch gesehen, zerfallen sind:

$$N = \frac{N_0}{2} \quad (2.4)$$

Zerfallskonstante und Halbwertszeit sind über folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.5)$$

Führt man in Gleichung (2.3) die Halbwertszeit ein, so erhält man:

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} \quad (2.6)$$

Die Aktivität A eines Radionuklids ist bedingt durch den radioaktiven Zerfall und identisch mit der Zerfallsrate.

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (2.7)$$

Für das Absinken der Aktivität gilt analog Gleichung (2.6) für das Absinken der Anzahl der Atome eines Radionuklids:

$$A(t) = A_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} \quad (2.8)$$

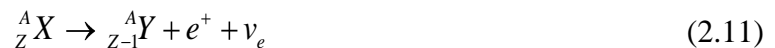
Die SI-Einheit der Aktivität ist $[s^{-1}]$. Diese Einheit wird auch als Becquerel Bq bezeichnet.

$$1 \cdot s^{-1} = 1Bq \quad (2.9)$$

In der Literatur findet sich auch die ältere Bezeichnung Curie Ci , welche auf die Aktivität von einem Gramm reinem Radium-226 bezogen ist ($1 Ci = 3,7 \cdot 10^{10} Bq$).

2.1.1.1. β -Zerfall

Unter β -Zerfall versteht man die Emission von Elektronen (β^- -Zerfall) oder Positronen (β^+ -Zerfall). Die Massenzahl des Mutternuklids ändert sich hierbei nicht. Die Kernladungszahl erhöht sich im Falle eines β^- -Zerfalls um eine Einheit (Gleichung (2.10)) und verringert sich um eine Einheit im Falle des β^+ -Zerfalls (Gleichung (2.11)). β -Teilchen zeigen lediglich eine geringe Wechselwirkung mit Materie und somit eine deutlich größere Reichweite in Gasen als zum Beispiel α -Teilchen. Beim β -Zerfall tritt kein diskretes Energiespektrum auf. Ursache hierfür ist die aus Gründen der Drehimpulserhaltung erfolgende Freisetzung von Antineutrinos ($\bar{\nu}_e$) bzw. Neutrinos (ν_e).



Aus der zufälligen Verteilung der Zerfallsenergie auf Elektron und Antineutrino bzw. Positron und Neutrino resultiert eine kontinuierliche Energieverteilung für das β -Teilchen. Somit gestaltet sich eine Identifizierung des Radionuklids ausschließlich anhand seiner Zerfallsenergie schwierig [29, 32].

2.2. Tritium

Tritium (von griechisch *tritós* = der Dritte) ist die Bezeichnung für das schwerste, einzig radioaktive Isotop des Wasserstoffs. Sein Atomkern besteht aus einem Proton und zwei Neutronen und wird auch Triton genannt. Außer in Formeln von tritiierten Verbindungen können die Symbole T oder 3H verwendet werden. Tritium verbindet sich mit Luftsauerstoff zu überschwerem Wasser (Tritiumoxid), meist jedoch zu tritiiertem Wasser, HTO und nimmt als solches am Kreislauf des Wassers teil. Neben Tritium (3H , überschwerer Wasserstoff) existieren zwei weitere natürlich vorkommende Isotope, das Protium (1H , leichter Wasserstoff) und das Deuterium (2H , schwerer Wasserstoff).

2.2.1. Geschichtliches

Das Wasserstoffisotop Tritium wurde 1934 erstmals von M. L. E. Oliphant, P. Harteck und E. Rutherford nachgewiesen, als sie analog Gleichung (2.12) Deuterium mit hoch energetischen Deuteronen beschossen.



Im Jahre 1946 ergaben sich erste Vermutungen, wonach Tritium durch kosmische Strahlung (Höhenstrahlung) in winzigen Mengen erzeugt wird. Libby gelang es 1950 Tritium in Spuren in gewöhnlichem Wasser nachzuweisen [28].

2.2.2. Vorkommen und Verwendung

Tritium wird auf natürliche Art und Weise in den oberen Schichten der Atmosphäre durch Spallationsreaktionen von Stickstoff (${}^{14}_7\text{N}$) und Sauerstoff (${}^{16}_8\text{O}$) mit schnellen Neutronen und Protonen der Höhenstrahlung erzeugt. Mögliche Reaktionsverläufe sind dabei ${}^{14}_7\text{N} \xrightarrow{{}^1_0\text{n}, {}^3_1\text{H}} {}^{12}_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O} \xrightarrow{{}^1_0\text{n}, {}^3_1\text{H}} {}^{14}_7\text{N}$, ${}^{14}_7\text{N} \xrightarrow{{}^1_1\text{p}, {}^3_1\text{H}}$ Spallationsprodukte oder ${}^{16}_8\text{O} \xrightarrow{{}^1_1\text{p}, {}^3_1\text{H}}$ Spallationsprodukte.

Das so entstandene Tritium wird zum größten Teil durch Aufoxidierung in Sauerstoffverbindungen in Form von HTO gebunden. Die HTO-Moleküle gelangen zusammen mit den in der Troposphäre vorhandenen Wassermolekülen in Form von Regen auf die Erdoberfläche. Die Gleichgewichtskonzentration des natürlich gebildeten Tritiums in Niederschlägen liegt bei fünf Tritium-Molekülen pro 10^{18} Wasserstoffatomen ($\cong 1,184 \cdot 10^{-4}$ Bq ${}^3\text{H}$ pro 1 L Wasser) [33]. Die Maßeinheit für Tritium in Wasser ist die sogenannte „*Tritium Unit*“ (TU). Dabei entspricht eine Einheit einem Tritium-Atom pro 10^{18} Wasserstoffatomen. In SI Einheiten sind das etwa $0,118 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ bzw. $3,19 \text{ pCi}\cdot\text{L}^{-1}$. Im Jahre 1979 gab das „*National Council on Radiation Protection and Measurement*“ (NCRP) das durch die kosmische Höhenstrahlung weltweit erzeugte Tritium-Inventar mit 20 MCi an, was umgerechnet etwa 7 kg und einer Produktionsrate von $400 \text{ g}\cdot\text{a}^{-1}$ entspricht. Ungefähr 99% des Tritiums liegt als Wasser in der Form von HTO vor und nimmt in dieser Verbindung am Wasserkreislauf der Erde teil [34]. Die jährliche natürliche Tritium-Produktionsrate unterliegt auf Grund des Auftretens erhöhter Sonnenaktivität während der alle elf Jahre wiederkehrenden

Sonnenzyklen nach Schätzungen von Fireman et al. [35] und Flamm et al. [36] Schwankungen von bis zu 200%.

Die industrielle Erzeugung von Tritium erfolgt zumeist durch Neutronenbeschuss von ${}^6\text{Li}$ in Nuklearreaktoren nach folgender Gleichung:



Eine weitere Möglichkeit besteht in der Neutronenaktivierung von Helium nach Gleichung (2.14).



Die dabei entstehenden positiv geladenen Tritium-Ionen werden durch Addition an eine ungesättigte Verbindung stabilisiert [37]. Industriell dargestelltes Tritium dient zum Beispiel in der Isotopentechnik häufig als Radioindikator oder Tracer zur Markierung von organischen Verbindungen. Der in der Wasserstoffbombe unkontrolliert stattfindende Kernprozess



stellt zugleich den aussichtsreichsten Prozess für die Gewinnung von Kernenergie durch Kernfusion dar, wobei das benötigte Tritium im Fusionsreaktor selbst nach Gleichung (2.13) ständig neu erbrütet wird [38]. Weitere anthropogene Quellen für Tritium sind, wie bereits eingangs erwähnt, kerntechnische Anlagen, die bis zum Jahre 1962 durchgeführten Kernwaffentests und in geringem Maße auch Teilchenbeschleuniger.

Schwerwasser moderierte Reaktoren erzeugen während des Betriebs durch Neutroneneinfang des Moderatormediums kontinuierlich Tritium nach Gleichung (2.16).



Der FRM-II in München verfügt deshalb nach einem Jahr Laufzeit bereits über ein Tritiuminventar von etwa 10^{16} Bq.

2.2.3. Physikalische und chemische Eigenschaften

In *Tab. 1* sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Tritium zusammengefasst. Die weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften des Tritiums sind mit denen des Wasserstoffs nahezu identisch. Tritium-Gas ist geschmacks- und geruchslos und bedeutend leichter als Luft. Beim Verbrennen von Tritium und Sauerstoff entsteht tritiiertes Wasser, respektive Tritiumoxid.

Tab. 1: Physikalische Eigenschaften von Tritium [39].

Zerfallsschema	${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + e^- + \bar{\nu}_e$
Halbwertszeit τ / a	12,3232
Zerfallskonstante $\lambda / [s^{-1}]$	$1,782 \cdot 10^{-9}$
Spezifische Aktivität $A_{\text{spez}} / [Bq \cdot g^{-1}]$	$3,558 \cdot 10^{14}$
Mittlere β -Energie E_{av} / keV	5,685
Maximale β -Energie E_{max} / keV	18,54
Zerfallsenergiedichte $\delta_{\text{dec}} / [W \cdot g^{-1}]$	0,324
Atomgewicht m / u	3,0160497
Kernspin S	+ 1/2

Wird Tritium inkorporiert, so verteilt es sich gleichmäßig im Körperwasser und wird dann nach Bennet et al. [40] mit drei unterschiedlichen biologischen Halbwertszeiten von 9, 30 und 450 Tagen wieder ausgeschieden.

2.2.4. Akkumulation und Separation

Akkumulation (von lat. *accumulare* = anhäufen, ansammeln) bezeichnet die Vermehrung eines Stoffes oder einer Substanz in einem definierten System. Allgemein gilt es, Akkumulation und Separation (von lat. *Separare* = absondern, trennen) zu unterscheiden. Eine Akkumulation / Anreicherung bringt stets auch eine Abreicherung an anderer Stelle mit sich [41]. Um eine Aussage über eine Anreicherung treffen zu können, wird der Bezug zur Ausgangssituation benötigt.

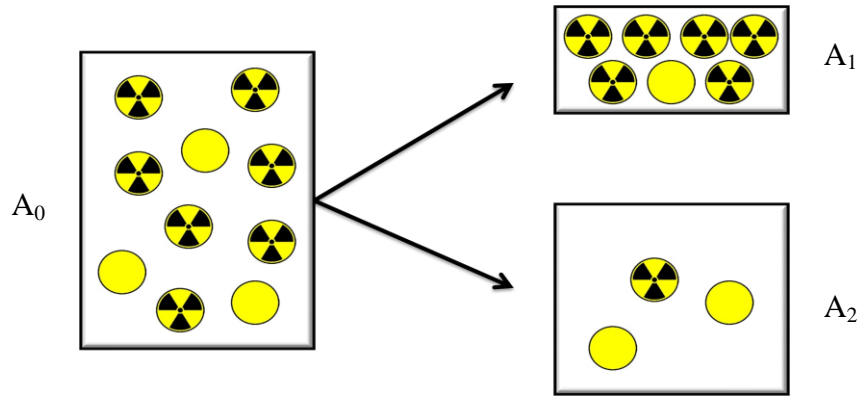


Abb. 1: Vergleich der Konzentrationsänderung bei einer Stofftrennung. A_0 bezeichnet die Ausgangssituation und A_1 bzw. A_2 den angereicherten respektive abgereicherten Zustand bezogen auf das radioaktive Isotop, gekennzeichnet durch das Strahlenrad.

Sei A_0 die spezifische Ausgangsaktivität zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ und A_1 bzw. A_2 die jeweilige Endaktivität zu einem beliebigen Zeitpunkt t , so lässt sich der Anreicherungsfaktor z formulieren als:

$$z_1 = \frac{A_1}{A_0} \quad \text{bzw.} \quad z_2 = \frac{A_2}{A_0} \quad (2.17)$$

Im Falle von $z > 1$ spricht man von einer Anreicherung. Ist $z < 1$ spricht man von einer Abreicherung. Der Quotient aus An- und Abreicherung kann als Maß für die Effektivität einer Trennung dienen. Beim Vergleich von zwei nebeneinander vorliegenden Phasen wird der daraus resultierende Verteilungs- oder Separationsfaktor β genannt. Im Falle von tritiiertem Wasser steht das Verhältnis der Molekülzahlen $n(\text{HTO})$ und $n(\text{H}_2\text{O})$ dabei mit dem Atomverhältnis T/H über folgende Beziehung im Zusammenhang:

$$\frac{T}{H} = \frac{n \text{ HTO}}{2n \text{ H}_2\text{O} + n \text{ HTO}} \quad (2.18)$$

Die Zahl der HTO-Moleküle ist im Regelfall sehr viel kleiner als die der H_2O -Moleküle, wodurch sich der auf das Atomverhältnis bezogene Verteilungs- bzw. Separationsfaktor für das System Wasser-Dampf durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$\beta = \frac{\left(\frac{T}{H}\right)_{\text{liq}}}{\left(\frac{T}{H}\right)_{\text{gas}}} \quad (2.19)$$

Mit:

$\left(\frac{T}{H}\right)_{liq}$: Atomverhältnis Tritium zu Protium in der flüssigen Phase

$\left(\frac{T}{H}\right)_{gas}$: Atomverhältnis Tritium zu Protium in der Gasphase

Für den Phasenübergang flüssig-gas zeigt der Separationsfaktor β eine dem Dampfdruck entsprechende Temperaturabhängigkeit (Abb. 2) [42-44].

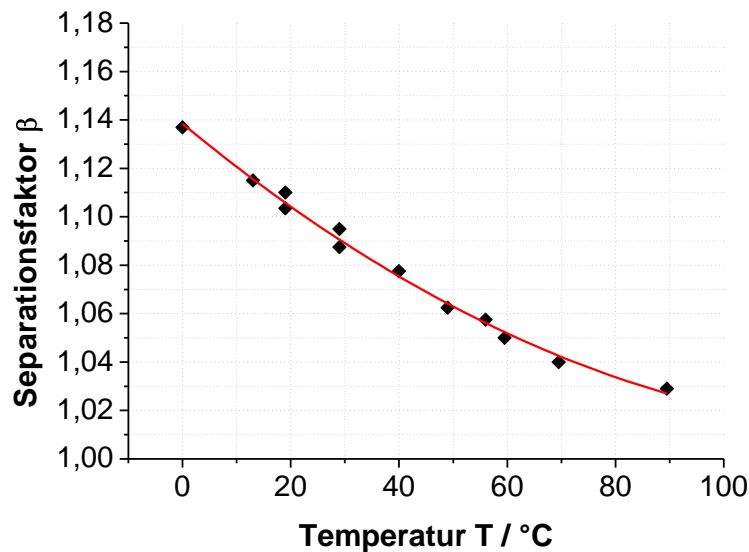


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit des Separationsfaktors β für HTO zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase.

Beim Wasser müssen auf Grund des deutlichen Masseunterschieds von H_2O und HTO (~10%) physikalische Anreicherungsmechanismen in Betracht gezogen werden.

2.3. Isotopie-Effekte

„Die Unterschiede in den Eigenschaften der Isotope eines Elements sowie die daraus resultierenden Wirkungen werden als Isotopie-Effekte bezeichnet“ [45]. Unter Ausschluss typischer kernphysikalischer Unterschiede der Nuklide in der Kernstabilität, im Kernvolumen und im Kernmagnetismus bezeichnen Isotopie-Effekte alle Unterschiede im Verhalten isotoper Systeme, die durch die Masseunterschiede der Isotope bedingt sind. Die Größe des Isotopie-

Effektes hat beim leichtesten Element des Periodensystems ihr Maximum und nimmt mit steigender Ordnungszahl der Elemente ab. Isotopie-Effekte an Elementen oberhalb der Kernladungszahl 10 sind bereits so klein, dass sie im Allgemeinen nur mit hochempfindlichen Messmethoden nachweisbar und für viele Zwecke vernachlässigbar sind [46]. Das Masseverhältnis $T:H = 3:1$ ist das größte aller isotopen Atomarten. Dementsprechend ist hier auch der größte Isotopie-Effekt zu erwarten. Es liegt nahe, das unterschiedliche Verhalten der Isotope eines Elements an Gleichungen zu prüfen, in die die relative Atommasse eingeht. Der Gleichverteilungssatz der klassischen statistischen Mechanik für die Energie ist eine Grundgleichung der klassischen Physik und Chemie und kann geschrieben werden als:

$$\frac{m_1}{2} \cdot \bar{v}_1^2 = \frac{m_2}{2} \cdot \bar{v}_2^2 = \frac{3}{2} k \cdot T \quad (2.20)$$

Mit:

$m_{1/2}$: Masse des leichten/schweren Isotops g

$\bar{v}_{1/2}^2$: Mittleres Quadrat der Geschwindigkeit des leichten/schweren Isotops $[m \cdot s^{-2}]$

k : Boltzmann-Konstante $[J \cdot K^{-1}]$

T : Absolute Temperatur K

Aus Gleichung (2.20) folgt das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{\bar{v}_1^2}{\bar{v}_2^2} = \frac{m_2}{m_1} \quad (2.21)$$

Gleichung (2.21) stellt somit bereits eine vereinfachte Grundlage für physikalisch-kinetische Isotopie-Effekte dar, wie sie bei Transportvorgängen (z.B. Elektrolyse) in Erscheinung treten. In ähnlicher Weise lassen sich Isotopie-Effekte in Atom- und Molekülspektren voraussagen. Der Zusammenhang zwischen relativer Atommasse und Frequenz geht aus folgender Gleichung hervor:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{red}}} \quad (2.22)$$

Mit:

ν : Schwingungsfrequenz $[s^{-1}]$

m_{red} : Reduzierte Masse g

Die reduzierte Masse

$$\frac{1}{m_{red}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (2.23)$$

Mit:

$m_{A/B}$: Masse des leichten/schweren Isotops g

ändert sich bei der Substitution von einem der beteiligten Atome A und B durch ihre Isotope und bewirkt demzufolge eine Frequenzverschiebung. Vergegenwärtigt man sich nun, dass Schwingungen auch in den zu chemischen Wechselwirkungen führenden Energieverteilungen der Atome und Moleküle eine zentrale Rolle spielen, so liefert dies eine plausible Erklärung für reaktionskinetische und thermodynamische Isotopie-Effekte.

Nach den Gesetzen der Quantenmechanik wird das Potentialminimum auch bei sehr tiefen Temperaturen nicht erreicht. Es bleibt stets zumindest eine der Nullpunktsenergie

$$E_0 = \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu \quad (2.24)$$

Mit:

E_0 : Nullpunktsenergie J

h : Planck'sches Wirkungsquantum $J \cdot s$

entsprechende Nullpunktsschwingung vorhanden. Da sich die Schwingungsfrequenzen ν_H und ν_T auf Grund des Masseinflusses nach Gleichung (2.22) unterscheiden, sind auch E_0^H und E_0^T verschieden, wobei $E_0^T < E_0^H$ ist (Abb. 3 (I)). Dieser Unterschied in den Nullpunktsenergien der Isotope ist eine der Ursachen zahlreicher Isotopie-Effekte in der Thermodynamik und Reaktionskinetik. In der Reaktionskinetik ist jedoch nicht nur die Nullpunktsenergie,

sondern vielmehr die Differenz zwischen Ausgangs-Energieniveau und Übergangszustand ($\hat{=}$ Aktivierungsenergie E_A) von entscheidender Bedeutung. Wie in *Abb. 3 (II)* dargestellt, soll der Übergangszustand dabei keine eigene Nullpunktsenergie besitzen, da die Streckerschwingung dort in eine Translationsschwingung übergegangen ist.

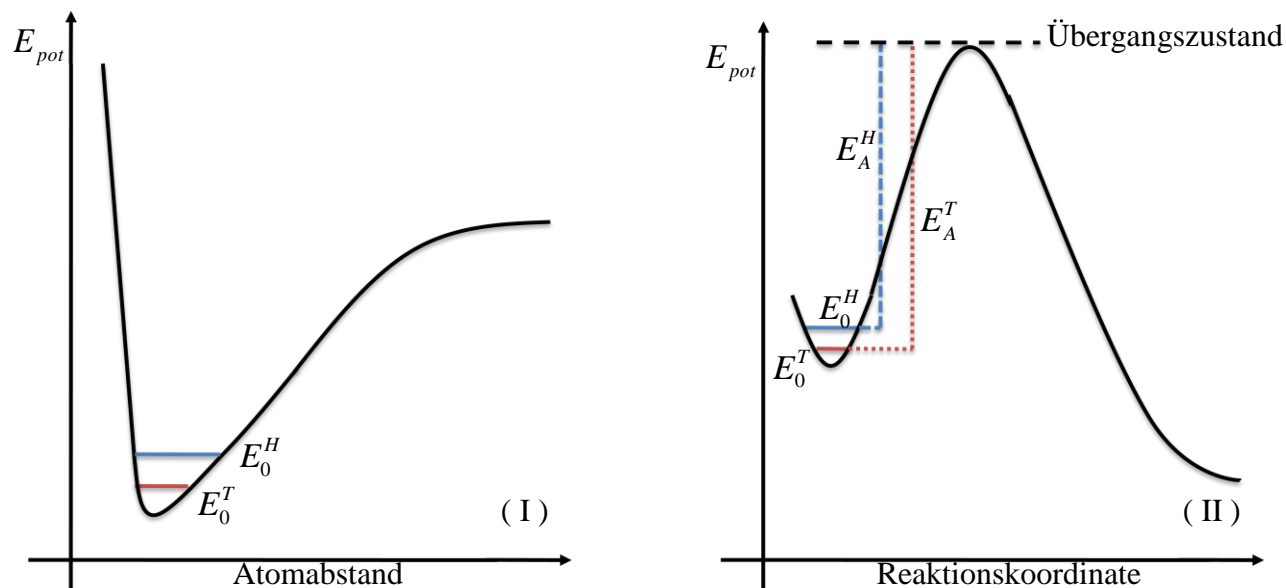


Abb. 3: (I) – Potentialkurve eines Wasserstoffatoms mit den Nullpunktsenergien E_0 der Wassertoffisotope Protium und Tritium; (II) – Aktivierungsenergien E_A der Wasserstoffisotope Protium und Tritium. E_0 wird hier mit der Energie des Ausgangszustands der Reaktion gleichgesetzt.

Das schwere Isotop benötigt also die größere Aktivierungsenergie und reagiert demzufolge langsamer als das leichtere. Besonders deutlich wird dies wiederum anhand der drei Isotope des Wasserstoffs (H Protium, D Deuterium, T Tritium). Diese bilden sowohl drei homonukleare (H_2 , D_2 , T_2) als auch drei heteronukleare (HD, DT, HT) Moleküle. *Tab. 2* zeigt die aus den Massenunterschieden resultierenden, voneinander abweichenden Nullpunkts- und Dissoziationsenergien. Erwartungsgemäß zeigen dabei die tritiierten Wasserstoffisotope, entsprechend *Abb. 3 (I + II)*, die jeweils niedrigste Nullpunkts- und größte Dissoziationsenergie. Das bedeutet, dass diese Verbindungen am stabilsten sind.

Tab. 2: Nullpunkts- und Dissoziationsenergien der isotopen Wasserstoffmoleküle [39].

Molekül	Nullpunktsenergie / $[kJ \cdot Mol^{-1}]$	Dissoziationsenergie / $[kJ \cdot Mol^{-1}]$
H ₂	25,96	432,08
HD	22,53	435,51
HT	21,26	436,78
D ₂	18,44	439,61
DT	16,85	441,18
T ₂	15,10	444,98

Einer vertiefenden theoretischen Betrachtung hält dieses einfache, allein auf Nullpunktsenergie-Differenzen von Streckenschwingungen beruhende Modell jedoch nicht stand.

2.3.1. Statistische Theorie des Isotopie-Effekts

Die verschiedenen Energieanteile und Energiezustände, über die ein System verfügt, können mathematisch idealisiert durch eine Zustandssumme Q nach Gleichung (2.25) charakterisiert werden.

$$Q = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.25)$$

Mit:

E_i : Energieniveaus aller Energieformen eines Moleküls J

g_i : Entartungsgrad des i -ten Zustands mit zugehöriger Energie E_i

Die Gesamtzustandssumme unter Berücksichtigung der wichtigsten Anteile (Translation (Tr), äußere Molekülrotation (R), Schwingung (V), Elektronenhülle (El) und Atomkern (K)) lautet dann:

$$Q = \left(\sum g_{Tr} \cdot e^{-\frac{E_{Tr}}{kT}} \right) \cdot \left(\sum g_R \cdot e^{-\frac{E_R}{kT}} \right) \cdot \left(\sum g_V \cdot e^{-\frac{E_V}{kT}} \right) \cdot g_{El} \cdot g_K \quad (2.26)$$

Auf der Grundlage von Gleichung (2.26) können nun verschiedene Arten von thermodynamischen Isotopie-Effekten aus den Verhältnissen von Zustandssumme und Isotopen Molekülen berechnet werden. Allgemein gilt dabei:

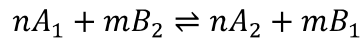
$$K = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.27)$$

Mit:

K : Gleichgewichtskonstante

$Q_{1/2}$: Zustandssumme des leichten (1) und schweren (2) Isotops

Eine Isotopenaustauschreaktion lässt sich nun schreiben als:



wobei es sich bei A und B um chemisch unterschiedliche Spezies handelt und der Subskript 1 bzw. 2 auf das leichte und schwere Isotop verweisen. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion kann folgendermaßen formuliert werden:

$$K = \frac{\left(\frac{Q_{A_1}}{Q_{A_2}} \right)^n}{\left(\frac{Q_{B_2}}{Q_{B_1}} \right)^m} = \frac{[f_A]^n}{[f_B]^m} \quad (2.28)$$

Durch Isolation der Symmetriezahlen lässt sich die reduzierte Gleichgewichtskonstante K_r einer Isotopenaustauschreaktion wie folgt formulieren:

$$K_r = \frac{\left[\frac{s_2}{s_1} \cdot f_A \right]^n}{\left[\frac{s_2}{s_1} \cdot f_B \right]^m} \quad (2.29)$$

Aus Gleichung (2.29) ergibt sich dann das reduzierte Zustandssummenverhältnis $\frac{s_2}{s_1} \cdot f$ zu [47]:

$$\left(\frac{s_2}{s_1} \right) f = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{u_{2,i}}{u_{1,i}} \cdot \frac{e^{-\frac{u_{2,i}}{2}}}{e^{-\frac{u_{1,i}}{2}}} \cdot \left(\frac{1 - e^{-u_{1,i}}}{1 - e^{-u_{2,i}}} \right) \quad (2.30)$$

Mit:

$$u_{1,i} = \frac{h \cdot \nu_{1,i}}{kT} \quad \text{und} \quad u_{2,i} = \frac{h \cdot \nu_{2,i}}{kT}$$

$\nu_{1,i}$: Schwingungsfrequenz des schweren Isotops im i-ten Zustand $[s^{-1}]$

$\nu_{2,i}$: Schwingungsfrequenz des leichten Isotops im i-ten Zustand $[s^{-1}]$

N : Anzahl der Atome

Aus dem reduzierten Zustandssummenverhältnis lassen sich einige Gesetzmäßigkeiten über die Größe und Richtung von Isotopie-Effekten ableiten.

1. Der Zahlenwert des Isotopie-Effekts ist gewöhnlich > 1 , da gilt

$$u_{2,i} / u_{1,i} \Rightarrow \frac{s_2}{s_1} \cdot f > 1 \quad (2.31)$$

2. Der Isotopie-Effekt steigt mit steigender relativer Massendifferenz der beteiligten Isotope an und ist somit am kleinsten für Transurane und am größten für Protium und Tritium. Es gilt:

$$\ln \left(\frac{s_2}{s_1} \right) \cdot f \cong m_2 - m_1 \quad (2.32)$$

3. Der Isotopie-Effekt nimmt mit steigender Temperatur ab und verschwindet bei sehr hohen Temperaturen ganz. Es gilt:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{s_2}{s_1} \cdot f \right) = 1 \quad (2.33)$$

4. Da größere Moleküle mehr Schwingungsfreiheitsgrade besitzen als kleinere, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des schwereren Isotops im größeren Molekül größer als im kleineren (Waldmann'sche Regel).

Der Separationsmechanismus an den Elektrodenoberflächen einer Elektrolysezelle kann somit auf die Wasserstoffisotopen-Austauschreaktion zwischen Wasser (H_2O/HTO) und dem sich aus Kathodenmaterial bildenden zweiatomigen Metallhydrid zurückgeführt werden [48].

2.3.2. Isotopie-Effekte an der Phasengrenze flüssig / gasförmig

Auf Grund des unterschiedlichen Dampfdrucks von HTO und H₂O führt ein Verdunsten einer ruhenden Lösung tritiierten Wassers zur Anreicherung von HTO in der flüssigen Phase. Für die irreversible Verdampfung eines flüssigen Gemisches isotoper Moleküle gilt die Rayleigh-Formel [49]:

$$c = c_0 \cdot \left(\frac{m_0}{m} \right)^{\frac{\beta-1}{\beta}} \quad (2.34)$$

Mit:

- c : Relative Häufigkeit des Isotops in der Restmenge
- c_0 : Relative Häufigkeit des Isotops in der Ausgangsmenge
- m_0 : Ausgangsmenge
- m : Restmenge
- β : Trennfaktor

2.4. Grundlagen der Elektrolyse

Elektrolyse (griechisch: mittels Elektrizität trennen) bezeichnet die Aufspaltung einer Verbindung unter Einwirkung des elektrischen Stroms. Über zwei Elektroden wird dabei Gleichstrom durch eine Flüssigkeit geleitet. An den Elektroden entstehen dadurch Reaktionsprodukte aus den im Elektrolyten enthaltenen Stoffen. Die Elektrolyse ist also ein Vorgang, der durch eine von außen angelegte elektrische Spannung erzwungen wird.

2.4.1. Geschichtliches

Anfang des 19. Jahrhunderts machten Wissenschaftler beim Studium der Elektrolyse eine Reihe von überraschenden Entdeckungen. So stellte sich beispielsweise heraus, dass Wasser, das man bis dahin als Element angesehen hatte, weil man es mit den üblichen Verfahren nicht trennen konnte, bei der Elektrolyse in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wurde. Im Jahre 1807 fand Humphry Davy (1778-1829) heraus, dass aus Soda (Na₂CO₃) und Pottasche (K₂CO₃), zwei Stoffen, die damals ebenfalls als Elemente angesehen wurden, mit Hilfe der Elektrolyse zwei „neue“ Metalle gewonnen werden konnten, nämlich Natrium (engl. sodium)

und Kalium (engl. potassium). Barium, Magnesium und Strontium sind weitere Beispiele für Metalle, die auf diese Weise entdeckt wurden. Waren diese ersten Entdeckungen auf dem Gebiet der Elektrolyse rein qualitativ, so wuchs schnell das Bedürfnis, die Vorgänge auch quantitativ zu verstehen und beschreiben zu können, zumal rasch erkannt wurde, welche enorme Bedeutung die Elektrolyse für die Herstellung chemisch reiner Metalle sowie für die Galvanotechnik haben würde. Michael Faraday (1791-1867), ein früherer Mitarbeiter von Davy, führte hierzu die ersten systematischen Untersuchungen durch.

2.4.2. Die Faraday'schen Gesetze

Die von Michael Faraday festgestellten Beziehungen zwischen dem Stromfluss bei der Elektrolyse und den an den Elektroden abgeschiedenen Stoffmengen lassen sich in zwei Gesetzen zusammenfassen [50-52].

1. Faraday'sches Gesetz

Die bei einer Elektrolyse an den Elektroden abgeschiedene Stoffmenge m ist der Stromstärke I und der Zeit t , also der durch den Elektrolyten geflossenen Elektrizitätsmenge Q , direkt proportional.

$$m = \ddot{A} \cdot I \cdot t = \ddot{A} \cdot Q \quad (2.35)$$

Unter \ddot{A} versteht man das elektrochemische Äquivalent. Es ist eine Bezeichnung für die Strommenge, die nötig ist, um ein Mol einwertiger Ionen, oder allgemein ein Äquivalent eines Elements oder ein Mol einer Verbindung an den Elektroden einer Elektrolysezelle abzuscheiden oder umzusetzen. Dieses Gesetz besagt indirekt auch, dass andere Größen, wie die Elektrolytkonzentration, Temperatur, Elektrodenbeschaffenheit oder Elektrodengeometrie usw. keinen Einfluss auf die abgeschiedene Masse haben.

2. Faraday'sches Gesetz

Die gleiche Elektrizitätsmenge scheidet aus verschiedenen Elektrolyten gleiche Äquivalentgewichte der Stoffe ab. Mit Äquivalentgewicht bzw. Grammäquivalent bezeichnet man den Quotienten aus Atomgewicht und Wertigkeit.

$$Q \cdot z = n \cdot F \quad (2.36)$$

Die Elektrizitätsmenge, die benötigt wird, um ein Grammäquivalent abzuscheiden, beträgt 96485,309 C. Dementsprechend wird die Größe $F = 96485,309 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ als Faraday-Konstante bezeichnet [53].

$$F = N_A \cdot e \quad (2.37)$$

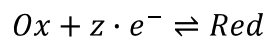
Mit:

N_A : Avogadro-Konstante $[mol^{-1}]$

e : Elektrische Elementarladung C

2.4.3. Nernst'sche Gleichung

Unter Zersetzungsspannung versteht man die zur Durchführung einer Elektrolyse mindestens benötigte Differenz der Elektrodenpotentiale von Anode und Kathode. Elektrodenpotentiale werden relativ zu einem Bezugspunkt definiert. Man wählt die Normalwasserstoffelektrode, deren Standardelektrodenpotential willkürlich gleich Null gesetzt wird. Nernst hat nun in Analogie zum chemischen Potential über die Definition eines elektrochemischen Potentials die Nernst'sche Gleichung abgeleitet, die die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Elektrodenpotentials E beschreibt. Für das Redoxgleichgewicht



gilt:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (2.38)$$

Mit:

E : Elektrodenpotential V

E_0 : Standardreduktionspotential V

R : Universelle Gaskonstante $\left[\frac{J}{K \cdot mol} \right]$

T : absolute Temperatur K

z : Anzahl der Äquivalentladungen

$a_{ox/red}$: Aktivität der oxidierten / reduzierten Form der Reaktionspartner

In der Praxis zeigt sich jedoch, dass zur Durchführung der Elektrolyse oft eine höhere Klemmspannung angelegt werden muss, als die aus den Standardelektrodenpotentialen der einzelnen Elektrodenreaktionen berechnete Zersetzungsspannung. Mögliche Ursachen hierfür sind:

- Zur Überwindung des elektrischen Widerstandes einer Zelle, einschließlich ihrer leitenden Verbindungen und den Kontaktstellen zwischen Kabeln und Elektroden ist eine zusätzliche Spannung nötig.
- Beim Anlegen einer Gleichspannung bildet sich an der Grenzfläche Elektrodenoberfläche / Elektrolytlösung die sogenannte elektrochemische Doppelschicht (Stern'sches Modell). Diese muss von den geladenen Teilchen überwunden werden, damit sie die Elektrodenoberfläche erreichen und reagieren können. Hierfür ist eine zusätzliche Spannung nötig.
- Die Zersetzungsspannung kann in Folge des Auftretens einer kinetischen Hemmung der Elektrodenreaktion erheblich überschritten werden. Um die Aktivierungsenergie der Reaktion der Ionen an der Elektrodenoberfläche zu überwinden, muss eine zusätzliche Spannung aufgebracht werden. Die wichtigsten Arten der Überspannung sind die Durchtritts-, Diffusions-, Reaktions- und Kristallisationsüberspannung.

2.4.4. Leitfähigkeit – Starker Elektrolyt

Ein starker Elektrolyt liegt in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor. Die gelösten Ionen bewegen sich mit einer von der Temperatur abhängigen Geschwindigkeit zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und stoßen dabei fortwährend zusammen. Legt man nun ein elektrisches Feld an, so wird die untergeordnete Wärmebewegung mit einer Drift der Ionen in Richtung der Kraft $F = q \cdot E$ (q = Ladung) im elektrischen Feld E überlagert. Diese beschleunigte Bewegung wird durch die Zusammenstöße mit den Lösungsmolekülen gebremst. Dies kann als Reibung des Ions in der Lösung beschrieben werden. Die Reibungskraft ist proportional der Geschwindigkeit v des Ions und diese wiederum ist proportional der elektrischen Feldstärke in der Lösung. Die pro Zeiteinheit transportierte Ladungsmenge ergibt sich aus Multiplikation dieser Driftgeschwindigkeit mit der Zahl der Ladungsträger pro Volumeneinheit und der Zahl der Ladungen der Ladungsträger und ist ein Maß für die Leitfähigkeit eines Elektrolyten.

Für starke Elektrolyte wird erwartet, dass die sogenannte spezifische Leitfähigkeit proportional der Konzentration ist. Die spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung lässt sich wie folgt formulieren [54]:

$$\kappa = \frac{C}{R} = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (2.39)$$

Mit:

κ : Spezifische Leitfähigkeit $[S \cdot m^{-1}]$

C : Zellkonstante $[cm^{-1}]$

R : Widerstand Ω

ρ : Spezifischer Widerstand S

l : Abstand cm

A : Elektrodenfläche $[cm^2]$

Das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeit zur Äquivalentkonzentration \hat{c} (Normalität) wird als Äquivalentleitfähigkeit Λ bezeichnet.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\hat{c}} \quad (2.40)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit sollte für starke Elektrolyte unabhängig von der Konzentration sein. Dies trifft in Wirklichkeit jedoch nur für unendliche Verdünnungen zu. Bei höheren Konzentrationen tritt eine Wechselwirkung der Ionen untereinander auf, aus der eine Verringerung der Äquivalentleitfähigkeit resultiert. Entsprechende Gesetzmäßigkeiten wurden in der Theorie von Debye, Hückel und Onsager formuliert. Der Erlanger Physiker Friedrich Kohlrausch konnte beweisen, dass bei niedriger Konzentration starke Elektrolyte dem später nach ihm benannten Gesetz folgen (Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz):

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A \cdot \sqrt{\hat{c}} \quad (2.41)$$

Mit:

Λ_{∞} : Molare Grenzleitfähigkeit $[S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}]$

A : Konstante, die von der Wertigkeit des Salzes abhängt

Die molare Grenzleitfähigkeit ist ein Maß für die Leitfähigkeit einer idealen Lösung (keine Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern in der Lösung) und kann durch Extrapolation des molaren Leitfähigkeitsverlaufs auf eine Konzentration von Null erhalten werden. Unter Annahme, dass sich die molare Grenzleitfähigkeit additiv aus einem anionischen und kationischen Teil zusammensetzt, kann die Grenzleitfähigkeit einer Substanz nach:

$$\Lambda_{\infty} = \nu_+ \lambda_{+, \infty} + \nu_- \lambda_{-, \infty} \quad (2.42)$$

Mit:

$\nu_{+/-}$: Verhältnis der Kationen und Anionen im Elektrolyten

$\lambda_{+/-, \infty}$: Molare Grenzleitfähigkeit des Kations bzw. des Anions $[S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}]$

aus den Grenzleitfähigkeiten anderer Substanzen berechnet werden (Kohlrausch'sches Gesetz von der Unabhängigkeit wandernder Ionen). Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, kann im für die durchgeführten Experimente relevanten Temperaturbereich, als linear angesehen werden.

$$\kappa = \alpha \cdot T + \kappa_0 \quad (2.43)$$

Mit:

κ_0 : Spezifische Leitfähigkeit bei $T = 273,15 \text{ K}$ $[S \cdot m^{-1}]$

α : Temperaturkoeffizient

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wird zur Erhöhung der Leitfähigkeit des eingesetzten tritiierten Wassers Natriumhydroxid (NaOH) zugesetzt. Aus den durch Verwendung der Debye-Hückel-Onsager-Theorie erhaltenen Einzelleitfähigkeiten von Na^+ und OH^- bei unterschiedlichen Temperaturen [55, 56] lassen sich durch

lineare Regression die in *Tab. 3* dargestellten Werte für α und κ_0 der Gleichung (2.43) bestimmen.

Tab. 3: Elektrische Leitfähigkeiten nach der Debye-Hückel-Onsager-Theorie; Steigung α und Achsenabschnitt κ_0 nach linearer Approximation der Leitfähigkeit.

Temperatur T / K	291,15	298,15
$\Lambda_{+, \infty}(\text{Na}^+) / [S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$	43,5	50,1
$\Lambda_{-, \infty}(\text{OH}^-) / [S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$	172	198,6
$\kappa_0 / [S \cdot \text{m}^{-1}]$	130,3	
α	4,7	

Die molare Grenzleitfähigkeit von NaOH bei einer Temperatur von 298,15 K ergibt sich nach Gleichung (2.42) unter Verwendung der Daten in *Tab. 3* zu $248,7 [S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$.

2.4.5. Wasserelektrolyse

Vergleicht man die elektrische Leitfähigkeit unterschiedlicher Ionen, so stellt man fest, dass diese, wie in *Tab. 4* dargestellt, von der Ionengröße abhängig ist [54]. Auffällig ist jedoch auch, dass die Leitfähigkeit der Oxonium- und Hydroxidionen in wässriger Lösung deutlich größer zu sein scheint als die anderer Ionen.

Tab. 4: Molare Grenzleitfähigkeiten unterschiedlicher Ionen bei 298,15 K.

	H^+	K^+	NH_4^+	Na^+	Ag^+
$\Lambda_{+, \infty} / S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	349,8	73,5	73,4	50,1	61,9
	OH^-	Cl^-	I^-	NO_3^-	
$\Lambda_{-, \infty} / S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	198	76,3	76,8	71,4	

Der Grund hierfür ist ein besonderer Wanderungsmechanismus dieser Ionen (Grotthus Mechanismus). Wie in *Abb. 4* gezeigt, stellt man sich dabei vor, dass H_2O -Moleküle in der Lösung über Wasserstoffbrückenbindungen Ketten bilden. Ein Ladungstransport erfolgt nun

durch das „Umklappen“ der Bindungen und nicht explizit durch Wanderung der Ionen. Somit bleibt den Ionen ein Großteil des mit Reibung verbundenen Weges erspart.

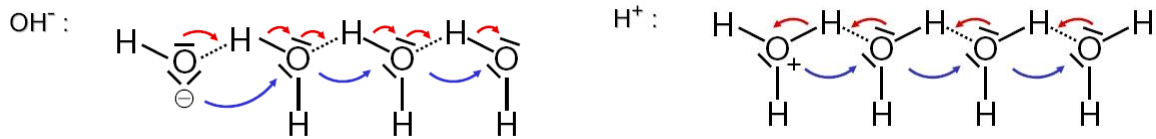
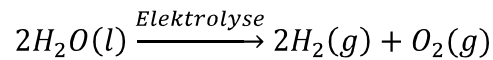
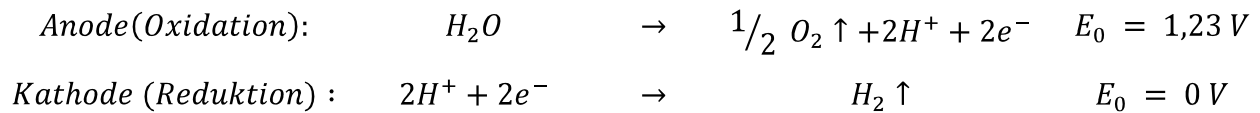


Abb. 4: Skizze des Grotthus Mechanismus.

Diese besondere Stellung nehmen Oxonium- und Hydroxidionen in wässrigen Lösungen nur deshalb ein, weil sie durch Autoprotolyse des Wassers entstehen. Die Elektrolyse von Wasser besteht aus zwei Teilreaktionen, die an den beiden Elektroden ablaufen. Das Gesamtreaktionsschema dieser Redoxreaktion lautet:



Die einzelnen Elektrodenprozesse lauten:



Die Elektrodenpotentiale für die beiden Elektrodenreaktionen lassen sich mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung ableiten (Abb. 5).

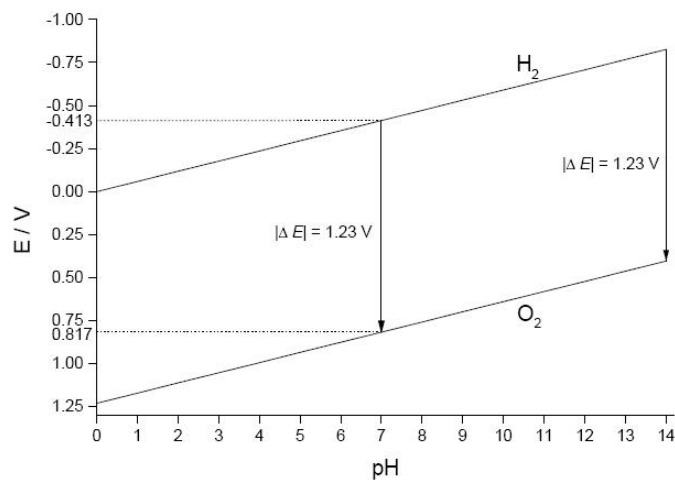


Abb. 5: pH-Abhängigkeit der Elektrodenpotentiale der Redoxsysteme H^+ / H_2 und $\text{H}^+, \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ bei $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ und $T = 298,15 \text{ K}$.

Man erhält zwei parallele Geraden mit der Steigung $-0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}^{-1}$. Die Potentialdifferenz ΔE ist also pH-unabhängig.

2.4.6. Faraday-Wirkungsgrad

Der Faraday-Wirkungsgrad bezieht sich auf die umgesetzte Ladung Q und ergibt sich demnach aus den Faraday'schen Gesetzen. Für eine Elektrolyseanlage kann er analog Gleichung (2.44) bestimmt werden.

$$\eta_F = \frac{V_{H_2}^{\text{exp}}}{V_{H_2}^{\text{th}}} \quad (2.44)$$

Mit:

$V_{H_2}^{\text{exp}}$: Experimentell entstandenes Volumen an Wasserstoff ml

$V_{H_2}^{\text{th}}$: Theoretisch entstandenes Volumen an Wasserstoff ml

Der Faraday-Wirkungsgrad sollte nahe 1 liegen. Er gibt an, wie viel des Stroms in der gewünschten Reaktion tatsächlich umgesetzt wird. Ist der Faraday-Wirkungsgrad deutlich kleiner 1, so ist das ein Indiz für möglicherweise unerwünscht ablaufende Nebenreaktionen.

2.4.7. Energie-Wirkungsgrad

Der Energie-Wirkungsgrad η_E einer Elektrolyseanlage kann durch den Quotienten aus Energiegehalt des gebildeten Wasserstoffs $p^{\text{aus}} J$ und der zur Bildung benötigten elektrischen Energie $p^{\text{ein}} J$ ermittelt werden. Dabei gilt für p^{aus} :

$$p^{\text{aus}} = \frac{p \cdot V_{H_2}^{\text{exp}}}{R \cdot T} \cdot \left| \Delta H^0_{H_2} \right| \quad (2.45)$$

Mit:

p : Druck $mbar$

R : Gaskonstante $\left[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \right]$

$\Delta H^0_{H_2}$: Reaktionsenthalpie der Verbrennung von $H_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\left[kJ \cdot mol^{-1} \right]$

Für p^{ein} gilt:

$$p^{ein} = U \cdot I \cdot t \quad (2.46)$$

Mit:

U : Spannung V

I : Stromstärke A

t : Zeit s

Und somit folgt für den Energie-Wirkungsgrad:

$$\eta_E = \frac{p^{aus}}{p^{ein}} = \frac{1}{U \cdot I} \cdot \frac{V_{H_2}^{exp}}{t} \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot \left| \Delta H^0_{H_2} \right| \quad (2.47)$$

Der Energie-Wirkungsgrad ist deutlich kleiner als 1, da die Zersetzungsspannung des Wassers stets größer ist als die aus der Nernst-Gleichung (2.38) berechnete EMK (*ElektroMotorische Kraft*) und zusätzlich auch ohm'sche Verluste in der Lösung auftreten (Wärmeentwicklung).

2.5. Grundlagen der verwendeten Messtechniken

2.5.1. β -Spektrometrie

Zur Bestimmung der Aktivität von β -strahlenden Radionukliden sind zählende (Proportionalzählrohre oder Geiger-Müller-Zählrohr) und spektrometrische (Flüssigkeitsszintillatoren, Festkörperszintillatoren, Halbleiterdetektoren) Messmethoden gebräuchlich. Die in dieser Arbeit durchgeführten Flüssigszintillationsmessungen (engl. *Liquid Scintillation Counting*, LSC) werden mit einem Flüssigszintillationszähler vom Typ Tri-Carb 3170 TR/SL durchgeführt.

Im Jahre 1950 entdeckten Kallman [57] und Reynolds [58] unabhängig voneinander, dass bestimmte organische Moleküle (Szintillatoren) nach Einwirkung ionisierender Strahlung Licht emittieren. Die Energie der ionisierenden Strahlung wird auf die Moleküle übertragen, wodurch diese in einen angeregten Zustand übergehen. Durch das Emittieren von Photonen erreichen die

Szintillatoren wieder den Grundzustand. Diese Photonen werden nach Verstärkung mittels Photomultiplier an einer Photokathode detektiert [32].

Zur LSC-Bestimmung werden Probenbehälter, sogenannte Vials aus Polypropylen, oder Glas mit einem Fassungsvermögen von bis zu 20 ml verwendet. Die zu untersuchende Probe wird in diesen Vials mit dem Szintillationscocktail vermischt und zur Messung zwischen zwei Photomultiplier platziert. Die von der Probe emittierten Photonen schlagen aus den Photokathoden der Photomultiplier Elektronen heraus, die über mehrere Dynoden beschleunigt und verstärkt, schließlich als elektrischer Strom gemessen werden können. Um eine durch elektronisches Rauschen verursachte Untergrunderhöhung zu minimieren sind die beiden Photomultiplier in Koinzidenz geschaltet. Das bedeutet, dass lediglich Impulse, die gleichzeitig in beiden Photomultipliern erzeugt werden, zum Messsignal beitragen.

Da die Form der Impulse bei Alpha- und Beta-Strahlung unterschiedlich ist, können sie durch eine Impulsformanalyse (*Pulse Shape Analysis*, PSA) unterschieden werden. Auf diese Weise lassen sich zur α / β Diskriminierung unter günstigen Bedingungen 99,99% der durch Beta- oder Gamma-Strahlung erzeugten Impulse ausblenden und somit die Untergrundzählrate zusätzlich stark reduzieren.

Die Signale gelangen nach Umwandlung mittels eines Analog-Digital-Wandlers (ADC) in einen Vielkanalanalysator (MCA). Der Einsatz eines MCA's ermöglicht es, die gemessenen Impulsraten energieaufgelöst darzustellen, denn in ihm erfolgt eine Ordnung der Signale nach der Energie und eine anschließende Zuordnung zu entsprechenden Kanälen. Somit entsteht das zur weiteren Bearbeitung benötigte Pulshöhenspektrum. Eine Skizze des Aufbaus des verwendeten LSC-Messgerätes ist in *Abb. 6* dargestellt.

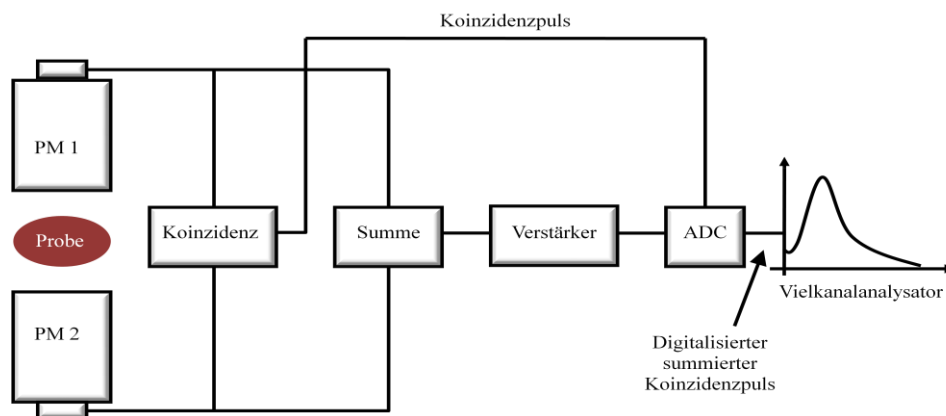


Abb. 6: Schematischer Aufbau des Tri-Carb 3170 TR/SL

2.5.1.1. *Quenching*

Unter Quenching versteht man im Allgemeinen eine Störung der Energieübertragung, welche die Anzahl der entstandenen Photonen und somit die Zählrate verringert. Man unterscheidet dabei im Wesentlichen zwischen:

- Chemischem Quenching
Entsteht, wenn Substanzen in der Probe vorhanden sind, die einen Teil der vorhandenen Energie aufnehmen und strahlungslos, z.B. in Form von Wärme, umsetzen.
- Farbquenching
Werden farbige Proben gemessen, besteht die Möglichkeit, dass Photonen absorbiert und damit die Anzahl der detektierbaren Photonen verringert wird.

Eine Charakterisierung des Quencheffekts kann über den sogenannten „*Quench Indicating Parameter*“ (QIP) erfolgen.

2.5.1.2. *Quenchkorrektur*

Für Relativmessungen, bei denen alle Proben die gleiche Matrix aufweisen, ist eine Quenchkorrektur nicht notwendig. Meist muss jedoch eine probenabhängige Korrektur dieses Effekts durchgeführt werden. Mit dem verwendeten LSC-Messgerät wird die Methode einer extern geschlossenen γ -Quelle („*transformed Spectral Index of External Standard*“ tSIE) verwendet. Die Korrektur erfolgt dabei durch eine extern geschlossene ^{133}Ba -Quelle, die in der Nähe der zu messenden Probe positioniert wird, und es so ermöglicht, ein Compton-Spektrum aufzuzeichnen. Die Form dieses Spektrums ist von der Probenmatrix abhängig und stellt somit ein Maß für den Quencheffekt der Probe dar.

2.5.1.3. *Bestimmung der gemessenen Aktivität*

Nach Nulleffektkorrektur, der von der Software des Tri-Carb 3170 TR/SL gelieferten Probenzählrate \dot{N} kann nach Gleichung (2.48) die Aktivität jeder gemessenen Probe berechnet werden.

$$A = \frac{\dot{N}}{\eta_{phys} \cdot y_i} \quad (2.48)$$

Mit:

A : Aktivität Bq

\dot{N} : Zählrate der Probe Ips

η_{phys} : Physikalischer Wirkungsgrad $[Ips \cdot Bq^{-1}]$

y_i : Emissionswahrscheinlichkeit des Übergangs $[Bq \cdot s^{-1}]$

Durch Messen einer Serie unterschiedlich gequenchter Proben bekannter Aktivität und anschließendem Auftragen des jeweiligen physikalischen Wirkungsgrades gegen den QIP-Wert entsteht die sogenannte Quenchkurve.

2.5.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX)

Einige Elektrodenoberflächen werden nach Elektrolyseeinsatz einer genaueren Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) unterzogen. Beim verwendeten REM handelt sich um das Hitachi S-570 mit einer Auflösung von < 20 nm und einer maximal einsetzbaren Probengröße mit einem Radius von 7,5 cm und einer Höhe von 3,5 cm. Die daran angeschlossene, energiedispersive Röntgenanalyseeinheit (EDX) (Oxford Link/ISIS 300) verfügt über einen Si(Li)-Detektor. Ein Element-Nachweis gelingt damit ab einer Ordnungszahl von > 5 . Die Nachweisgrenzen liegen in Bereichen von 0,5 - 10 Gewichtsprozent. Das Rasterelektronenmikroskop wird zum Darstellen von Oberflächen benutzt. In *Abb. 7* ist der Aufbau schematisch dargestellt. Durch Erhitzen eines Wolframdrahtes (Kathode) wird ein Primärelektronenstrahl erzeugt, der durch einen Steuerzylinder fokussiert wird und an einer Anode eine Beschleunigung erfährt. Anschließend wird der Primärelektronenstrahl durch elektromagnetische Spulen (Kondensator und Endlinse) gebündelt und trifft auf das zu untersuchende Objekt. Durch das XY-Ablenksystem ist es möglich, die Probe Zeile für Zeile abzutasten. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe werden nach Wechselwirkung unter anderem rückgestreute Elektronen und Sekundärelektronen emittiert. Die energiereichen, rückgestreuten Elektronen stammen aus einer Probenoberflächentiefe von ca. 0,1-1 mm und einem Anregungsvolumen von ca. $0,3-1 \mu m^3$. Die Intensität der rückgestreuten Elektronen ist proportional zur Kernladung bzw. Ordnungszahl der Elemente im Anregungsvolumen. Deshalb

können daraus erste Hinweise auf die Probenoberflächenbeschaffenheit und -homogenität gewonnen werden.

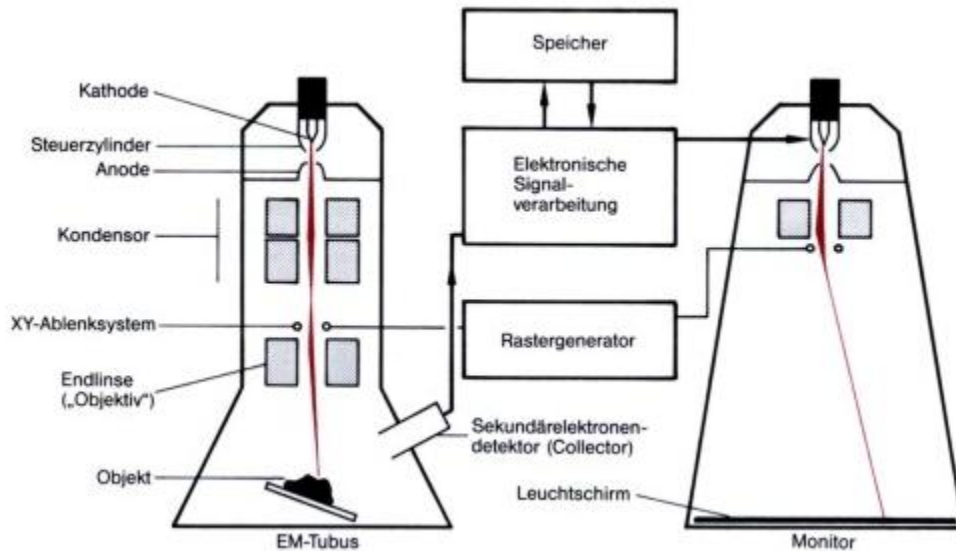


Abb. 7: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Die energiearmen Sekundärelektronen werden durch inelastische Wechselwirkungen, wobei Primärelektronen an der Elektronenhülle der Probenatome abgelenkt werden, erzeugt. Sie rühren nur von oberflächennahen Atomschichten her (Probenoberflächentiefe von ca. 1-10 nm). Sie werden in der REM standardmäßig zur Darstellung der Probenmorphologie benutzt (Ortsauflösung < 20 nm). Die langsamen Sekundärelektronen lassen sich mit einer Spannung von 200 V auf einen Detektor fokussieren. Am Detektor entstehen in einem Szintillator Lichtblitze, die von einem Photomultiplier elektrisch rückverwandelt und verstärkt werden. Dieses elektrische Signal wird auf den Bildschirm eines Monitors übertragen. Das Bild wird durch zeilenweises Abtasten der Probe aufgebaut. Die Plastizität der Proben entsteht unter anderem dadurch, dass der Detektor schräg zur Probe angeordnet ist. Aus diesem Grund erscheinen dem Detektor zugewandte Details heller und abgewandte dunkler. Neben Sekundär- und Rückstreuerelektronen entstehen auch Röntgenstrahlen. Sie werden durch Ionisationsvorgänge in den Elektronenschalen der Elemente verursacht. Da die Energie der Röntgenstrahlung von der Ordnungszahl der Atome abhängt (Moseley'sches Gesetz), kann anhand der Röntgenspektren auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen werden [59-61].

2.6. Messunsicherheit

Der Unterschied zwischen dem Sollwert einer Messgröße x_0 und dem Messwert x heißt wahrer Fehler ε . Dieser Unterschied kann absolut ($\varepsilon = x_0 - x$), relativ ($\varepsilon \cdot x^{-1}$) oder prozentual ($100 \cdot \varepsilon \cdot x^{-1}$) ausgedrückt werden.

Da der wahre Wert der Messgröße x_0 im Allgemeinen nicht bekannt ist, muss man sich durch mehrere Messungen x_1, x_2, \dots, x_n einen wahrscheinlichen Wert x_w der Messgröße verschaffen.

$$x_w = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (2.49)$$

Die Unterschiede der Messwerte vom Mittelwert bezeichnet man als scheinbare Fehler der Einzelmessung (v_i):

$$v_i = \bar{x} - x_i \quad (2.50)$$

Die Genauigkeit der Messung wird durch ein Intervall $\bar{x} \pm \xi$ ausgedrückt. Es kann erwartet werden, dass der wahre Wert der Messgröße mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit, deren Größe von ξ abhängt, in diesem Intervall liegt. Jede gemessene Impulsrate ist mit einem statistischen Fehler behaftet.

Für die Standardabweichung einer Einzelmessung kann man formulieren [29]:

$$\sigma_N = \pm \sqrt{N} \quad (2.51)$$

Der relative, zufällige Fehler s_N ist definiert als:

$$s_N = \frac{\sqrt{\sigma_N^2}}{N} \quad (2.52)$$

Damit ergibt sich für den gesamten, relativen, zufälligen Fehler des Messwertes:

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^k s_{N_i}^2} \quad (2.53)$$

Aus Gleichung (2.51) und (2.52) folgt für den absoluten statistischen Fehler der Einzelmessung mit dem Messwert M :

$$\sigma_M = s \cdot M \quad (2.54)$$

Die in dieser Arbeit angegebenen Messunsicherheiten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf ein Vertrauensniveau von 95% ($1,96 \sigma$).

Hängt die gesuchte Größe z gemäß $z = f(x)$ von der direkt beobachtbaren Größe x ab, so ist der Fehler in z aus dem Fehler in x zu bestimmen. Gemäß der Definition des Differentials einer Funktion

$$dz = f'(x) dx \quad (2.55)$$

stimmt dies umso besser mit dem Zuwachs der Funktion Δz überein, je kleiner dx gewählt wird. Da es sich im Falle der Fehler um kleine Größen ($\Delta x \ll x$) handelt, kann in Gleichung (2.55) unmittelbar Δx eingesetzt werden.

$$\Delta z \approx f'(x) \Delta x \quad (2.56)$$

Da unter den Fehlern Δz und σ_z wie auch unter Δx und σ_x positive Größen verstanden werden, ergeben sich folgende Formeln für die Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta z = \left| f'(x) \right| \Delta x \quad (2.57)$$

$$\sigma_z = \left| f'(x) \right| \sigma_x \quad (2.58)$$

Gleichung (2.56) ist nicht auf zufällige Fehler beschränkt, sondern kann zur Abschätzung der Wirkung systematischer Fehler und von Vernachlässigungen dienen. Bei Funktionen mehrerer Variablen liegt es nahe, zur angenäherten Berechnung von Δz das totale Differential zu verwenden.

Als zufälliger Größtfehler ergibt sich demnach

$$\Delta z = \left| \left(\frac{\delta z}{\delta x} \right)_{y, \dots} \right| \Delta x + \left| \left(\frac{\delta z}{\delta y} \right)_{x, \dots} \right| \Delta y + \dots \quad (2.59)$$

und als Standardabweichung

$$\sigma_z = \sqrt{\left(\left(\frac{\delta z}{\delta x} \right)_{y, \dots} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\left(\frac{\delta z}{\delta y} \right)_{x, \dots} \right)^2 \sigma_y^2 + \dots} \quad (2.60)$$

3. Experimenteller Teil

Da diese Arbeit der Entwicklung einer neuen Elektrolyseanlage zur Akkumulation von Tritium in wässrigen Lösungen dient, ist es nötig sich vorab mit einigen grundlegenden Problemstellungen vertraut zu machen.

3.1. Vorüberlegungen zur Elektrolyseapparatur

Als genereller Nachteil einer elektrolytischen Aufarbeitung von Prozesslösungen aus der nuklearen Entsorgung wird der hohe Energieverbrauch gesehen. Darum muss bereits bei der Entwicklung eines elektrolytischen Tritium-Akkumulationskonzepts dieses Kriterium berücksichtigt werden. Ein weiterer wichtiger Punkt ist das handzuhabende Volumen an später hochaktivem wässrigem Abfall. Je geringer das während der Elektrolyse in der Anlage selbst vorhandene Volumen und somit auch, das Aktivitätsinventar, umso einfacher kann mit dem System umgegangen werden. Zu guter Letzt sollte die Elektrolyseanlage und im Speziellen auch die Elektrolysezelle eine hohe Variabilität aufweisen, da um das neu entwickelte System zu optimieren, unterschiedliche Elektrodenmaterialien und Zellgeometrien untersucht werden müssen und dementsprechende Veränderungen ohne größeren Aufwand, schnell und einfach durchzuführen sein sollen.

3.1.1. Energieverbrauch – Elektrolysezelle

Man unterscheidet im Allgemeinen konventionelle monopolare von bipolaren Elektrolysezellen (*Bipolar-Zellen*, BZ). In BZ arbeiten alle Elektroden, mit Ausnahme der endständigen, terminalen Elektroden, auf einer Seite als Kathode und auf der anderen Seite als Anode. Eine Stromzuführung von außen benötigen nur die beiden terminalen Elektroden (*Abb. 8*). Der Strom tritt an einer Stelle über eine endständige Anode in die Zelle ein, durchfließt sämtliche Elektrodenräume (Kompartimente) und tritt am anderen Elektrolysezellenende über die endständige Kathode wieder aus.

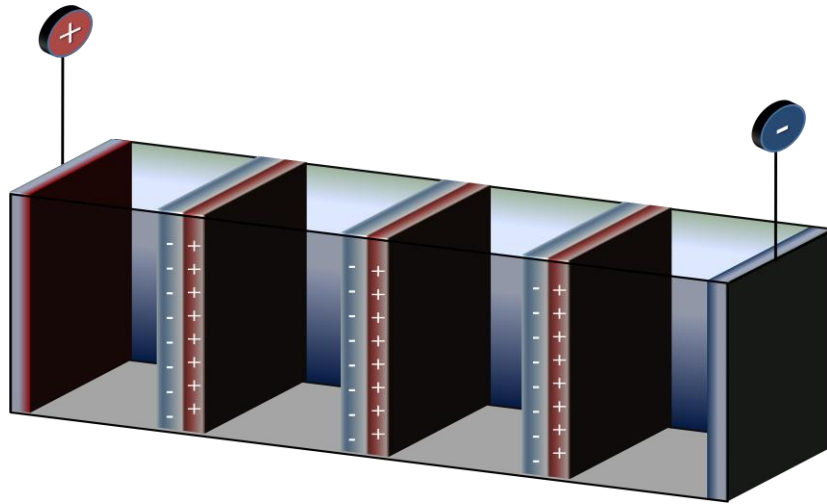


Abb. 8: Schematischer Aufbau einer multibipolaren Elektrolysezelle.

Die in *Abb. 8* dargestellte Elektrolysezelle verfügt über vier Kompartimente. Dementsprechend wären auch vier monopolare Elektrolysezellen notwendig um die gleiche Elektrolyseleistung erzielen zu können. Bipolare Elektrolysezellen haben jedoch gegenüber den konventionellen monopolaren Elektrolysezellen den Vorteil, dass die Stromverbindungen mit ihren Kontakten zwischen den einzelnen Zellen, und damit die während des Betriebs darin auftretenden Spannungsverluste entfallen. Aus diesem Grund ist diese Bauweise besonders energiesparend und somit kostengünstig. Ein Vergleich zwischen einer monopolaren, einer bipolaren und einer multibipolaren Elektrolysezelle in Bezug auf die unter definierten Randbedingungen erreichbaren Volumenreduktionsfaktoren V_{red} identischer Elektrolyseanlagen ist in *Abb. 9* dargestellt (hier zwei bipolare Elektroden; Daten aus Abschnitt 3.3.5.2 Seite 70 Experimente Nr. 34 - 37). Der Volumenreduktionsfaktor kann durch einfache Division des Anfangsvolumens des Elektrolyten V_0 durch das zum Zeitpunkt t noch im System vorhandene Elektrolytvolumen V_t nach Gleichung (3.1) berechnet werden.

$$V_{red} = \frac{V_0}{V_t} \quad (3.1)$$

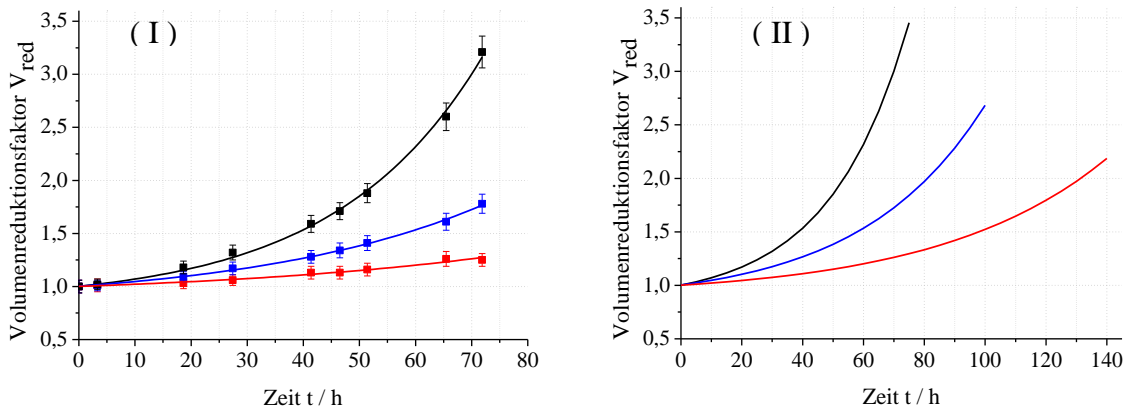


Abb. 9: (I): Volumenreduktionsfaktor bei konstanter Stromstärke und vergleichbaren Stromdichten unter Verwendung der multibipolaren (schwarze Linie), bipolaren (blaue Linie) und monopolaren (rote Linie) Elektrolysezelle; (II): Volumenreduktionsfaktor bei vorgegebener, verfügbarer Energie von 6,7 kWh unter Verwendung der multibipolaren (schwarze Linie), bipolaren (blaue Linie) und monopolaren (rote Linie) Elektrolysezelle.

In Abb. 9 (I) wird ersichtlich, dass unter Verwendung einer bipolaren bzw. multibipolaren Zelle, bei konstanter Stromstärke und vergleichbarer Stromdichte eine sowohl raschere als auch größere Volumenreduktion als im Falle einer konventionellen, monopolaren Zelle erreicht werden kann. Der elektrische Widerstand einer BZ ist jedoch deutlich größer als der einer monopolaren Versuchsanordnung. Dies hat zur Folge, dass der Energieverbrauch der multibipolaren Elektrolysezellen im Fall von Abb. 9 (I), um die größere Volumenreduktion realisieren zu können, ebenfalls deutlich höher ist als für die konventionelle Zelle. Limitiert man nun die zur Elektrolyse zur Verfügung stehende Energie auf einen festen Betrag (hier 6,7 kWh), so erhält man die in Abb. 9 (II) dargestellten Kurven für die Volumenreduktion in Abhängigkeit von der Elektrolysedauer. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reduzierung eines vorgegebenen Lösungsvolumens unter Verwendung einer multibipolaren Elektrolysezelle wesentlich effizienter und schneller abläuft als im Falle der monopolaren Versuchsanordnung. Nach Ramey et al. [62] ist es möglich, auf diese Art und Weise eine Energieeinsparung von etwa 75% zu erreichen. Aus diesem Grund soll im entwickelten Elektrolysesystem eine BZ verwendet werden. Um die experimentelle Handhabung zu erleichtern wird auf eine Zelle mit lediglich einer bipolaren Elektrode zurückgegriffen. Die Kalibrierung der aufgebauten Elektrolysesysteme und die Bestimmung der Tritium-Separationsfaktoren unterschiedlicher Elektrodenmaterialien werden dadurch nicht beeinträchtigt. Einer späteren Erweiterung hin zu multibipolaren Systemen steht

nichts im Wege. Ein zusätzlicher wichtiger Nebeneffekt bei der Verwendung von BZ im Vergleich zu einer monopolen Versuchsanordnung liegt in einer deutlichen Platzersparnis, sobald man die Anzahl an monopolen Elektrolysezellen berücksichtigt, die nötig sind, um eine identische Volumenreduktionen bei gleichen Randbedingungen zu ermöglichen.

3.1.2. Energieverbrauch – Kühlsystem – Elektrolytkreislauf

Sowohl an der Kathode als auch an der Anode treten Überspannungen auf, die die für den Zersetzungsprozess benötigte Spannung gegenüber den Berechnungen nach der Nernst-Gleichung (2.38) erhöhen. Die aufgebrauchte Überspannungsenergie geht als Wärme verloren und trägt nicht zum Stoffumsatz bei. Auch durch den elektrischen Widerstand einer Elektrolysezelle, der vom Elektrodenabstand, der Größe der Elektrodenfläche und von der Leitfähigkeit der verwendeten Zelle abhängt, geht Energie in Form von Wärme verloren. Nach Gleichung (2.30) nimmt die Temperatur direkten Einfluss auf den Isotopentrennfaktor eines Elektrolysesystems. Dabei nimmt der Separationsfaktor nach Gleichung (2.33) mit zunehmender Temperatur stetig ab. Um den Tritium-Separationsfaktor zu maximieren, muss also die bei der Elektrolyse entstehende Wärme möglichst effektiv aus dem System abgeführt werden. Um einen Zusammenhang zwischen den ermittelten Isotopentrennfaktoren einzelner Experimente herstellen zu können, ist es demnach nötig, die während eines Experiments vorherrschende Temperatur kontinuierlich zu kontrollieren und aufzuzeichnen. Neben dem möglichen positiven Einfluss einer Temperaturkontrolle auf den Isotopentrennfaktor können durch aktive Kühlung der Prozesslösung auch die Verdunstungsverluste deutlich reduziert und somit die Umweltverträglichkeit des Gesamtkonzepts erhöht werden.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, die Elektrolysezelle selbst oder auch das gesamte Elektrolysesystem in einem temperierten Kühlbad aufzubauen [63]. Dies erscheint jedoch für die vorliegende Problemstellung, auf Grund der großen Volumina der Abfalllösungen, keine geeignete Lösung zu sein. Vielversprechender ist in diesem Fall das Integrieren einer Kühlwendel in einen bestehenden Elektrolytkreislauf. Wird der durch den Elektrolyseprozess entstehende Verlust an Elektrolytlösung im Systemkreislauf dann durch kontinuierlich zulaufende Stammlösung (aufzuarbeitende, tritiumhaltige, wässrige Lösung) kompensiert, kann das tatsächlich aktiv prozessierte Lösungsvolumen vergleichsweise gering gehalten werden. Ein Austausch der Wasserstoffisotope mit der Atmosphäre über die Flüssigkeitsoberfläche ist somit

auf Grund der kleineren realisierbaren Flüssigkeitsoberfläche ebenfalls als deutlich geringer einzuschätzen als bei Aufarbeitung des großen Gesamtvolumens.

Bei aktiver Kühlung der Prozesslösung muss jedoch auch der Separationsfaktor an der Phasengrenze flüssig-gasförmig nach Gleichung (2.34) beachtet werden. Dieser Effekt führt zu einer zusätzlichen Erhöhung der Trennleistung eines Elektrolysesystems und muss deshalb bei der späteren Berechnung der isolierten, elektrodenmaterialspezifischen Tritium-Separationsfaktoren abgezogen werden. Ein weiterer Vorteil eines Kreislaufelektrolysesystems liegt in der kontinuierlichen Durchmischung der Elektrolytlösung durch den stetigen Stofftransport durch die Elektrolyseanlage. Lokale Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten werden somit verhindert und identische Bedingungen an jedem Punkt in der Anlage geschaffen.

3.1.3. Energieverbrauch – Wirkungsgrade – Rückgewinnung

Die Wahl geeigneter Elektrodenmaterialien ist sowohl für auftretende Überspannungsphänomene als auch für den erreichbaren Faraday-Wirkungsgrad (2.44) von entscheidender Bedeutung. Eine sich während des Elektrolyseprozesses auflösende Anode kann erheblichen Einfluss auf diese beiden Faktoren nehmen. Die daraus resultierende Verminderung der Elektrolyseeffizienz durch Fremdströme führt zu einer verringerten Ausbeute an Wasserstoff und Sauerstoff und nimmt so, im Falle einer anschließend erfolgenden Energierückgewinnung durch Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff in einer Brennstoffzelle, negativen Einfluss auf den Energie-Wirkungsgrad (2.47) der Elektrolyseanlage. Eine, durch die Wahl verschiedener Elektrodenmaterialien erfolgende, direkte Optimierung des Faraday- und eine damit einhergehende, indirekte Optimierung des Energie-Wirkungsgrades ist daher nötig um das entwickelte Konzept effizient gestalten zu können. Dies muss jedoch unter Berücksichtigung des Primärziels, einer vorzugsweise vollständigen Separation der Wasserstoffisotope Protium und Tritium, geschehen.

3.2. Grundkonzept der Elektrolyseanlage

Unter Berücksichtigung der vorangegangenen formulierten Anforderungen an die zu entwickelnde Elektrolyseanlage soll das in *Abb. 10* dargestellte Konzept praktisch umgesetzt werden. Die entwickelte Anlage besteht dabei im Wesentlichen aus einem offenen Elektrolytkreislaufsystem, in dem die elektrolytische Tritium-Anreicherung stattfindet, einer Ableitung der entstehenden Gase, sowie einem Zulauf für die aufzuarbeitende tritiumhaltige Abfalllösung.

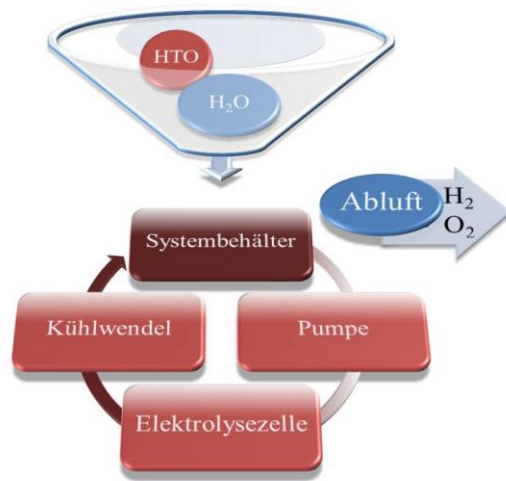


Abb. 10: Schematischer Aufbau der Elektrolyseanlage

Sowohl bei der praktischen Durchführung der Experimente als auch bei der fortschreitenden Entwicklung des Anlagenkonzepts müssen einige in diesem einfachen schematischen Modell nicht dargestellten Unwägbarkeiten berücksichtigt werden. Dazu gehören sowohl die experimentelle Vorgehensweise und die damit einhergehenden Auswirkungen auf die Art und Weise der elektrolytischen Tritium-Anreicherung als auch die Aufarbeitung des Abgasstromes unter Berücksichtigung des Tritium-Austrags auf Grund von Verdunstungseffekten oder auf Grund von mit dem Gasstrom direkt mitgerissener HTO-Moleküle und natürlich die Berücksichtigung des aus dem System entweichenden Tritium-Inventars auf Grund einer in der Praxis keineswegs vollständig erfolgenden Wasserstoffisotopen-Separation an den verwendeten Elektrodenoberflächen.

Hauptaufmerksamkeit bei der Entwicklung der Elektrolyseanlage liegt vorerst auf dem erreichbaren Tritium-Separationsfaktor. Daher gilt es zwei experimentelle Vorgehensweisen zu unterscheiden.

- Während der Elektrolyse wird ein vorgegebenes Anfangsvolumen bis zu einem definierten Endvolumen reduziert. Dabei handelt es sich um den sogenannten Batch Modus.
- Der während der Elektrolyse auf Grund der Zersetzung von Wasser entstehende Volumenverlust im Elektrolysesystem wird kontinuierlich durch zulaufende Stammlösung ausgeglichen. Man spricht dabei vom Continuous-Feed Modus.

Beide Modi unterscheiden sich nicht nur in ihrer experimentellen Vorgehensweise und den Anforderungen an das entwickelte Elektrolysesystem, sondern auch im Verlauf der Tritium-Anreicherung während des Elektrolyseprozesses und somit vor allem in der Bestimmbarkeit des Tritium-Separationsfaktors.

3.2.1. Batch Modus

Die Änderung des Systemvolumens im Batch Modus kann, wie in *Abb. 11* zu sehen, dargestellt werden.

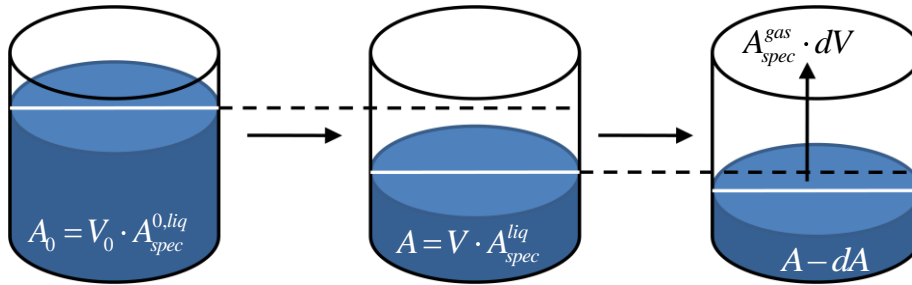


Abb. 11: Anreicherungsschema für den Elektrolyseprozess im Batch Modus; A_0 = Ausgangsaktivität, V_0 = Anfangsvolumen, $A_{spec}^{0,liq}$ = spezifische Ausgangsaktivität in der flüssigen Phase, A = Restaktivität nach Volumenreduzierung, V = Restvolumen nach Volumenreduzierung, A_{spec}^{liq} = spezifische Aktivität in der flüssigen Phase, dA = Aktivitätsänderung, A_{spec}^{gas} = spezifische Aktivität in der Gasphase, dV = Volumenänderung.

Seien die spezifischen Aktivitäten im Elektrolysesystem:

$$A_{spec}^{liq} = \left(\frac{HTO}{HTO + H_2O} \right)_{liq} \quad (3.2)$$

$$A_{spec}^{gas} = \left(\frac{HTO}{HTO + H_2O} \right)_{gas} \quad (3.3)$$

Für das Verhältnis zwischen flüssiger Phase und Gasphase gilt allgemein:

$$\frac{A_{spec}^{liq}}{A_{spec}^{gas}} = \beta \quad (3.4)$$

Die Änderung der Aktivität in der flüssigen Phase lässt sich folgendermaßen formulieren:

$$-dA_{liq} = dA_{gas} \quad (3.5)$$

$$dA^{liq} = V_0 - V \, dA_{spec}^{liq} + A_{spec}^{liq} dV_0 - A_{spec}^{liq} dV \quad (3.6)$$

Mit $dV_0 = 0$ folgt dann aus Gleichung (3.6):

$$dA_{liq} = V_0 - V \, dA_{spec}^{liq} - A_{spec}^{liq} dV \quad (3.7)$$

Die Änderung der Aktivität in der Gasphase ergibt sich zu:

$$dA_{gas} = A_{spec}^{gas} dV = \frac{A_{spec}^{liq}}{\beta} dV \quad (3.8)$$

Integration von Gleichung (3.8) liefert dann schließlich:

$$\frac{A_{spec}^{liq}}{A_{spec}^{0,liq}} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\left(\frac{\beta-1}{\beta} \right)} \quad (3.9)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.17) für den Anreicherungsfaktor z und Gleichung (3.1) für den Volumenreduktionsfaktor V_{red} kann Gleichung (3.9) geschrieben werden, als:

$$z = V_{red}^{\left(\frac{\beta-1}{\beta} \right)} \quad (3.10)$$

Eine Auftragung der Änderung der spezifischen Tritium-Aktivität im Elektrolysesystem gegen die Zeit bei unterschiedlichen Tritium-Separationsfaktoren β liefert dann den in *Abb. 12* dargestellten Kurvenverlauf.

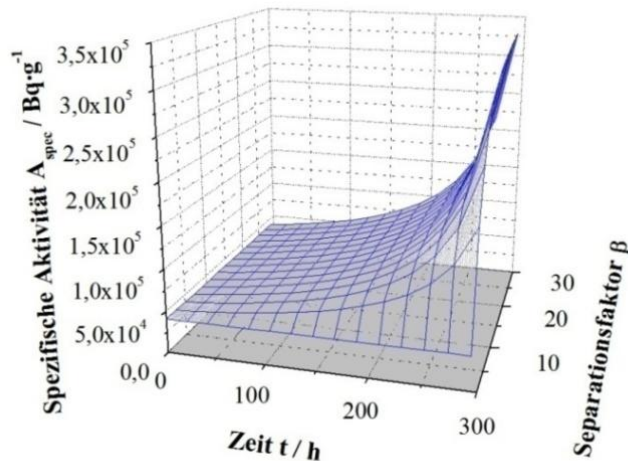


Abb. 12: Änderung der systeminternen, spezifischen Tritium-Aktivität im Batch Modus bei Tritium-Separationsfaktoren zwischen 0 und 30 mit zunehmender Elektrolysedauer.

Da es sich bei *Abb. 12* lediglich um eine theoretische Betrachtung des Tritium-Anreicherungsverlaufs bei unterschiedlichen Tritium-Separationsfaktoren mit zunehmender

Elektrolysedauer handelt, die der Veranschaulichung von Gleichung (3.10) und somit der kontinuierlich im Elektrolysesystem ansteigenden spezifischen Tritium-Aktivität dient, ist der genaue Zahlenwert der spezifische Systemaktivität nur von akademischer Bedeutung.

3.2.1.1. *Vor- und Nachteile des Batch Modus*

Der Vorteil des Batch Modus liegt in der relativ leichten experimentellen Handhabung und der daraus resultierenden einfachen Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors β . Nach Befüllen des Systembehälters der Elektrolyseanlage und Bestimmung der spezifischen Tritium-Ausgangsaktivität wird die Elektrolyse gestartet und von Zeit zu Zeit werden Proben genommen. Durch logarithmische Auftragung der so erhaltenen Messpunkte für die spezifische Tritium Systemaktivität zu unterschiedlichen Zeitpunkten gegen den zugehörigen Volumenreduktionsfaktor kann aus der Steigung der so erhaltenen Geraden sehr einfach nach Gleichung (3.11) der Tritium-Separationsfaktor erhalten werden.

$$\log z = \left(\frac{\beta - 1}{\beta} \right) \cdot \log V_{red} \quad (3.11)$$

Die Steigung der Geraden wird auch d-Wert genannt.

$$d = \frac{\beta - 1}{\beta} \quad (3.12)$$

Wie aus Gleichung (3.12) ersichtlich, gilt für den d-Wert:

$$0 \leq d \leq 1 \quad (3.13)$$

Bei vollständiger Separation der Wasserstoffisotope Protium und Tritium nimmt der d-Wert den Zahlenwert „1“ an.

Der Nachteil des Batch Modus liegt in der kontinuierlichen Konzentrationszunahme der Elektrolytlösung. Dies hat zur Folge, dass die Ausgangskonzentration der Elektrolytlösung nicht frei gewählt werden kann, sondern in Abhängigkeit vom Löslichkeitsprodukt der zugesetzten Substanz an das erreichbare Endvolumen im Elektrolysesystem angepasst werden muss. Des Weiteren kann ein Einfluss der Elektrolytkonzentration auf den Tritium-Separationsfaktor nicht völlig ausgeschlossen werden [64-66]. Eine nachträgliche Berücksichtigung dieses Effekts ist derzeit nicht möglich.

3.2.2. Continuous-Feed Modus

Die Änderung der spezifischen Tritium-Aktivität im Elektrolysesystem im Continuous-Feed Modus kann, wie in *Abb. 13* zu sehen, dargestellt werden.

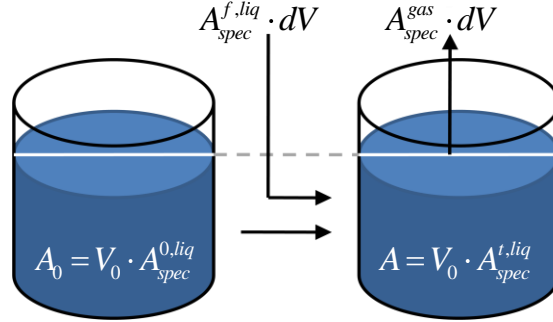


Abb. 13: Anreicherungsschema für den Elektrolyseprozess im Continuous-Feed Modus, A_0 = Ausgangsaktivität, V_0 = Anfangsvolumen, $A_{spec}^{0,liq}$ = spezifische Ausgangsaktivität in der flüssigen Phase, $A_{spec}^{f,liq}$ = spezifische Aktivität der zulaufenden Lösung, A = Restaktivität nach Volumenreduzierung, $A_{spec}^{t,liq}$ = spezifische Aktivität in der flüssigen Phase zum Zeitpunkt t , A_{spec}^{gas} = spezifische Aktivität in der Gasphase, dV = Volumenänderung.

Die Änderung der Aktivität im Systembehälter zum Zeitpunkt t der Elektrolyse lässt sich schreiben als:

$$\frac{dA}{dt} = \text{Feed} - \text{Loss} \quad (3.14)$$

$$\frac{dA_{spec}^{liq}}{dt} = A_{spec}^{f,liq} \cdot \frac{\Delta V}{V_0} - A_{spec}^{t,liq} \cdot \frac{\Delta V}{\beta \cdot V_0} \quad (3.15)$$

Und somit kann die zu einem beliebigen Zeitpunkt t im System vorhandene, spezifische Aktivität $A_{spec}^{t,liq}$ geschrieben werden als:

$$A_{spec}^{t,liq} = A_{spec}^{f,liq} \cdot \beta \cdot \left(1 - e^{\left(-\frac{\Delta V}{\beta \cdot V_0} \cdot t \right)} \right) + A_{spec}^{0,liq} \cdot e^{\left(-\frac{\Delta V}{\beta \cdot V_0} \cdot t \right)} \quad (3.16)$$

Die Auftragung der Änderung der spezifischen Tritium-Aktivität im Elektrolysesystem gegen die Zeit bei unterschiedlichen Tritium-Separationsfaktoren β liefert dann den in *Abb. 14* dargestellten Kurvenverlauf.

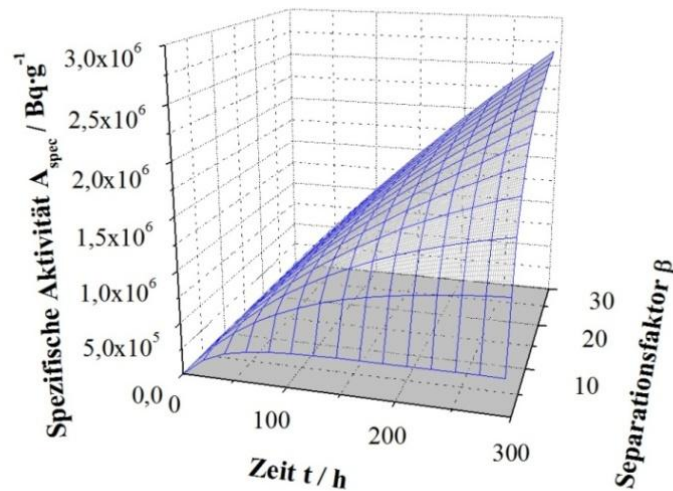


Abb. 14: Änderung der systeminternen, spezifischen Tritium-Aktivität im Continuous-Feed Modus bei Tritium-Separationsfaktoren zwischen 0 und 30 mit zunehmender Elektrolysedauer.

Da es sich bei *Abb. 14* lediglich um eine theoretische Betrachtung des Tritium-Anreicherungsverlaufs bei unterschiedlichen Tritium-Separationsfaktoren mit zunehmender Elektrolysedauer handelt, die der Veranschaulichung von Gleichung (3.16) und somit der kontinuierlich im Elektrolysesystem ansteigenden spezifischen Tritium-Aktivität dient, ist der genaue Zahlenwert der spezifischen Systemaktivität nur von akademischer Bedeutung.

3.2.2.1. Vor- und Nachteile des Continuous-Feed Modus

Der Vorteil des Continuous-Feed Modus gegenüber dem Batch Modus liegt im während eines Experiments konstanten Systemvolumens und der damit einhergehenden konstanten Elektrolytkonzentration. Zudem kommt es bei dieser Vorgehensweise zu einer „Sättigung“ des Systems an Tritium in Abhängigkeit vom Tritium-Separationsfaktor des verwendeten Elektrodenmaterials. Dies bedeutet, dass nach hinreichend langer Elektrolysedauer keine weitere Erhöhung des Tritium-Inventars mehr erfolgt. Die Anreicherungskurve läuft, wie in *Abb. 14* zu sehen, asymptotisch gegen den Grenzwert $A_{spec}^{end,liq}$, der mit dem Tritium-Separationsfaktor über Gleichung (3.17) im Zusammenhang steht:

$$\beta = \frac{A_{spec}^{end,liq}}{A_{spec}^{f,liq}} \quad (3.17)$$

Obwohl es unrealistisch ist, dass ein Elektrolyseprozess derart lange dauert, bis nahezu keine Änderung der Tritium Systemaktivität mehr stattfindet, kann der Tritium-Separationsfaktor dennoch durch Extrapolation der erhaltenen Messdaten auf gute Weise abgeschätzt werden. Des Weiteren stellt der Continuous-Feed Modus die Methode der Wahl zur Aufarbeitung großer Volumina tritiumhaltiger, wässriger Lösungen dar.

Der Nachteil der Elektrolyse unter kontinuierlichem Zulauf von tritiumhaltiger Abfalllösung liegt in der praktischen Durchführung. Ein exakter Zulauf der Stammlösung in Abhängigkeit von der durch den Elektrolyseprozess zersetzten Wassermenge ist nicht einfach zu bewerkstelligen. Das Hauptproblem liegt in den extremen Anforderungen an die Genauigkeit der Dosierung des kontinuierlichen Zulaufes, um aus den erhaltenen Messdaten der spezifischen Tritium-Aktivität im System zu beliebigen Elektrolysezeitpunkten den Tritium-Separationsfaktor exakt bestimmen zu können. Zudem muss bei der Regulierung des pro Zeiteinheit zulaufenden Lösungsvolumens auch der sich möglicherweise während der Elektrolyse auf Grund von Änderungen der Elektrodenoberflächenbeschaffenheiten von Anoden und Kathoden ändernde Faraday-Wirkungsgrad und die damit einhergehende Änderung des pro Zeiteinheit zersetzten Wasservolumens berücksichtigt werden.

3.2.3. Experimentelle Vorgehensweise – Vom Einfachen zum Komplexen

Aus den vorangegangenen genannten Gründen soll in einem ersten Schritt der Tritium-Separationsfaktor unterschiedlicher Elektrodenmaterialien im Batch Modus bestimmt werden. Um den durch die Aufkonzentrierung der Elektrolytlösung möglicherweise entstehenden Einfluss auf den Tritium-Separationsfaktor weitestgehend zu eliminieren, wird das aktive Systemvolumen so gering als möglich gewählt. Unter aktivem Systemvolumen versteht man die Menge an Elektrolytlösung, die aufgearbeitet werden kann, bis der Prozess aus technischen Gründen abgestoppt werden muss. Der dann noch im Elektrolysesystem verbleibende Rest an Elektrolytlösung wird als Totvolumen bezeichnet und stellt zugleich das Endprodukt der Aufarbeitung dar. Das Systemvolumen setzt sich demzufolge aus dem aktiven- und dem Totvolumen zusammen. Der Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass bei geringer Volumenreduktion auch die Tritium-Anreicherung im System verhältnismäßig gering ausfällt. Dennoch stellt der Batch Modus, im Vergleich zum Continuous-Feed Modus, im ersten Entwicklungsschritt die realisierbare Vorgehensweise dar. In Folge einer genaueren, weiteren

Bestimmung einzelner Tritium-Separationsfaktoren kann dann zum Continuous-Feed Modus übergegangen werden. Dabei kann durch geschickte Wahl des Verhältnisses der spezifischen Tritium-Ausgangsaktivitäten (im Elektrolysesystem und der zulaufenden Lösung) auf Grund der Vorkenntnis des Tritium-Separationsfaktors der verwendeten Elektrodenmaterialien aus vorangegangenen Untersuchungen im Batch Modus die Zeit bis zur „Sättigung“ des Systems deutlich verkürzt werden. Im Idealfall befindet sich das Elektrolysesystem von Beginn an im Gleichgewicht und das Experiment kann so lange durchgeführt werden, bis der Tritium-Separationsfaktor mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden kann. Anschließend kann dann das entwickelte Elektrolysesystem unter genauer Kenntnis aller prozessrelevanter Parameter zur Aufarbeitung großer Abfallvolumina im Continuous-Feed Modus eingesetzt werden.

3.2.4. Relevante Systemparameter für den Tritium-Separationsfaktor

Bei der Konstruktion der Elektrolyseanlage gilt es, neben der Planung der theoretisch am besten geeigneten experimentellen Vorgehensweise, auch möglichst genaue Kenntnis über Einflussfaktoren auf den Tritium-Separationsfaktor zu erlangen und die Anlage den sich während ihrer Entwicklung ändernden Anforderungen anzupassen [67-75].

Die direkt per LSC experimentell messbare Größe ist die spezifische Tritium-Aktivität im Elektrolysesystem. Daraus wird nach Gleichung (2.17) der Tritium-Anreicherungsfaktor berechnet und schließlich durch Kenntnis des Volumenreduktionsfaktors auf den Tritium-Separationsfaktor geschlossen. Die Komplexität der Bestimmung von Tritium-Separationsfaktoren offenbart sich, sobald man die Zusammenhänge und Einflüsse der unterschiedlichen Versuchsparameter, wie in *Abb. 15* graphisch dargestellt, betrachtet. Die roten Textfelder bezeichnen dabei Parameter erster Ordnung, die direkten Einfluss auf den Tritium-Separationsfaktor nehmen. Bei den blauen Textfeldern handelt es sich um Parameter zweiter Ordnung. Sie sind mit Parametern erster Ordnung verknüpft und führen so indirekt zur Beeinflussung des Tritium-Separationsfaktors des Elektrolysesystems.

Die Kathoden- und Anodenmaterialien stehen auf Grund möglicher Abscheidungen, die während des elektrolytischen Prozesses von der Anode her auf der Kathode verursacht werden, in direktem Zusammenhang. Beim Anodenmaterial handelt es sich um einen indirekten Einflussparameter zweiter Ordnung, da es lediglich die Veränderungen am Kathodenmaterial

bedingt. Das Kathodenmaterial hingegen hat direkten Einfluss auf den Tritium-Separationsfaktor. Dieser Effekt erster Ordnung stellt das primäre Ziel, der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dar.

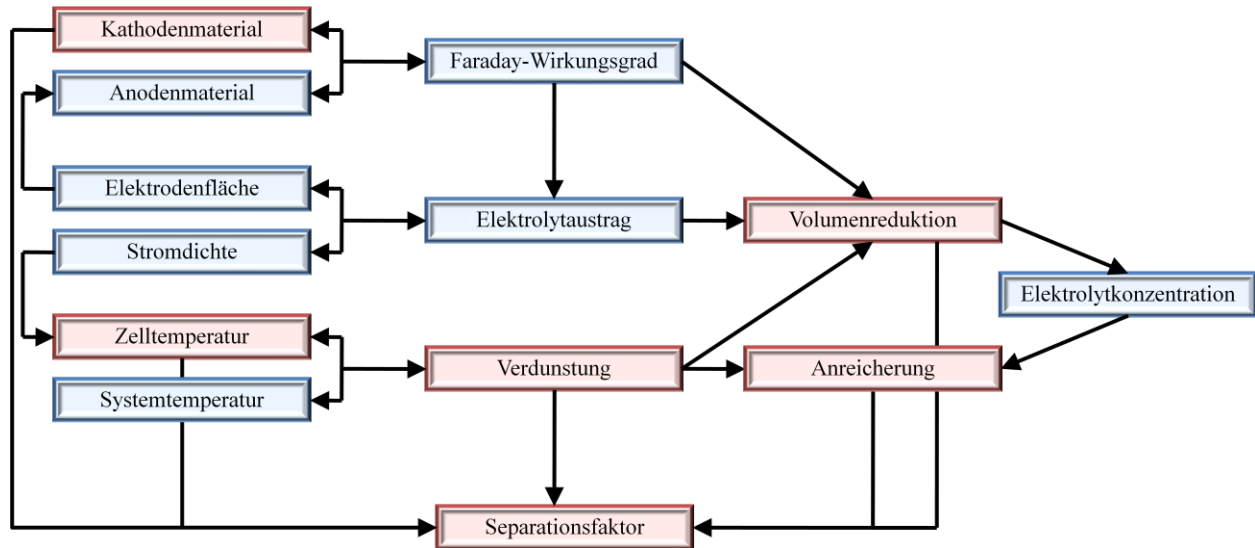


Abb. 15: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Systemparameter und deren direkte (rote Textfelder) und indirekte (blaue Textfelder) Einflussnahme auf den Tritium-Separationsfaktor.

Das verwendete Kathoden- und vor allem Anodenmaterial hat über den erwähnten Zusammenhang erheblichen Einfluss auf den Faraday-Wirkungsgrad. Dieser ist im vorliegenden Fall ein Maß für die Wasseraufspaltung und beeinflusst somit die Volumenabnahme und damit den Volumenreduktionsfaktor. Die Volumina an Wasserstoff und Sauerstoff, die während der Elektrolyse gebildet werden, sind wiederum ursächlich für den Elektrolytaustrag aus dem Elektrolysesystem auf Grund von mit dem Gasstrom transportierter Aerosolpartikel in Form von Wassermolekülen. Das während der Elektrolyse entstehende Gasvolumen hängt wiederum über die Faraday'schen Gesetze (Abschnitt 2.4.2) mit der geflossenen Ladungsmenge und somit auch mit der Stromdichte und der Elektrodenfläche zusammen. Die Stromdichte beeinflusst nun wiederum die Zelltemperatur und diese, da es sich beim entwickelten Elektrolysesystem um ein Kreislaufsystem handelt, die Temperatur des Gesamtsystems. Bei der Zelltemperatur handelt es sich nach Gleichung (2.30) um eine Einflussgröße erster Ordnung auf den Tritium-Separationsfaktor. Die Temperatur im Elektrolysesystem und insbesondere im Systembehälter nimmt Einfluss auf die Verdunstung. Bei der Verdunstung handelt es sich nach Gleichung (2.34) ebenfalls um eine direkte Einflussgröße. Zusätzlich wirkt sich dieser Parameter sowohl auf die

Volumenreduktion als auch auf die Tritium-Anreicherung während des laufenden Experiments aus. Bei der Volumenreduktion und bei der Tritium-Anreicherung handelt es sich auf Grund des mathematischen Zusammenhangs nach den Gleichungen (3.10) und (3.16) ebenfalls um Einflussfaktoren erster Ordnung. Der Volumenreduktionsfaktor beeinflusst nun im Falle des Batch Modus die im System herrschende Elektrolytkonzentration und diese wiederum, als Parameter zweiter Ordnung, den Anreicherungsprozess und somit indirekt den letztendlich resultierenden Tritium-Separationsfaktor.

Im Zuge der während der Entwicklung der Elektrolyseanlage stattfindenden Optimierungsmaßnahmen spielt die Wahl des Elektrolyten und die daraus resultierende Grenzleitfähigkeit nach Gleichung (2.41) und der dadurch bedingte elektrische Widerstand der Elektrolysezelle und demzufolge der zur Tritium-Akkumulation benötigten elektrischen Energie, eine zusätzliche Rolle.

Um dieses komplexe System von miteinander verknüpften Parametern während eines Experiments beobachten, kontrollieren und relevante Parameter aufzeichnen zu können und dadurch überhaupt erst eine verlässliche Rückrechnung auf erhaltene Tritium-Separationsfaktoren zu ermöglichen, muss parallel zum Aufbau der Elektrolyseanlage ein Überwachungs-, Steuerungs- und Monitoringsystem konzipiert und entwickelt werden (siehe Anhang *Abb. 60*).

3.3. Entwicklung der Elektrolyseanlage

Während der kontinuierlichen Entwicklung der Versuchsanlage wird diese immer wieder den sich ändernden, stetig wachsenden Anforderungen, insbesondere an die Genauigkeit der erhaltenen Messergebnisse, angepasst oder gar vollständig neu konstruiert und aufgebaut. Demzufolge gliedert sich dieser Abschnitt in acht Entwicklungsstufen.

3.3.1. Entwicklungsstufe I – Vorversuche

Der schematische Aufbau der ersten Entwicklungsstufe der Elektrolyseanlage ist in *Abb. 16* dargestellt. Das System verfügt über temperierte Vorratsbehälter mit einem integrierten Temperatursensor, Pumpen und ein Gleichstromnetzgerät zur Strom- Spannungsversorgung. Die kontinuierliche Beprobung der Systemlösung erfolgt über eine geeignete in das Kreislaufsystem integrierte Probenahmeverrichtung.

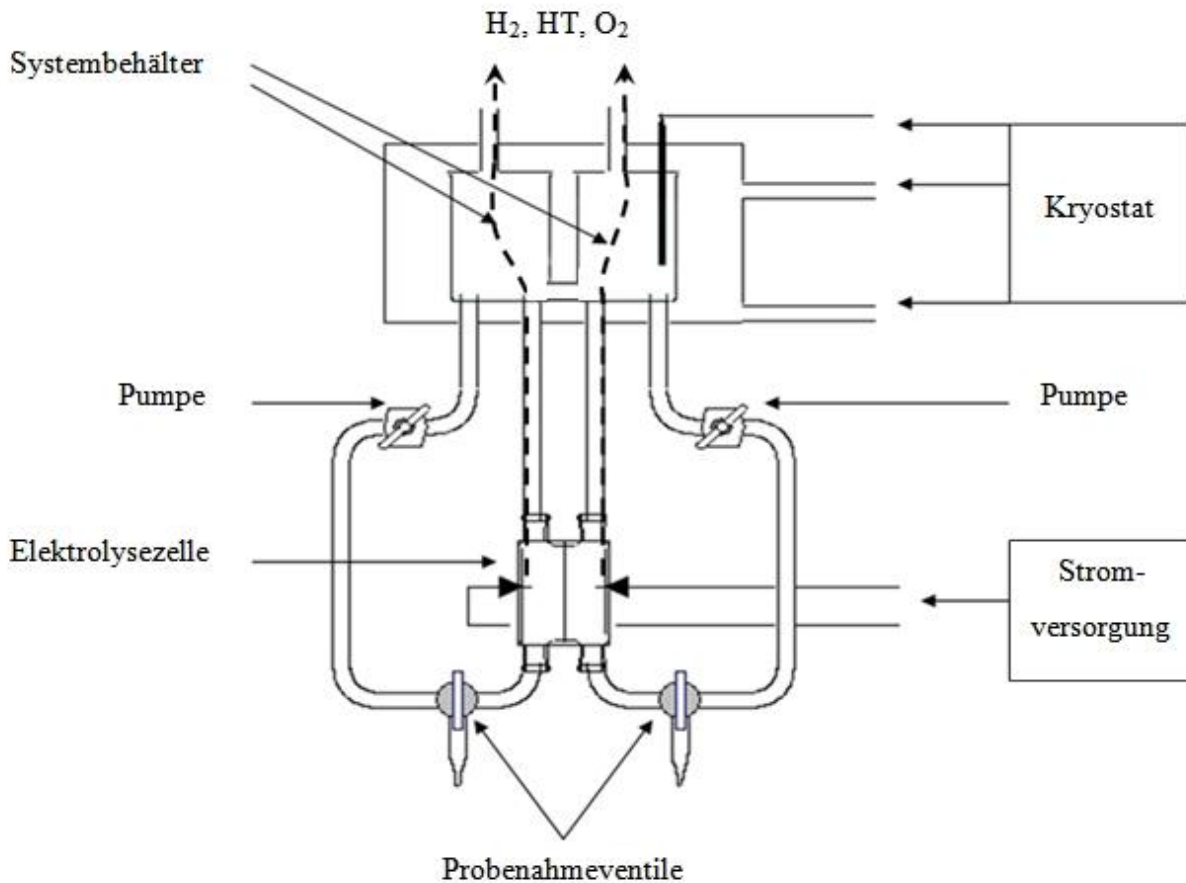


Abb. 16: Skizze der verwendeten Elektrolyseanlage

Der dem Elektrolysesystem auf Grund der Zersetzung der Elektrolytlösung entweichende Abgasstrom, bestehend aus H_2 , HT und O_2 , wird über ein Schlauchsystem im Digestorium entsorgt.

3.3.1.1. Konzeptionierung der Elektrolysezelle

Die in den folgenden Experimenten zum Einsatz kommende Zelle ist in *Abb. 17* dargestellt. Die Zellwände beider Hälften bestehen aus HD-PE (*High Density PolyEthylen*). Die terminalen Elektroden werden in Aussparungen, die in die beiden Zellhälften gefräst sind, eingesetzt. Eine Variation der Elektrodenfläche ist bei dieser „starr“en Zellanordnung nicht möglich. Auch der Elektrodenabstand kann nicht verändert werden. Die aktive Elektrodenfläche beträgt 15 cm^2 . Der Elektrodenabstand beläuft sich auf $0,5 \text{ cm}$. Unter aktiver Elektrodenfläche versteht man den Teil der Oberfläche einer Elektrode, der während des Experiments mit der Elektrolytlösung in Kontakt kommt. Im Fall der bipolaren Elektrode (*Abb. 24* Seite 59), die zwischen die beiden

Zellhälften gelegt und beim Zusammensetzen der Zelle eingeklemmt und somit fixiert wird, stellen die dabei entstehenden Klemmflächen den sogenannten inaktiven Teil der Elektrode dar. Um ein Auslaufen der Elektrolytlösung während der Experimente zu verhindern, wird zusätzlich ein Dichtgummi zwischen die beiden Zellhälften eingebracht. Potentielle Versprödung des Dichtmaterials auf Grund von Radiolyse, verursacht durch Exposition des Materials gegenüber sehr hoher Radioaktivität, kann unter den gegebenen Bedingungen ausgeschlossen werden. Über die in *Abb. 17* rechts zu sehenden, in die Anodenseite eingelassenen Gewindestangen werden die beiden Hälften dicht miteinander verschraubt. Am oberen und unteren Ende der Elektrolysezelle befindet sich der Ein- bzw. Auslass der jeweiligen Zellhälfte. Die Einbindung in das Elektrolysesystem erfolgt über die dort befindlichen Luer-Anschlüsse.



Abb. 17: Bipolare Elektrolysezelle der ersten Generation.

An den Rückseiten der Zellhälften befinden sich je zwei Gewindestangen. Diese dienen zum einen dazu die Elektroden sicher in ihren Zellhälften zu fixieren, und zum anderen als Anschlussmöglichkeiten zur Strom- Spannungsversorgung.

3.3.1.2. Aufbau der Elektrolyseanlage

Die aufgebaute Elektrolyseanlage ist in *Abb. 17* dargestellt. Als Vorratsbehälter dienen zwei doppelwandige Glaskolben. Die Kühlung der Elektrolytlösung erfolgt an der „ruhenden“ Lösung im Vorratsgefäß durch Anschluss der Behälter an einen mittels Kryostat (*Lauda MGW*) temperierten Kühlkreislauf. Die Temperatur der Elektrolytlösung wird über einen Temperaturfühler im Vorratsgefäß erfasst (*Windhaus Thermoscan Ni-CrNi MD850*). Durch das Messen der Temperatur direkt am Ort der Kühlung kann ein Einfrieren der Elektrolytlösung vermieden werden. Über eine Peristaltikpumpe der Firma *Ismatec*, ausgestattet mit einem Mehrkanal-Pumpenkopf, wird die Elektrolytlösung durch die Anlage befördert.



Abb. 18: Aufbau des ersten Kreislaufelektrolysesystems.

Die Stromversorgung der Elektrolysezelle erfolgt über ein *Voltcraft PS 3620* Gleichstromnetzgerät. Ein *Keithley 179A* TRMS Multimeter dient der Strom-Spannungsmessung während der Experimente mit hinreichender Genauigkeit.

3.3.2. Experimentelle Vorgehensweise

Zur Befüllung der Anlage wird destilliertes Wasser aus einer MiliQplus[®] Anlage („*Ultra-high purity, double deionized water, $18,2 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$* “) zuerst mit tritiiertem Wasser versetzt, gewogen und anschließend die Elektrolytkonzentration eingestellt. In den Experimenten der vorliegenden Arbeit wird ausnahmslos eine Ausgangskonzentration von $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ verwendet. Die spezifische Aktivität der während des Elektrolyseprozesses entnommenen Einzelproben steht über den aus der Probenaufarbeitung resultierenden Verdünnungsfaktor mit der im Elektrolysesystem herrschenden spezifischen Tritium-Aktivität in direktem Zusammenhang. Aus diesem Wert wird nach Gleichung (2.17) der Anreicherungsfaktor berechnet. Die Aufarbeitung der Einzelproben gestaltet sich wie folgt:

Unter der Annahme, dass der Faraday-Wirkungsgrad der Elektrolyseanlage gleich eins ist, kann aus der geflossenen Ladungsmenge, unter Zuhilfenahme der Faraday'schen Gesetze (Gleichungen (2.35) und (2.36)), das zu einem beliebigen Zeitpunkt im Elektrolysesystem noch vorhandene Volumen an Elektrolytlösung berechnet werden. Die im Elektrolysesystem vorhandene Masse an NaOH ändert sich während des gesamten Experiments ausschließlich durch die Probenahme und ist daher bekannt. Somit kann jede Probe auf eine definierte Konzentration hin verdünnt werden. Es ist nicht erforderlich, für die durchzuführenden LSC-Messungen eine Quenchkurve aufzuzeichnen. Die Tritium-Aktivität der Proben wird durch einfache Relativmessung ermittelt. Hierzu wird die Endkonzentration einer jeden Probe auf

$c_{\text{end}}(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ eingestellt. Nach Mehrfachmessung von fünf Proben gleicher NaOH-Konzentration und bekannter Tritium-Aktivität wird der physikalische Wirkungsgrad η_{phys} des verwendeten LSC-Messgerätes für Tritium in der vorliegende Probenmatrix unter Verwendung des Szintillationscocktails *Hionic-Fluor* der Firma *Perkin Elmer* zu $0,45 \pm 0,02 \text{ Ips}\cdot\text{Bq}^{-1}$ bestimmt. Neben der Berücksichtigung von Quencheffekten bei der Aktivitätsmessung von tritiumhaltigen Proben spielt auch die Dichteänderung der Elektrolytlösung im zeitlichen Verlauf des Experimentes eine entscheidende Rolle.

Zur Bestimmung der spezifischen Aktivität ist eine exakte Wägung der dem System entnommenen Elektrolytlösung erforderlich. Bei der Elektrolyse im Batch Modus kommt es zu einer stetigen Aufkonzentrierung der Elektrolytlösung. Dies hat eine nicht zu vernachlässigende Dichteänderung des Elektrolyten zur Folge. Zusätzlich weisen die Einzelproben nach der Entnahme aus dem Elektrolysesystem und anschließender sofortiger oder zumindest zeitnaher Wägung unterschiedliche Temperaturen auf. In der vorliegenden Arbeit werden diese Effekte unter Zuhilfenahme der in *Abb. 19* dargestellten Regressionskurven [76-78] korrigiert.

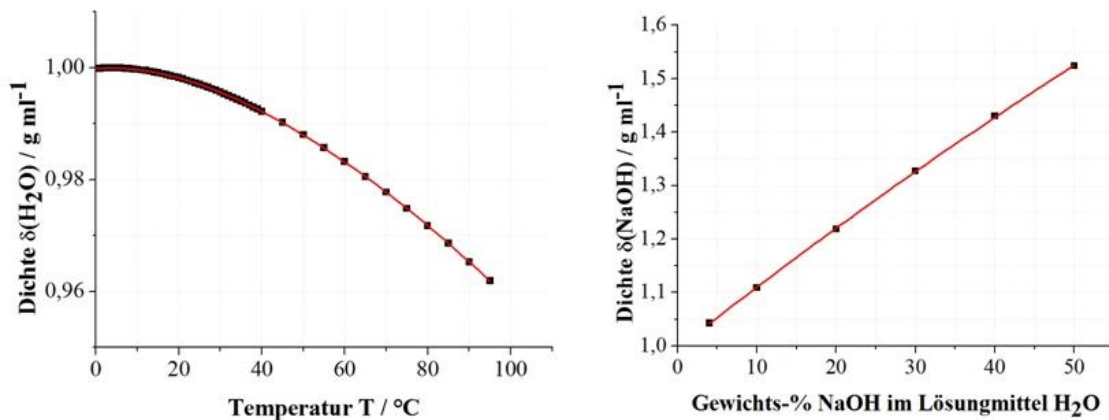


Abb. 19: Kalibrierkurven zur Berücksichtigung von dichterelevanten NaOH-Konzentrationsänderungen und Temperaturschwankungen in der Elektrolytlösung

Durch Berücksichtigung der temperaturabhängigen Dichtefunktion reinen Wassers und der gewichtsprozentabhängigen Dichte von NaOH-Lösungen wird die Dichte der Probelösung bestimmt und eine zuverlässige Berechnung des zur Verdünnung der Probe notwendigen Lösungsvolumens gewährleistet.

Die Randbedingungen der durchgeführten Experimente sind in *Tab. 5* dargestellt. Bei den angegebenen Stromstärken handelt es sich um die vor Versuchsbeginn festgelegten Sollwerte.

Tab. 5: Randbedingungen der ersten Versuchsreihe; Elektrodenfläche: 15 cm²; Elektrodenabstand: 0,5 cm; Zellkompartimente: 2; Der Wägefehler des Anfangsvolumens liegt bei $\Delta V_0=0,005\text{g}$; Die restlichen Parameter werden, soweit nicht anders erwähnt als nicht fehlerbehaftet angenommen.

Nr.	Anfangsvolumen V_0 / g	Stromstärke I / A	Spezifische Ausgangsaktivität $A_{\text{spec}}^0 / \text{dpm}\cdot\text{g}^{-1}$	Elektroden- material
1	67,877	4,5	$7,32\cdot 10^5 \pm 2,86\cdot 10^4$	Eisen
2	72,866	4,5	$9,39\cdot 10^5 \pm 2,86\cdot 10^4$	Eisen
3	86,157	6,0	$4,35\cdot 10^4 \pm 2,86\cdot 10^4$	Edelstahl
4	84,436	6,0	$1,14\cdot 10^6 \pm 2,86\cdot 10^4$	Edelstahl
5	84,767	6,0	$1,15\cdot 10^6 \pm 2,86\cdot 10^4$	Eisen
6	82,498	6,0	$1,17\cdot 10^6 \pm 2,86\cdot 10^4$	Eisen
7	89,012	10,0	$1,12\cdot 10^6 \pm 2,86\cdot 10^4$	Eisen
8	93,372	10,0	$1,03\cdot 10^6 \pm 2,86\cdot 10^4$	Eisen
9	96,364	10,0	$1,04\cdot 10^6 \pm 2,86\cdot 10^4$	Eisen

Während des jeweilig laufenden Experimentes wird dem Elektrolysesystem in beliebigen Zeitintervallen Elektrolytlösung entnommen und aus diesen Proben der zeitliche Verlauf der spezifischen Systemaktivität und des Anreicherungsfaktors bestimmt.

3.3.3. Ergebnis

Im Verlauf der Versuchsreihe (Messergebnisse siehe Anhang Tab. 25) gelingt es, die Elektrolysedauer auf 10 Stunden zu erhöhen und in den Experimenten 8 und 9 Anreicherungsfaktoren von bis zu 1,55 zu erreichen. Trägt man die erhaltenen Ergebnisse gegen die Experimentnummern auf (Abb. 20), so lässt sich erkennen, dass die bis um einem Faktor drei gesteigerte Elektrolysedauer (blaue Kurve) bei vergleichbaren Stromdichten zu deutlich höheren Volumenreduktionsfaktoren (grüne Kurve) und daraus resultierenden größeren Anreicherungsfaktoren (rote Kurve) führt. Das ermöglicht bei Experiment 8 eine erste Abschätzung des Tritium-Separationsfaktors der Elektrolyseanlage. Auf einen Zusammenhang zwischen Elektrodenmaterial und Wasserstoffisotopen-Trennleistung kann noch nicht geschlossen werden. Abb. 20 dient als Kontrolle der voranschreitenden Entwicklung des Elektrolysesystems. Als Abschätzungskriterium bezüglich des Tritium-Separationsfaktors gilt, dass sich die Entfernung der roten (Tritium-Anreicherung) und grünen (Volumenreduktion)

Einzelmesspunkte direkt proportional zur Tritium-Trennleistung, unter ausschließlicher Berücksichtigung des letzten Messpunkts eines Experimentes, verhalten.

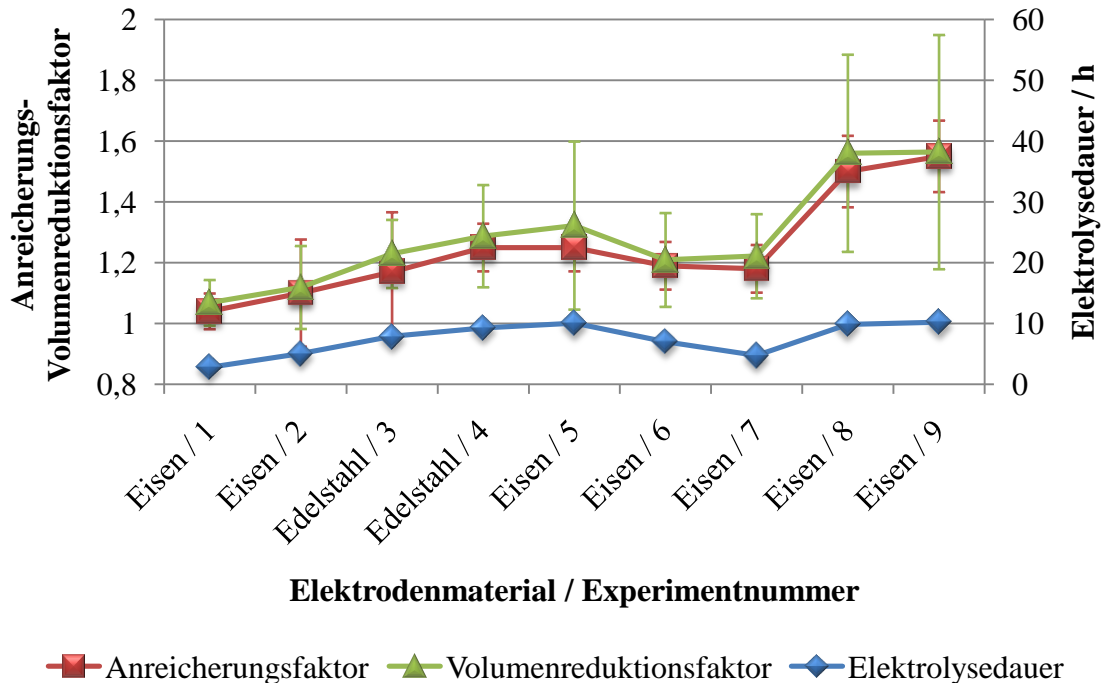


Abb. 20: Graphische Darstellung der Anlagenentwicklung während Versuchsreihe I.

Der zeitliche Verlauf der spezifischen Tritium-Aktivität während der durchgeführten Elektrolysen der Experimente 1 bis 7 und 9 ist in Anhang 6.2 ab Seite 122 graphisch dargestellt. An Experiment 8 wird im Folgenden die Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors aus experimentell gewonnenen Daten auf drei unterschiedliche Arten erläutert.

3.3.3.1. Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors aus dem letzten Messwert

In Experiment 8 liegt der aus dem letzten Messwert nach Gleichung (3.10) berechenbare Tritium-Separationsfaktor bei etwa 11. Eine Beurteilung und Angabe des Fehlerintervalls ist erst nach mehreren Wiederholungsmessungen möglich.

Diese Methode der Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors ist sehr ungenau und lässt keine Abschätzung der Plausibilität des so erhaltenen Wertes der Wasserstoffisotopen-Trennleistung des Systems zu. Problematisch ist, dass ein möglicher Ausreißer, insofern dieser nicht die Grenzen des physikalisch Möglichen überschreitet weder erkannt noch berücksichtigt oder gar negiert werden kann. Um eine haltbare Aussage über den Tritium-Separationsfaktor des verwendeten Elektrolysesystems treffen zu können ist das kontinuierliche Beprobieren während

eines Experiments und die Kenntnis des daraus resultierenden Verlaufs der Tritium-Anreicherungskurve daher zwingend erforderlich.

3.3.3.2. Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors aus dem zeitlichen Verlauf der spezifischen Aktivität

Die Änderung der spezifischen Tritium-Aktivität im Elektrolysesystem mit zunehmender Dauer des Elektrolysevorgangs bei konstanter Stromstärke und somit konstanter Elektrolyserate folgt der Gleichung

$$A_{spec}^{sys}(t, \beta) = A_{spec}^0 \cdot \left(\frac{V_0 - \Delta \dot{V} \cdot t}{V_0} \right)^{\left(\frac{\beta-1}{\beta} \right)} \quad (3.18)$$

Dabei sind:

$A_{spec}^{sys}(t, \beta)$: Spezifische Tritium-Systemaktivität in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit und dem Tritium-Separationsfaktor der Elektrolyseanlage $[Bq \cdot g^{-1}]$

A_{spec}^0 : Spezifische Tritium-Ausgangsaktivität $[Bq \cdot g^{-1}]$

V_0 : Anfangsvolumen g

$\Delta \dot{V}$: Elektrolyserate $[g \cdot h^{-1}]$

t : Elektrolysedauer h

β : Tritium-Separationsfaktor

Es handelt sich dabei um die zeitabhängige Schreibweise von Gleichung (3.10). Für Experiment 8 erhält man den in *Abb. 21* aufgetragenen Kurvenverlauf. Durch Berechnung der Regressionskurve nach Gleichung (3.18) kann der Tritium-Separationsfaktor direkt aus der generierten Fitfunktion abgelesen werden. Die für diese Bestimmung notwendigen Randbedingungen werden aus den Fehlerintervallen der in die Berechnungen einfließenden Parameter erhalten.

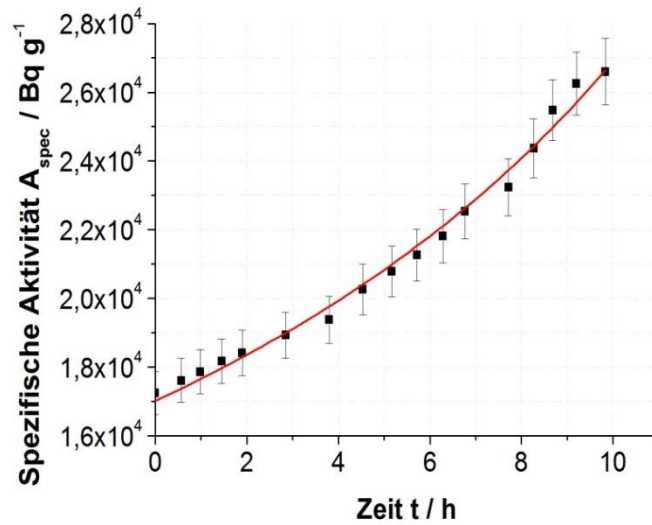


Abb. 21: Graphische Darstellung der Änderung der spezifischen Tritium-Aktivität im Elektrolysesystem mit zunehmender Elektrolysedauer.

In der Regel werden die theoretisch ermittelten Fehlerintervalle der Einflussfaktoren direkt übernommen. Der Tritium-Separationsfaktor wird durch Optimierung der Regressions-Kurve in Hinblick auf den größtmöglichen Wert für das Bestimmtheitsmaß (R^2 -Wert) der Regressionsberechnungen erhalten. Das Maximum des R^2 -Wertes wird im Fall von Experiment 8 bei den in Tab. 6 dargestellten Bedingungen erreicht.

Tab. 6: Vergleich der experimentell ermittelten- mit den zur Regressionsberechnung verwendeten- Randbedingungen.

	Experimenteller Wert	Wert für Regression
$A_{spec}^0 / Bq \cdot g^{-1}$	17243 ± 625	17014
$\Delta \dot{V} / g \cdot h^{-1}$	$3,41 \pm 0,1$	3,51
V_0 / g	$93,372 \pm 0,030$	93,347
$R^2 = 0,99$		$\beta = 35$

Der vorgegebene Fehler des Ausgangsvolumens V_0 ist durch den Wägefehler (Fehler der Einzelwägung 0,005g) bedingt. Durch die vor Beginn des Experimentes notwendige 5-fach-Bestimmung der spezifischen Ausgangsaktivität A_{spec}^0 und der damit einhergehenden

Einzelfehler ergibt sich die in *Tab. 6* dargestellte um einen Faktor sechs größere Messunsicherheit des Anfangsvolumens V_0 . Der unter Berücksichtigung obiger Randbedingungen ermittelte Tritium-Separationsfaktor liegt bei etwa 35 und damit deutlich höher als der in Abschnitt 3.3.3.1 experimentell erhaltene ($\beta = 11$). Ein Blick auf den in *Abb. 21* dargestellten zeitlichen Verlauf der spezifischen Tritium-Aktivität im Elektrolysesystem zeigt, dass dieser Unterschied alleine durch eine Abweichung des letzten Messwertes der spezifischen Tritium-Aktivität der Systemlösung nicht erklärt werden kann. Der Messpunkt liegt exakt auf der berechneten Kurve. Dies verdeutlicht einmal mehr die Problematik der Einzelmesswert-Bestimmung. Die Ursache der Abweichung ist in der Kombination sämtlicher einfließender Parameter und den daraus resultierenden Randbedingungen für die Regressionsberechnungen zu sehen.

Die hier beschriebene Vorgehensweise ist der Einzelwert-Bestimmung vorzuziehen. Die Darstellung des zeitlichen Verlaufs der kontinuierlich zunehmenden spezifischen Systemaktivität stellt eine gute Möglichkeit dar, eine fundierte Abschätzung über die Plausibilität des erhaltenen Tritium-Separationsfaktors zu treffen. Demzufolge besteht die Möglichkeit, Ausreißer klar zu identifizieren und zu eliminieren, was zu einer weiteren Erhöhung der Präzision der durchgeführten Berechnungen beiträgt.

3.3.3.3. Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors durch logarithmische Auftragung des Volumenreduktions- gegen den Anreicherungsfaktors

Der wesentliche Unterschied zur vorangegangenen Methode der Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors liegt in der parallel zur Tritium-Anreicherung erfolgenden kontinuierlichen Berechnung des Volumenreduktionsfaktors. Betrachtet man den in *Abb. 22* dargestellten Verlauf der angelegten Stromstärke während des durchgeführten Experimentes, so wird ersichtlich, dass in der Annahme einer stets konstanten Stromdichte und damit auch einer konstanten Elektrolyserate eine erhebliche Vereinfachung des Rechenmodells liegt. Das Maximum der Stromstärke liegt bei 10,4 A und das Minimum bei 9,78 A. Diese Schwankungsbreite von 0,62 A während des Experiments bringt umgerechnet auch eine sich um etwa $41 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ändernde Stromdichte (6%) mit sich. Die Berücksichtigung dieser Schwankungen durch exakte Berechnung der tatsächlichen bis zum Probenahmezeitpunkt geflossenen Ladungsmenge bringt

eine Verbesserung der Bestimmbarkeit des Volumenreduktions- und somit auch des Tritium-Separationsfaktors nach Gleichung (3.10) mit sich.

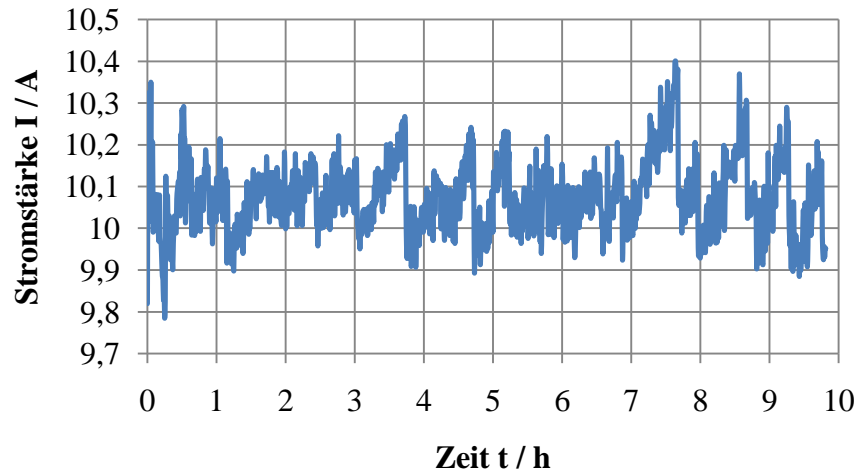


Abb. 22: Graphische Darstellung des Stromverlaufs während Experiment 8. Das vorzeitige Ende der Aufzeichnung ist auf ein Auslesesoftware bedingtes Problem zurückzuführen. Dies stellt jedoch keine Einschränkung der Genauigkeit der vorangegangenen Messung dar.

Durch logarithmische Auftragung des Volumenreduktionsfaktors gegen den Anreicherungsfaktor kann nach Berechnung der Regressionsgeraden der d-Wert (Gleichung (3.12)) direkt aus der Auftragung abgelesen und daraus wiederum der Tritium-Separationsfaktor ermittelt werden. In Abb. 23 ist diese Auftragung mit zugehöriger Regressionsgeraden für Experiment 8 dargestellt.

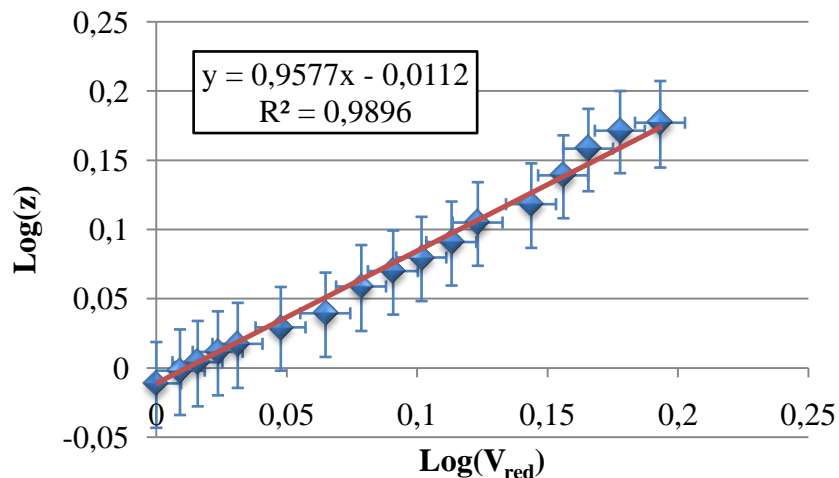


Abb. 23: Logarithmische Auftragung des Volumenreduktionsfaktors gegen den Tritium-Anreicherungsfaktor.

Aus obigem Graphen ergibt sich der d-Wert zu 0,957 und demzufolge der Tritium-Separationsfaktor nach Gleichung (3.12) zu 23. Auffällig am Verlauf der Messwerte in *Abb. 23* ist, dass der erste und zweite Wert des Anreicherungs-faktors < 0 liegen. Dies bedeutet, dass es zu einer Abreicherung des Tritium-Inventars in der Lösung im Vergleich zur vor Experimentbeginn bestimmten spezifischen Ausgangsaktivität gekommen ist. Im vorliegenden Fall handelt es sich dabei möglicherweise primär um statistisches Rauschen der Einzelmesswerte, wie die eingezeichneten Fehlerbalken vermuten lassen. Dieses Phänomen kann auch in späteren Experimenten, teilweise wesentlich deutlicher ausgeprägt, beobachtet werden. Diese Absenkung der Tritium-Aktivität im Elektrolyten kann durch die Bindung, respektive die Speicherung von Wasserstoff und Tritium im verwendeten Kathodenmaterial, unter Bildung von Metallhydriden, erklärt werden. Es ist bekannt, dass Metallhydride durch kathodische Polarisation erhalten werden können. Dabei bestimmen Potential, Stromdichte, Elektrolyt und Dauer der Elektrolyse die Zusammensetzung und Schichtdicke des entstehenden Hydrids [79, 80]. Wasserstoffaffine Metalle (z.B.: Eisen, Palladium, Titan) können Protium, Deuterium und Tritium wie ein „Schwamm“ aufsaugen. In der ersten Phase, der sogenannten α -Phase werden dabei die bei der Elektrolyse an den Elektrodenoberflächen entstehenden Wasserstoffatome als Einlagerungs- oder Zwischengitteratome in das Metallgitter gelöst. Ist eine Sättigung der α -Phase erreicht, bildet sich an einigen Stellen Metallhydrid (β -Phase). Die bei dieser exothermen Reaktion entstehende Wärme wird durch Kühlung des Elektrolyten abgeführt. Zur Desorption des Wasserstoffs muss diese Wärme wieder zugeführt werden. Abhängig vom verwendeten Metall geschieht dies bereits bei Temperaturen knapp über Raumtemperatur. Der Anfangspunkt der zur Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors relevanten Regressionsgeraden ist für das Resultat der durchgeführten Berechnungen, die lediglich auf der Steigung der erhaltenen Geraden beruhen, nicht von Relevanz. Daher wird diesem Effekt im Verlauf der vorliegenden Arbeit keine weitere Beachtung mehr geschenkt.

Wegen der einfachen visuellen Kontrolle des Anreicherungsverlaufs, und damit einer indirekten Qualitätssicherung, stellt diese Art der Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors die zuverlässigste Methode dar.

Für die bisherigen Berechnungen wurde angenommen, dass der Ladungsfluss ausschließlich auf die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff zurückzuführen ist. Nach Abschluss eines jeden

Experimentes sind jedoch deutliche Ablagerungen auf den Kathodenseiten der Elektroden vorhanden. Dieser Elektrodenbelag soll im Folgenden einer genauen Analyse unterzogen werden.

3.3.3.4. *Untersuchung der Elektrodenoberfläche*

Bei dem in Experiment 8 verwendeten Elektrodenmaterial handelt es sich sowohl im Falle der Kathoden als auch bei den Anoden um Roheisen. Die Ergebnisse der durchgeführten REM-EDX Untersuchungen finden sich im Anhang dieser Arbeit (Abschnitt 6.3 ab Seite 125). Zur besseren Verdeutlichung der Ablagerungserscheinungen sei an dieser Stelle bereits Bezug auf im späteren Verlauf der Arbeit durchgeführte REM-EDX Untersuchungen nach Verwendung von Titan-Kathoden und Eisen-Anoden genommen. Durch den Einsatz von Titan-Elektroden mit einer Reinheit von 99,6% (bzgl. der verwendeten Elektrodenmaterialien siehe Anhang 6.4 Seite 130) kann der sich im Verlauf der Elektrolyse bildende „Niederschlag“ auf der Kathodenoberfläche bei den durchgeführten Untersuchungen einfach von der Matrix unterschieden werden. In *Abb. 24* ist eine bipolare Elektrode nach Elektrolyseeinsatz abgebildet. Deutlich zu erkennen ist der schwarze Belag auf dem aktiven Teil der Elektrode, wohingegen der zur Klemmung der Elektroden zwischen den beiden Zellhälften verwendete Bereich eine nahezu unveränderte, glänzende Metalloberfläche aufweist.



Abb. 24: *Bipolare Elektrode mit schwarzen Ablagerungen auf der Kathodenseite.*

Betrachtet man diese Kathodenfläche unter dem REM, so zeigt sich das in *Abb. 25* dargestellte Bild. Die Aufnahme auf der linken Seite verdeutlicht die Schichtdicke des sich während der Elektrolyse bildenden Belags. Zweifellos nehmen diese Ablagerungen Einfluss auf den Tritium-Separationsfaktor des verwendeten Kathodenmaterials. Vermutlich nimmt der Einfluss des Elektrodenmaterials auf den Tritium-Separationsfaktor mit steigender Elektrolysedauer zu, so daß letztendlich eine Mischung aus Matrix und Belag für den gemessenen Tritium-Separationsfaktor verantwortlich zeichnet. Demzufolge ist davon auszugehen, dass nach Auswertung der Messergebnisse eines Experiments nicht der Tritium-Separationsfaktor des

jeweilig verwendeten Kathodenmaterials, sondern zumindest das Ergebnis einer Mischung aus Matrix und Belag gemessen wird.

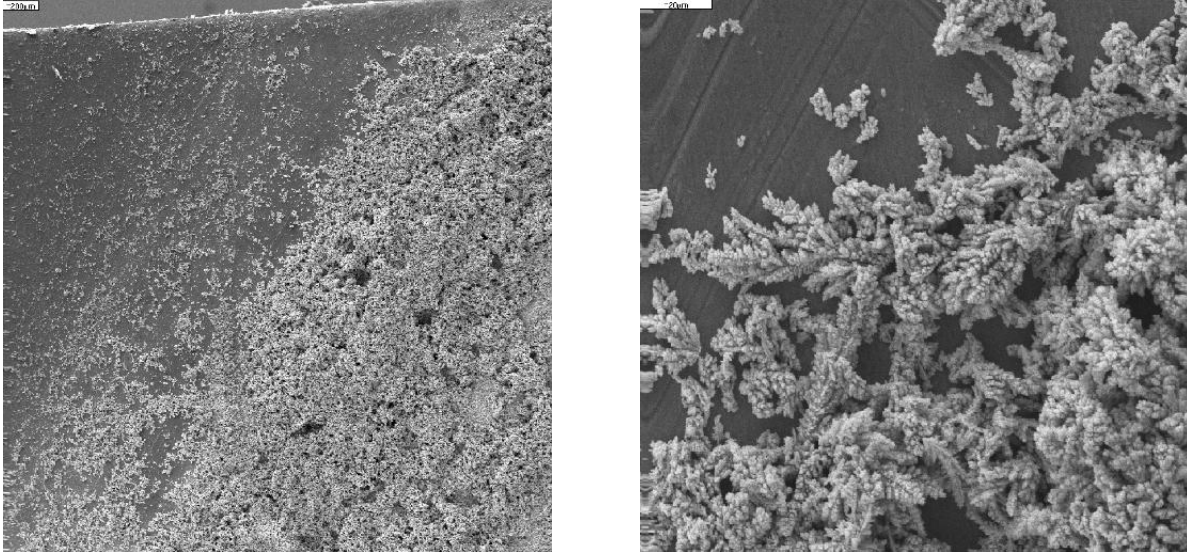


Abb. 25: REM-Aufnahmen der Kathodenseite einer Titanelektrode. Linkes Bild: 200 μm ; Rechtes Bild: 50 μm ; Ausschnitt des linken Bildes im dünnbesiedelten Bereich.

Das Spektrum der Röntgenstrukturanalyse der Matrix und des Belags ist in Abb. 26 dargestellt.

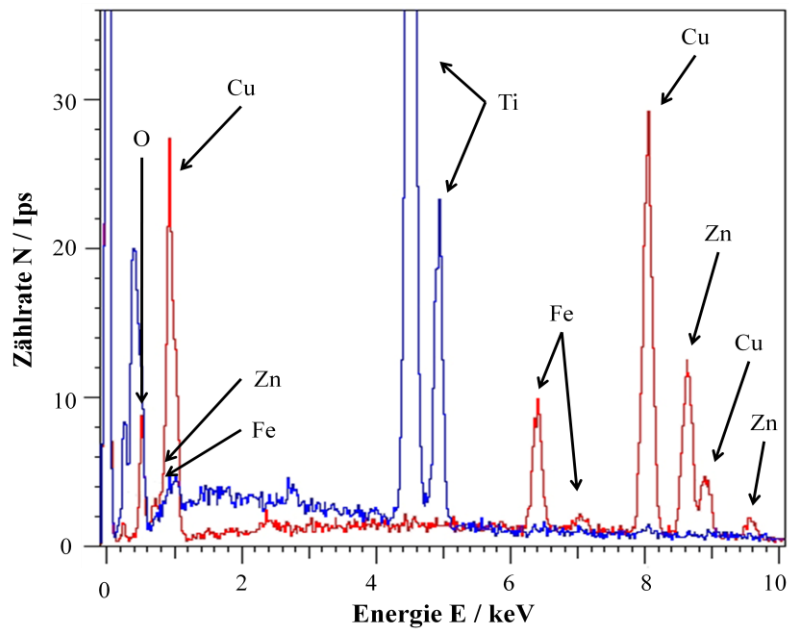


Abb. 26: Röntgenspektrum einer Titankathode nach Elektrolyse gegen eine Eisenanode. Blaue Linie: Matrix; Rote Linie: Belagspartikel.

Die blaue Linie zeigt die Zusammensetzung der Titankathode. Wie zu erwarten, ist außer Titan selbst kein weiteres Element in Mengen oberhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Messsystems vorhanden. Der genaue prozentuale Anteil an Titan kann *Tab. 7* entnommen werden. Liegen die prozentualen Anteile der detektierbaren Atome bei der durchgeführten Röntgenanalyse unterhalb einer Fehlertoleranz von 2-Sigma, so werden diese Ergebnisse nicht bei der Aufsummierung der prozentualen Gesamtzusammensetzung in *Tab. 7* berücksichtigt. Dies erklärt die von 100% abweichenden Summenergebnisse. Die rote Linie in *Abb. 26* stellt die Zusammensetzung eines der Form nach typischen Belagpartikels dar. Neben den Elementen Kupfer, Zink und Eisen ist vor allem das Auftreten von Sauerstoff im Röntgenspektrum erwähnenswert. Es ist davon auszugehen, dass die vorhandenen Metalle zumindest teilweise in oxidischer Form vorliegen. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen des reinen Anodenmaterials, ebenfalls in *Tab. 7* dargestellt, ist zu erkennen, dass der untersuchte Belagpartikel ausschließlich aus Metallen, die auch im Anodenmaterial vorhanden sind, besteht. Es zeigt sich jedoch auch, dass es auf der Kathodenoberfläche gegenüber dem Ausgangsmaterial (Anode) zu einer Anreicherung an Kupfer und Zink und zu einer Abreicherung an Eisen kommt. Somit stellt sich die Frage, ob der während der Elektrolyse gebildete Belag tatsächlich ausschließlich vom verwendeten Anodenmaterial herrührt.

Tab. 7: Prozentuale Elementzusammensetzung der Eisenanode, Titankathode und des Kathodenbelags.

Elemente	Anode / Eisen			Kathode / Titan			Kathodenbelag		
	Gew%	Sigma	Atom%	Gew%	Sigma	Atom%	Gew%	Sigma	Atom%
C	13,9	1,05	42,57	-	-	-	-	-	-
O	-	-	-	-	-	-	5,31	0,34	17,29
Ti	-	-	-	96,96	2,05	94,96	-	-	-
Fe	78,71	1,28	51,85	-	-	-	7,28	0,38	6,80
Cu	5,05	0,65	2,92	-	-	-	55,53	1,11	45,57
Zn	1,67	0,65	0,94	-	-	-	30,50	1,05	24,33
Σ	99,33		98,28	96,96		94,96	98,62		93,99

Eine Berechnung des Tritium-Separationsfaktors auf Grund der einfachen Annahme einer vollständigen Bedeckung der Kathodenoberfläche durch die auftretenden Abscheidungen, also

unter Annahme einer Legierung, der in *Tab. 7* dargestellten Zusammensetzung, kann nicht ohne Weiteres durchgeführt werden. Grund hierfür ist, dass zu Beginn der Elektrolyse die reine Titan-Kathodenoberfläche vorliegt. Eine reproduzierbare Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors unter Verwendung unterschiedlicher Anoden- und Kathodenmaterialien ist daher nicht möglich. Auch bei Einsatz einheitlicher Elektrodenmaterialien für Anode und Kathode ist es fraglich, ob durch die sich kontinuierlich verändernde Beschaffenheit der Kathodenoberfläche eine zuverlässige Bestimmung des elektrodenmaterialspezifischen Tritium-Separationsfaktors gewährleistet werden kann.

Die Lösung dieses Problems liegt in der Verwendung inerter Anodenmaterialien, wie zum Beispiel Platin. Zuerst soll jedoch die genaue Geometrie der letztendlich Verwendung findenden Elektrolysezelle und der eingesetzten Elektroden festgelegt werden. Des Weiteren soll in den folgenden Entwicklungsschritten die Kontrolle der für den Tritium-Separationsfaktor relevanten Einflussfaktoren durch Optimierung der Elektrolyseanlage gewährleistet werden. Dementsprechend stellt die Verwendung identischer Metalle für Anode und Kathode vorerst einen akzeptablen Kompromiss dar. Um weitestgehend vergleichbare Bedingungen zu schaffen, müssen die Elektrodenoberflächen vor jedem Experiment mit Wasser gespült und vorhandene Beläge entfernt werden.

3.3.4. Entwicklungsstufe II – Screening

Zur Durchführung der folgenden Experimente wird die Elektrolyseanlage neu aufgebaut. Um die Anzahl der möglichen Einzelversuche pro Zeiteinheit zu erhöhen, werden 4 Systeme im Digestorium installiert (*Abb. 27*).

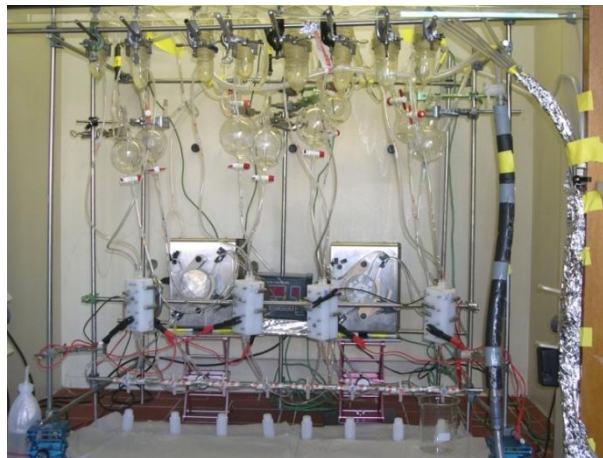


Abb. 27: Elektrolyseanlage in der zweiten Entwicklungsstufe

Die vorgenommenen Veränderungen betreffen das Kühlsystem, die Strom-Spannungsmessung und die Vorratsbehälter. Anstelle der doppelwandigen Reservoirs des vorherigen Aufbaus finden nun einfache Rundkolben mit einem maximalen Volumen von 400 ml Verwendung. Die Kühlung des Elektrolyten erfolgt über in den Elektrolysekreislauf integrierte Kühlfinger. Zur Aufzeichnung der geflossenen Ladungsmenge dienen acht Multimeter vom Typ VC-860 der Firma Voltcraft. Um die Elektrolytlösung aller vier Systeme gleichzeitig befördern zu können werden zwei Peristaltikpumpen mit Mehrkanalpumpköpfen installiert.

3.3.4.1. Durchführung und Ergebnisse der Experimente

Bei den durchgeführten Experimenten werden sowohl Edelstahl- als auch Eisenelektroden verwendet. Die Stromstärke der einzelnen Experimente wird zwischen 4 und 10 Ampere variiert. Dies hat eine Änderung der Stromdichte in einem Bereich zwischen 264 und 679 mA·cm⁻² zur Folge. Das Ausgangsvolumen der eingesetzten Elektrolytlösungen liegt zwischen 97 und 267 g. Weitere experimentspezifische Daten können in Tab. 8 eingesehen werden. Anhand der erreichbaren Tritium-Anreicherungsfaktoren und des Verlaufs der Anreicherungskurven der einzelnen Experimente soll das Rechenmodell des Batch Modus bestätigt und die Zuverlässigkeit der Anlage kontinuierlich erhöht werden.

Tab. 8: Tabellarische Darstellung der Messergebnisse aus Versuchsreihe II. Bei den Werten für die anliegenden Stromstärke handelt es sich auf Grund von Problemen bei der Datenerfassung um den „Sollwert“ des jeweiligen Experiments.

Nr.	Dauer t / h	Stromstärke I / A	Ausgangsvolumen V ₀ / g	Elektroden- material	Anreicherungsfaktor z	Δz
10	6,75	4	112,595	Edelstahl	1,06	0,14
11	6,75	4	195,526	Edelstahl	1,05	0,14
12	18,28	4	108,219	Eisen	1,32	0,20
13	18,28	4	122,05	Eisen	1,37	0,20
14	18,28	4	123,608	Eisen	1,32	0,18
15	18,28	4	106,351	Eisen	1,38	0,18
16	17,74	4	97,322	Eisen	1,34	0,18
17	17,74	4	113,483	Eisen	1,46	0,20
18	17,74	4	113,546	Eisen	1,25	0,20
19	17,74	4	116,628	Eisen	1,26	0,20

Nr.	Dauer t / h	Stromstärke I / A	Ausgangsvolumen V_0 / g	Elektroden- material	Anreicherungsfaktor z	Δz
20	34,68	7	204,96	Eisen	1,68	0,25
21	16,05	7	224,024	Eisen	1,22	0,18
22	38,96	7	255,829	Eisen	1,59	0,24
23	43,71	7	244,231	Eisen	1,78	0,27
24	47	7	206,719	Eisen	2,18	0,33
25	7,32	7	253,682	Eisen	1,1	0,16
26	19,92	7	267,841	Edelstahl	1,74	0,25
27	46,86	7	194,685	Edelstahl	2,42	0,37
28	44,42	7	221,035	Eisen	2,37	0,33
29	53,28	7	210,069	Eisen	3,11	0,63
30	53,49	7	247,061	Edelstahl	2,1	0,35
31	54,77	7	259,554	Edelstahl	1,91	0,31
32	43,73	10	206,295	Edelstahl	2,7	0,39
33	43,73	10	228,413	Eisen	3,3	0,53

Tab. 8 zeigt, dass die Elektrolysedauer um bis zu einem Faktor 5 im Vergleich zur vorherigen Versuchsreihe gesteigert werden konnte. Dies ermöglicht es Tritium-Anreicherungsfaktoren von bis zu 3,3 zu messen. In Abb. 28 ist der Tritium-Anreicherungsverlauf unterschiedlicher Experimente dieser Versuchsreihe aufgezeigt. Die graphische Darstellung der restlichen Experimente kann im Anhang ab Seite 130 eingesehen werden. Es gelingt im Verlauf der Experimente auch die Probenaufarbeitung stetig zu verbessern, bis hin zu einem nahezu idealen Verlauf der Tritium Anreicherungskurve im letzten durchgeführten Experiment unter Bezugnahme auf das Rechenmodell für den Batch Modus.

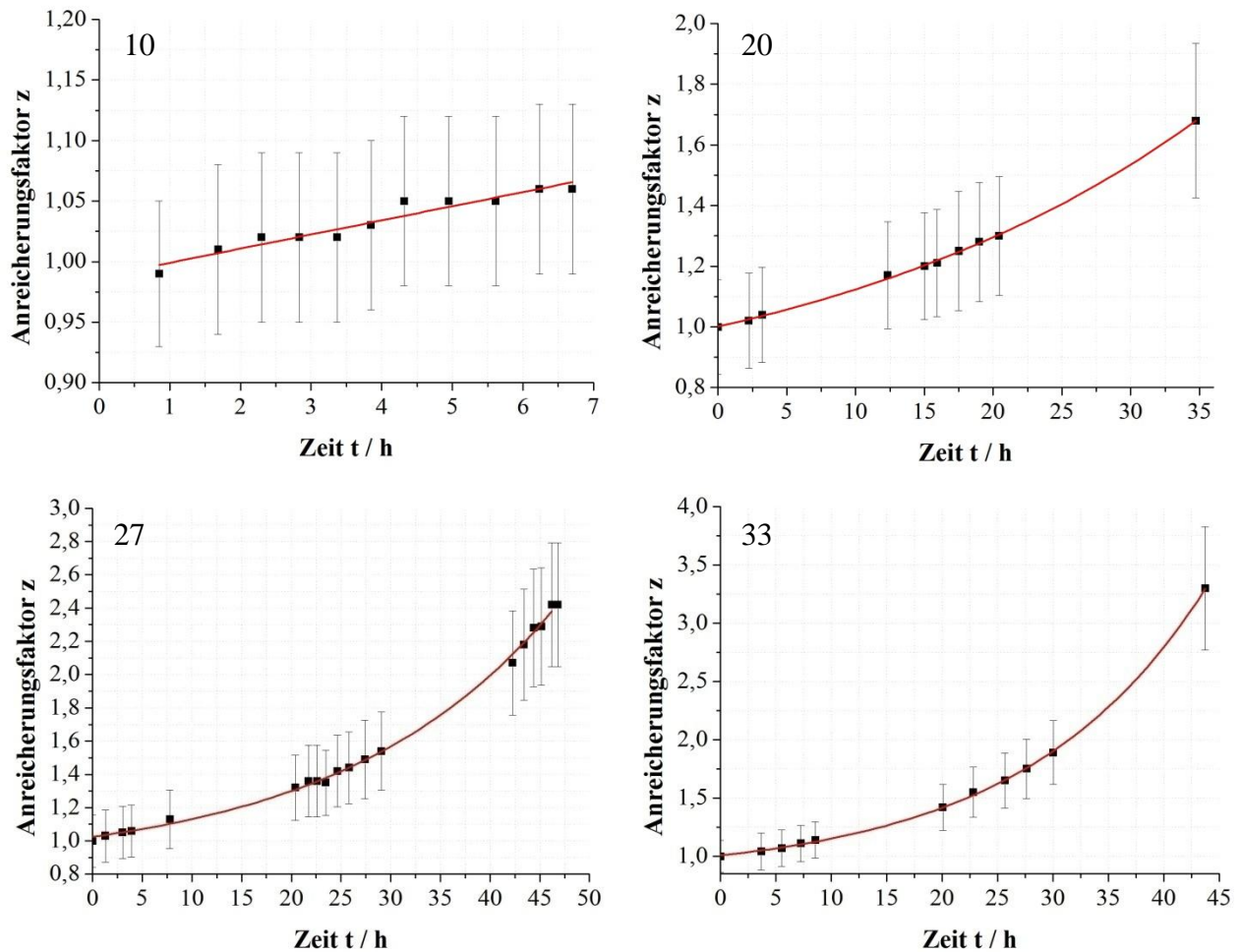


Abb. 28: Verlauf der Anreicherungskurven der Experimente Nr. 10, 20, 27 und 33.

In einem weiteren Entwicklungsschritt werden die bei diesen Experimenten aufgetretenen Probleme und Schwachstellen der Elektrolyseanlage beseitigt. Dazu gehören die Weiterentwicklung der Elektrolysezelle, das Monitoring relevanter Parameter, das Kühlsystem und der Austausch der Peristaltikpumpen gegen langzeitstabile und wartungsarme Kreiselpumpen.

3.3.5. Entwicklungsstufe III – Data-Recording

Ein Bild, der in den folgenden Experimenten verwendeten Elektrolyseanlage, ist in Abb. 29 zu sehen. Zur Beförderung der Elektrolytlösung werden Kreiselpumpen (*Totton Pumps NDP 14/2*) verwendet. Um deren Pumpleistung von bis zu 14 Litern pro Minute den deutlich geringeren Anforderungen der Elektrolyseanlage anzupassen, wird vor dem Einbau der Pumpen in das

System ein Druckminderungskreislauf an den Pumpen angebracht. Die Kühlung der Elektrolytlösung erfolgt durch doppelwandige Edelstahlkühlwendeln mit einer Länge von 2,10 Metern, die nach außen hin isoliert sind. Das Kühlsystem besteht aus 8 Kühlwendeln (zwei Wendeln pro Elektrolysesystem) und ist über einen Verteiler an einen leistungsfähigeren Kryostaten (*Thermo Haake C41P*) angeschlossen. Da die Elektrolyseanlage für die anstehenden Experimente Tag und Nacht betrieben werden soll, ist es notwendig, eine computergestützte Kontroll- und Steuereinrichtung aufzubauen, um den Sicherheitsanforderungen im Labor gerecht zu werden. Als Basis der Ansteuerung dient die Software *Labview* von *National Instruments*. Das Schalten der Anlagenkomponenten erfolgt über in das System integrierte Funkschalter der Firma *Intertechno (ITR-3500)*, die mittels Kontrollmodul (*EZcontrol T-10*) über eine Netzwerkschnittstelle angesteuert werden. Neben der Etablierung dieses Fernsteuerungssystems wird das Fassungsvermögen der Systemreservoirs nach Austausch der Behälter auf 2 Liter erhöht. Die Probenahme erfolgt über eine extra dafür vorgesehene Öffnung direkt aus dem Reservoir.

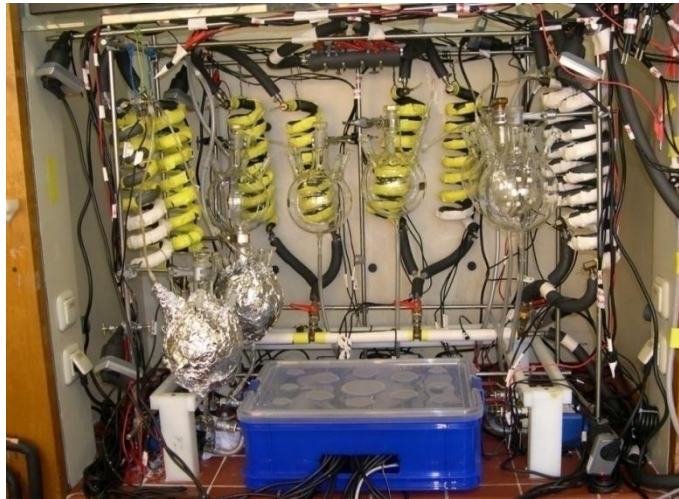


Abb. 29: Elektrolyseanlage in der Entwicklungsstufe II. Aufbau mit Kreiselpumpen, Edelstahlkühlwendeln, Verteiler für Kühlsystem, Funkschaltern und neuen größeren Elektrolytreservoirs.

In jedes der vier Elektrolysesysteme werden 3 Temperatursensoren installiert. Durch geeignete Platzierung der Sensoren (*Abb. 30* links: direkt hinter der Kühlwendel, am Ausgang des Vorratsgefäßes, direkt hinter der Elektrolysezelle) ist es möglich, die Kühlung der Elektrolysesysteme zu maximieren und in guter Näherung den tatsächlichen Wert der Elektrolyttemperatur in der Zelle während eines Experiments zu erhalten. Die gewonnenen

Messdaten werden zusammen mit den Strom-Spannungswerten über ein Messmodulsystem (Abb. 30 Mitte) mit der Software *Labview* ausgelesen. Die Daten der Temperatursensoren werden dazu an drei 8-Kanal Datenerfassungsmodulen (*ADAM 4018*) und die der Stromversorgung (Abb. 30 rechts) über geeignete Strom-Spannungswandler an einem 8-Kanal *ADAM 4017+* Datenerfassungsmodul zusammengeführt und über einen *ADAM-4561 1 Port USB auf RS232/485/422* Konverter an den Labor-PC zur Aufzeichnung weitergeleitet.

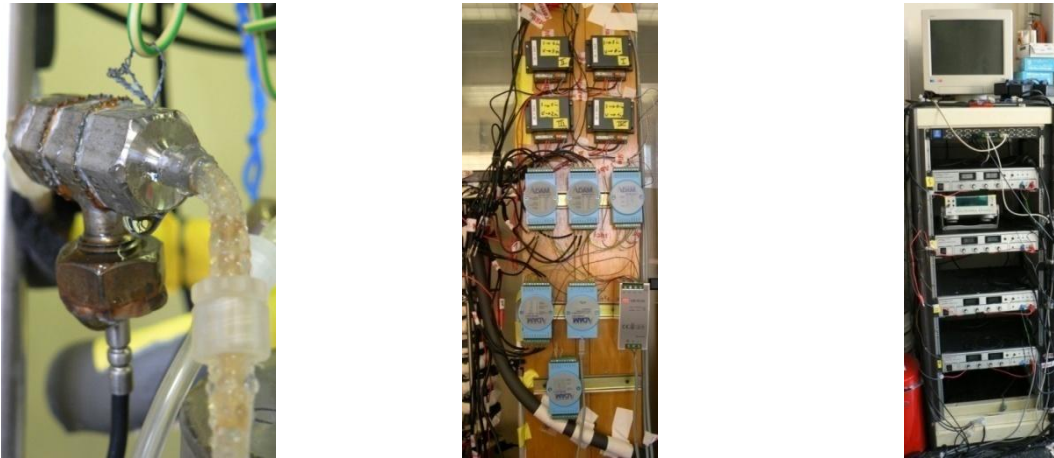


Abb. 30: Links: In den Elektrolitkreislauf integrierter Temperatursensor (Kondenswasserbildung); Mitte: Messdatenerfassung mittels ADAM-Modulen (blau), Strom-Spannungswandler (Schwarz) und Stromversorgung der Messmodule (grau); Rechts: Strom-Spannungsversorgung der Elektrolyseanlage.

Auf die Beschreibung der Entwicklung, der zur Steuerung der Elektrolyseanlage nötigen Software, wird verzichtet. Eine Abbildung der Bedienoberfläche der letzten Version der entwickelten Software befindet sich im Anhang dieser Arbeit (Abb. 60).

3.3.5.1. Neuentwicklung der Elektrolysezelle

Um in späteren Experimenten eine möglichst große Variabilität der Elektrolysezelle zu gewährleisten ist eine Neukonstruktion der Zelle notwendig. Vorzugsweise soll die Zelle durch einfach durchzuführende Modifikationen an neue Erfordernisse angepasst werden können. Dabei soll es möglich sein, die Materialien der terminalen und bipolaren Elektroden unabhängig voneinander zu wechseln, die Anzahl der verwendeten Kompartimente zu variieren und sowohl die Elektrodenflächen als auch den Elektrodenabstand in ausreichendem Maße anzupassen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurde das in Abb. 31 dargestellte Modell entwickelt.

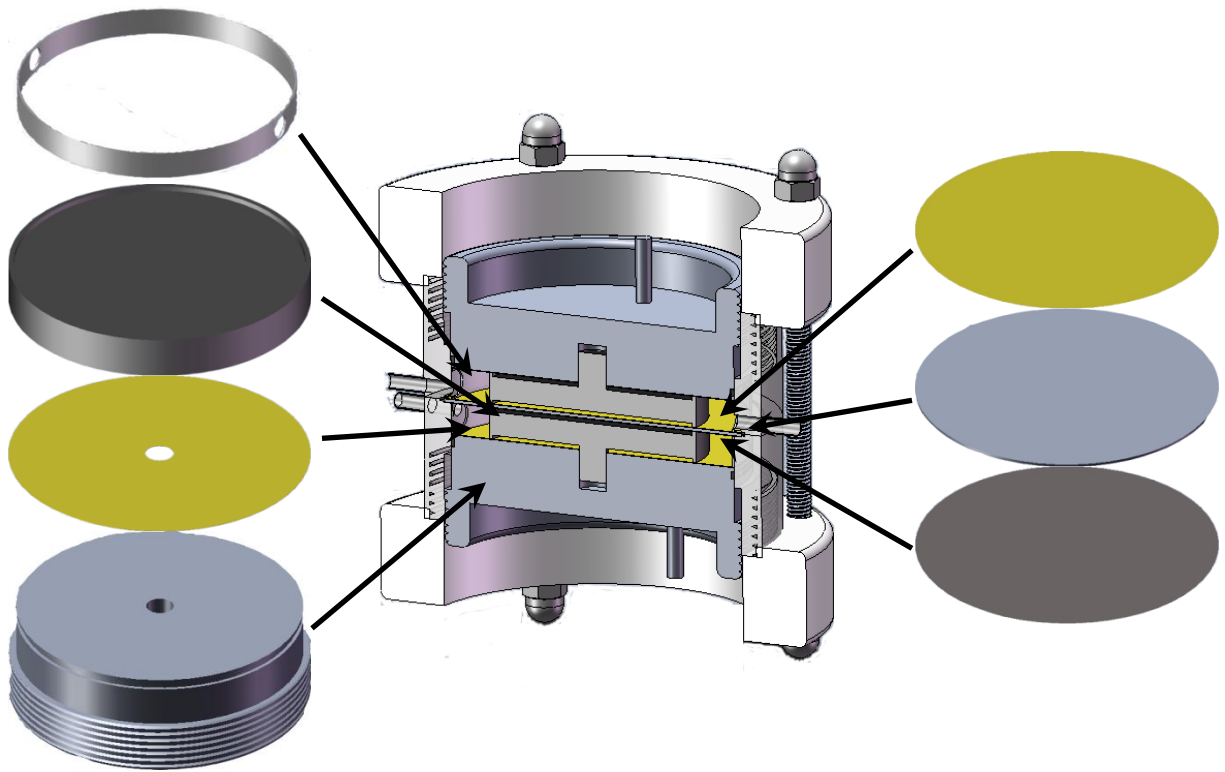


Abb. 31: Skizze der neu entwickelten bipolaren Elektrolysezelle. Links: “Sprengbild” einer Zellhälfte; Mitte: Querschnitt durch die bipolar Elektrolysezelle; Rechts: Aufbau der bipolaren Elektrode (Erstellt mit SolidWorks – 3D-Systems).

Basis der Elektrolysezelle bilden zwei Polyethylenringe, die über vier Gewindestangen miteinander verbunden sind und die zwischen ihnen befindlichen Zellhälften zusammenhalten. Die Zellwände bestehen aus Plexiglasröhren mit einem Durchmesser von 9,8 cm. Die Zellwände verfügen über ein Innengewinde, in das die Träger der terminalen Elektroden eingeschraubt werden können. An den sich gegenüberliegenden Seiten der Plexiglaszellwände ist jeweils eine Öffnung angebracht, über die die Elektrolysezelle in den Elektrolytkreislauf des Elektrolysesystems integriert wird. Die aus Edelstahl bestehenden Träger der terminalen Elektroden verfügen an den Rückseiten über Metallstifte, über die zum einen die Stromspannungsversorgung der Elektrolysezelle erfolgt und zum anderen ein leichtes Einschrauben in die Plexiglasröhren gewährleistet wird. Einen Millimeter unterhalb der Oberfläche der terminalen Träger befindet sich eine Aussparung, in die vor dem Zusammensetzen der Zelle ein Dichtgummi eingebracht wird, um ein Auslaufen der Elektrolytlösung während des Betriebs zu verhindern. Die Oberfläche der terminalen Träger umfasst eine Grundfläche von $49,89 \text{ cm}^2$. Auf

diese Oberfläche wird die terminale Elektrode aufgebracht. Dabei handelt es sich um eine dünne Metallfolie (siehe hierzu Anhang 6.4 ab Seite 130), die durch einen Teflon-Abstandhalter und einen Plexiglashaltering auf der Trägeroberfläche fixiert wird. Durch den Einsatz eines Teflon-Abstandshalters ist es zudem möglich, die Elektrodenoberfläche (durch Variation des Durchmessers des jeweilig verwendeten Abstandshalters) in einem Bereich von $11,40 - 46,75 \text{ cm}^2$ und den Elektrodenabstand (durch Variation der Dicke des jeweilig verwendeten Abstandshalters) in einem Bereich von $0,2 - 1 \text{ cm}$ zu verändern. Dies bedeutet, dass die aktive Elektrodenoberfläche um einen Faktor 4 und das Zellvolumen um einen Faktor 20 frei variiert werden kann. Der eingesetzte Plexiglasring verfügt über zwei Öffnungen, die mit den Zellwandöffnungen in Einklang gebracht werden. Beim Zusammensetzen und Verschrauben der beiden Zellhälften wird dieser Ring zwischen die terminale und die bipolare Elektrode geklemmt und verhindert so ein Ablösen der dünnen Metallfolien von dem jeweiligen Träger. Die bipolare Elektrode besteht aus einem Edelstahlträger, auf dessen Seiten ebenfalls dünne Metallfolien aufgebracht werden. Es ist möglich, mehrere bipolare Elektroden in die entwickelte Elektrolysezelle über zusätzliche Zellwandringe entsprechender Höhe, Teflon-Abstandshalter, Elektrodenträger und Metallfolien einzubringen. Im Zuge der Einfachheit und Überschaubarkeit wird in dieser Arbeit jedoch zumeist am einfachsten Fall unter Verwendung einer bipolaren Elektrode festgehalten. Nach Installation der bipolaren Elektrode wird die zweite Zellhälfte analog der ersten zusammengesetzt und beide Seiten über die eingangs erwähnten Polyethylenringe zusammengeklemt. Ein Foto des Prototyps der entwickelten Elektrolysezelle ist in *Abb. 32* zu sehen.

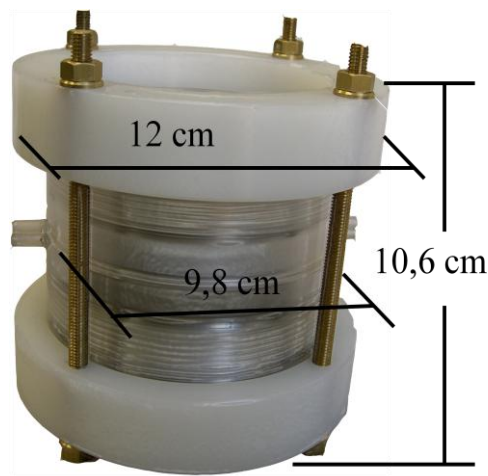


Abb. 32: Prototyp der entwickelten bipolaren Elektrolysezelle.

3.3.5.2. Durchführung und Ergebnisse der Experimente

In den ersten Experimenten werden mit der neuen Elektrolyseanlage unterschiedliche Zellkonfigurationen untersucht. Hierzu wird unter Verwendung von Edelstahl als Elektrodenmaterial ein System mit einer bipolaren Elektrode aber nur einem aktiven Zellkompartiment (Experiment Nr. 34), ein System ohne bipolare Elektrode (Experiment Nr. 35), ein System mit einer bipolaren Elektrode und zwei aktiven Kompartimenten (Experiment Nr. 36) und ein System mit 2 bipolaren Elektroden, also einer multibipolaren Anordnung und drei aktiven Kompartimenten (Experiment Nr. 37) betrieben. Von einem „aktiven Kompartiment“ spricht man, wenn die durch das jeweilige Zellkompartiment transportierte Elektrolytlösung mit tritiiertem Wasser versetzt wurde. Ein Überblick der experimentellen Randbedingungen ist in *Tab. 9* dargestellt. Ziel dieser Versuchsanordnung ist es, zum einen den unterschiedlichen Energieverbrauch konventioneller, bipolarer und multibipolarer Elektrolysezellen aufzuzeigen (siehe hierzu auch Abschnitt *3.1.1 Energieverbrauch – Elektrolysezelle Abb. 9* auf Seite 35) und zum anderen die erhaltenen Tritium-Separationsfaktoren unter Verwendung gleicher Elektrodenmaterialien, aber unterschiedlicher Zellkonfigurationen, zu ermitteln.

Tab. 9: Randbedingungen der Experimente 34 - 37

Experiment Nr.	34	35	36	37
Elektrodenmaterial	Edelstahl	Edelstahl	Edelstahl	Edelstahl
Anzahl bipolarer Elektroden	1	0	1	2
Anzahl aktiver Kompartimente	1	1	2	3
Zellvolumen V_Z / cm^3	23,37	23,37	46,75	70,12
Σ Elektrodenfläche F / cm^2	46,75	46,75	93,49	140,24
Ausgangsvolumen V_0 / g	810,691	807,737	817,008	809,672
Ausgangsaktivität $A_{\text{spez}}^0 / \text{dpm}\cdot\text{g}^{-1}$	$3,16\cdot 10^5$	$2,9\cdot 10^5$	$2,68\cdot 10^5$	$3,03\cdot 10^5$

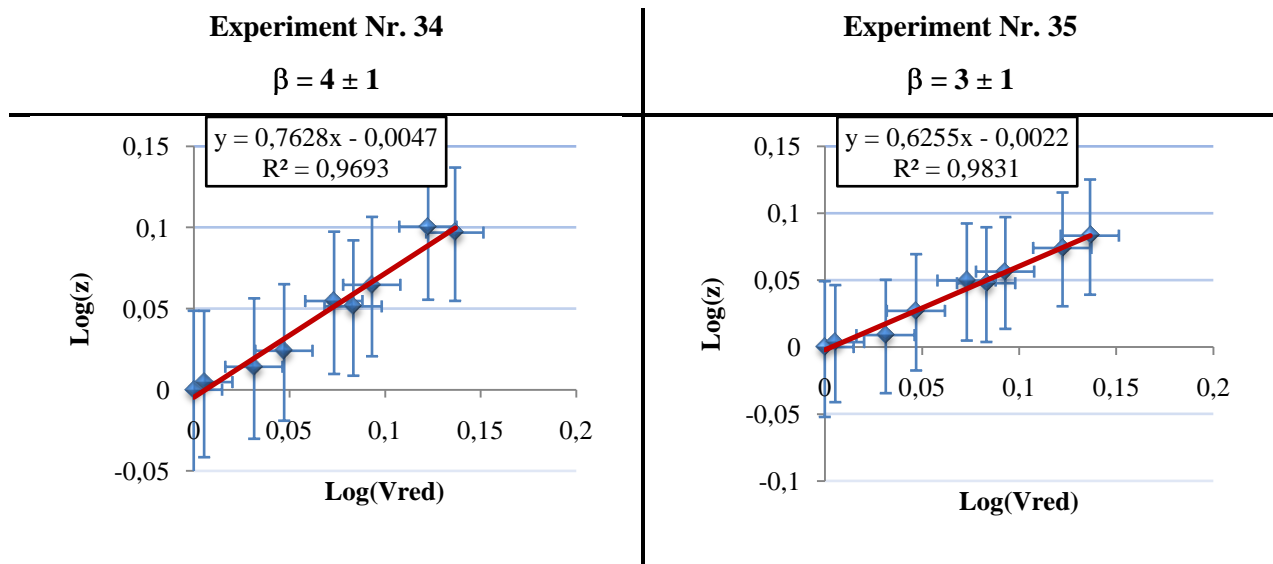
Es ist zu erwarten, dass Elektrolysesysteme mit einer größeren Gesamtkathodenfläche bei gleicher Elektrolysedauer und gleicher angelegter Stromstärke eine größere Volumenreduktion der Elektrolytlösung und somit auch einen höheren Tritium-Anreicherungsfaktor zeigen. Da Volumenreduktion und Tritium-Anreicherung nach Gleichung (3.10) über den Tritium-Separationsfaktor im Zusammenhang stehen, nehmen diese unterschiedlichen experimentellen Bedingungen keinen Einfluss auf die Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Um die Vergleichbarkeit der Einzelmessungen sicherzustellen, müssen die während der Experimente herrschenden Bedingungen identisch sein. *Tab. 10* zeigt, dass eine sehr gute Übereinstimmung der relevanten Versuchsparameter vorliegt. Die Temperaturen in den unterschiedlichen Anlagenteilen der einzelnen Systeme weichen von dem jeweiligen arithmetischen Mittelwert maximal um knapp 2 K voneinander ab. Die Zelltemperatur liegt im Mittel bei 286,77 K. Dies ist auf die sehr hohe angelegte Stromstärke von etwa 9 Ampere zurückzuführen, was annähernd der Belastungsgrenze der entwickelten Elektrolyseanlage entspricht. Während der Experimente liegt die tatsächlich gemessene Stromstärke im Mittel bei 9,044 Ampere. Die maximale Abweichung eines Experiments von diesem Mittelwert beträgt 0,026 Ampere. Die durchgeführten Experimente können im Rahmen der notwendigen Genauigkeit als identisch betrachtet werden. Der in *Tab. 10* angeführte Energieverbrauch pro Kilogramm tritiierten Wassers zeigt, dass dieser mit zunehmender Anzahl an bipolaren Elektroden und aktiven Kompartimenten kontinuierlich absinkt.

Tab. 10: Parametervergleich der Experimente Nr. 34 – 37.

Experiment Nr.	34	35	36	37
Temperatur Vorratsbehälter T_V / K	281,34	279,27	279,9	281,44
Temperatur Elektrolysezelle T_Z / K	286,62	285,91	287,65	286,9
Temperatur Kühlwendel T_K / K	276,81	279,65	279,71	278,81

Experiment Nr.	34	35	36	37
Stromstärke				
I / A	9,056	9,022	9,07	9,028
Spannung				
U / V	8,272	5,264	7,708	9,964
Energieverbrauch				
E / kWh·kg ⁻¹	24,56	15,66	11,45	9,93

Trägt man die logarithmischen Werte der Tritium-Anreicherungsfaktoren gegen den Logarithmus der Volumenreduktionsfaktoren auf, so erhält man für die Experimente 34 – 37 die in *Abb. 33* dargestellten Graphen. Aus den Steigungen der roten Regressionsgeraden lassen sich die Tritium-Separationsfaktoren der einzelnen Experimente nach Gleichung (3.12) berechnen. Der Tritium-Separationsfaktor für Edelstahl liegt demnach bei 4 ± 1 . Dieser Wert muss in späteren Experimenten unter Berücksichtigung der in *Abb. 15* angegebenen, für den Tritium-Separationsfaktor relevanten Systemparameter verifiziert werden.



Fortsetzung Abbildung 33 auf folgender Seite.

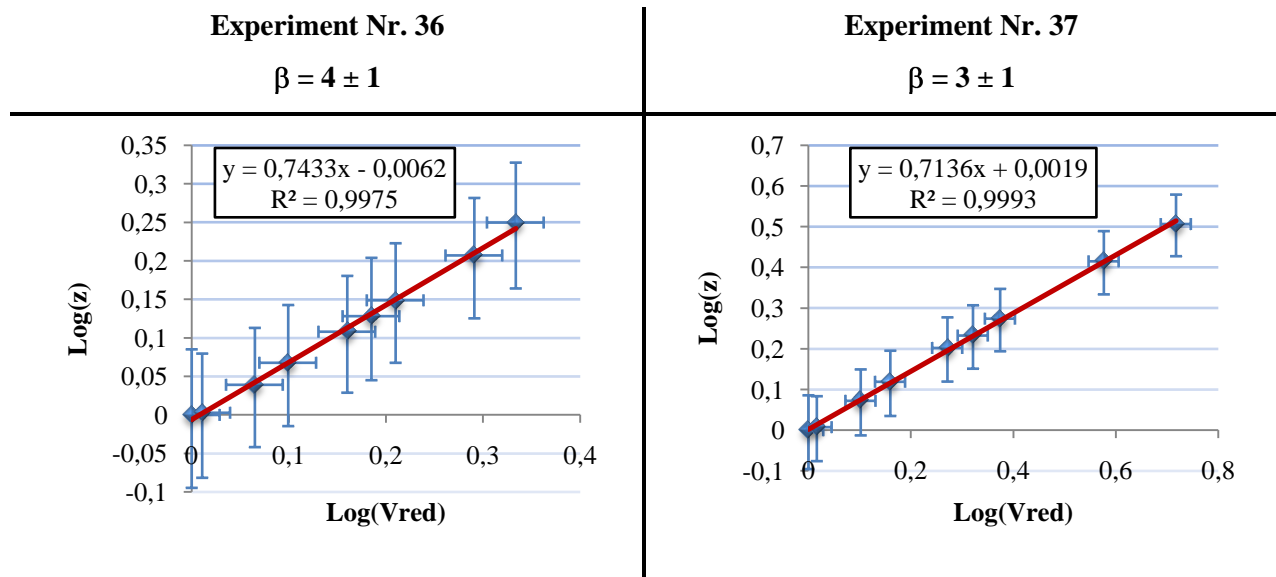


Abb. 33: Regressionsgeraden zur Bestimmung der Tritium-Separationsfaktoren der Experimente Nr. 34 – 37.

In einer weiteren Versuchsreihe wird die Langzeitstabilität der entwickelten Elektrolyseanlage und -zelle untersucht. Um einerseits Aussagen über die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse und andererseits eine Verbindung zu den vorangegangenen Experimenten herzustellen, werden die Randbedingungen nahezu identisch zu den vorherigen Experimenten gewählt. Die aktive Elektrodenfläche wird auf $42,75 \text{ cm}^2$ begrenzt und der Abstand zwischen den Elektroden auf $0,8 \text{ cm}$ eingestellt. Sowohl die verwendeten terminalen als auch die bipolaren Elektroden bestehen in den beiden folgenden Langzeitexperimenten aus Roheisen. Die Experimente unterscheiden sich zum einen im eingesetzten Ausgangsvolumen der Elektrolytlösung und der damit einhergehenden, unterschiedlichen maximalen Laufzeiten und zum anderen in der Anzahl an aktiven Kompartimenten. Experiment Nummer 38 wird mit zwei aktiven Kompartimenten und Experiment 39 mit lediglich einem aktiven Kompartiment betrieben. Somit soll der Zusammenhang zwischen Energieverbrauch und Zellsystem analog zu den Experimenten 34 und 36 überprüft werden.

In Experiment Nummer 38 werden $3317,432 \text{ g}$ Elektrolytlösung mit einer spezifischen Ausgangsaktivität von $1,95 \cdot 10^5 \text{ dpm} \cdot \text{g}^{-1}$ eingesetzt. Die Elektrolysedauer beträgt bei einer mittleren Stromdichte von $118,50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ $829,9$ Stunden ($34,6$ Tage). Dabei wird durch die Elektrolyse selbst eine Energie von $29,15 \text{ kWh}$ verbraucht und das Volumen der Elektrolytlösung um einen Faktor $6,81 \pm 0,15$ reduziert. Dies bedeutet einen Energieverbrauch

von $10,3 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ tritiiertem Wasser, was in etwa dem Wert des Energieverbrauchs von Experiment Nummer 36 entspricht. Die spezifische Tritium-Aktivität steigt, wie in *Abb. 34* linke Seite zu sehen, während der Elektrolyse um einen Faktor $6,79 \pm 0,76$ auf einen maximalen Messwert von $1,33\cdot 10^6 \text{ dpm}\cdot\text{g}^{-1}$.

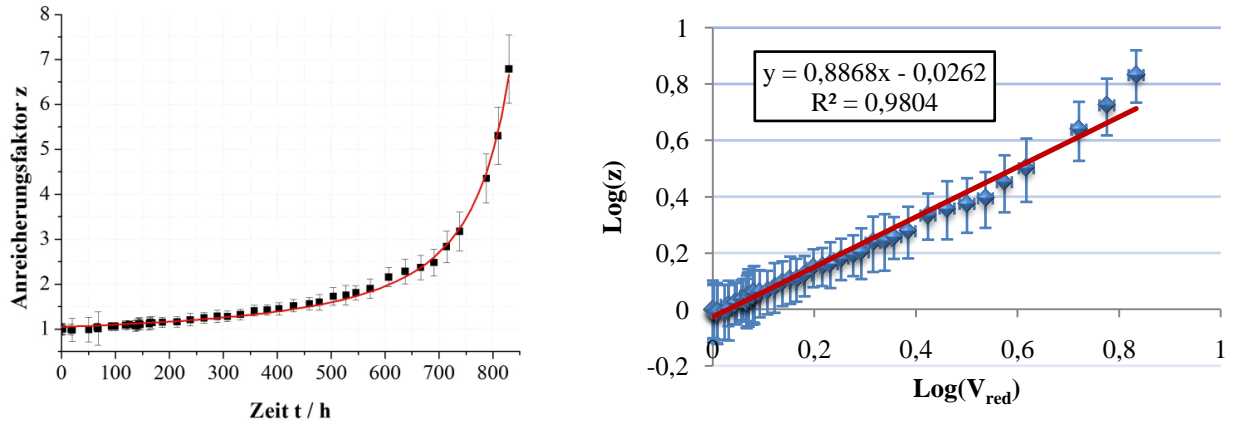


Abb. 34: Tritium-Anreicherungsverlauf, aufgetragen gegen die Elektrolysedauer (links) und gegen den Volumenreduktionsfaktor (rechts).

Der Mittelwert der Temperaturen der Elektrolytlösung liegt am Auslauf des Vorratsbehälters bei $277,45 \text{ K}$, hinter der Elektrolysezelle bei $281,05 \text{ K}$ und nach der Kühlwendel bei $275,05 \text{ K}$ (*Abb. 35* links). Während des Durchlaufs durch die Elektrolysezelle erfährt die Elektrolytlösung also eine Temperaturänderung von lediglich $3,6 \text{ K}$. Die Gesamtänderung der Temperatur in einem Durchlaufzyklus beträgt 6 K . Auch wenn gegen Ende des Experiments auf Grund des geringen Füllstandpegels im Vorratsgefäß die Temperaturkurven leicht ansteigen, kann das Kühlsystem bei diesen Prozessbedingungen als ausreichend effizient bezeichnet werden.

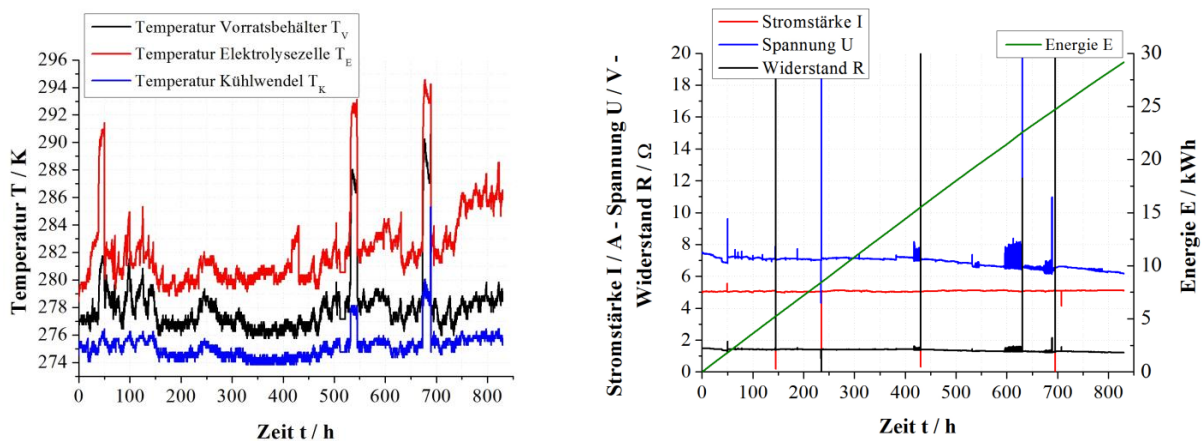


Abb. 35: Temperaturen in den Anlagenteilen während des Experimentes 38 (links); Strom, Spannung, Energie und Widerstand im zeitlichen Verlauf des durchgeführten Experimentes.

Da für die weiteren Berechnungen die Medianwerte der jeweiligen Parameter herangezogen werden, haben die bei der Strom- Spannungsaufzeichnung (*Abb. 35* rechts) und den Temperaturkurven erkennbaren Ausreißer auf Grund der Vielzahl an Messpunkten keine Auswirkung auf die erhaltenen Ergebnisse. Nach logarithmischer Auftragung der Messwerte zur Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors (*Abb. 34* rechts) lässt sich dieser mit einem Bestimmtheitsmaß von $0,98$ zu 9 ± 2 berechnen.

In Versuch Nummer 39 werden $506,169$ g Elektrolytlösung mit einer Ausgangsaktivität von $7,13 \cdot 10^5$ dpm·g⁻¹ als Elektrolyt eingesetzt. Die Elektrolysedauer beträgt bei einer mittleren Stromdichte von $118,73$ mA·cm² $231,8$ Stunden ($9,7$ Tage). Dabei wird durch die Elektrolyse eine Energie von $10,73$ kWh verbraucht und das Volumen der Elektrolytlösung um einen Faktor $4,56$ reduziert. Dies entspricht einem Energieverbrauch von $27,15$ kWh·kg⁻¹ tritiiertem Wasser. Das Verhältnis des Energieverbrauchs von Experiment 39 zu 38 liegt demnach bei $2,6$ und entspricht damit in etwa dem Verhältnis des Energieverbrauchs der Experimente 34 und 36 ($2,2$). Eine erhöhte Energieeffizienz bipolarer Elektrolysezellen kann erneut bestätigt werden. Wie in *Abb. 36* auf der linken Seite dargestellt, steigt die spezifische Tritium-Aktivität während der Elektrolyse um einen Faktor $4,09 \pm 0,43$ auf einen maximalen Messwert von $2,92 \cdot 10^6$ dpm·g⁻¹.

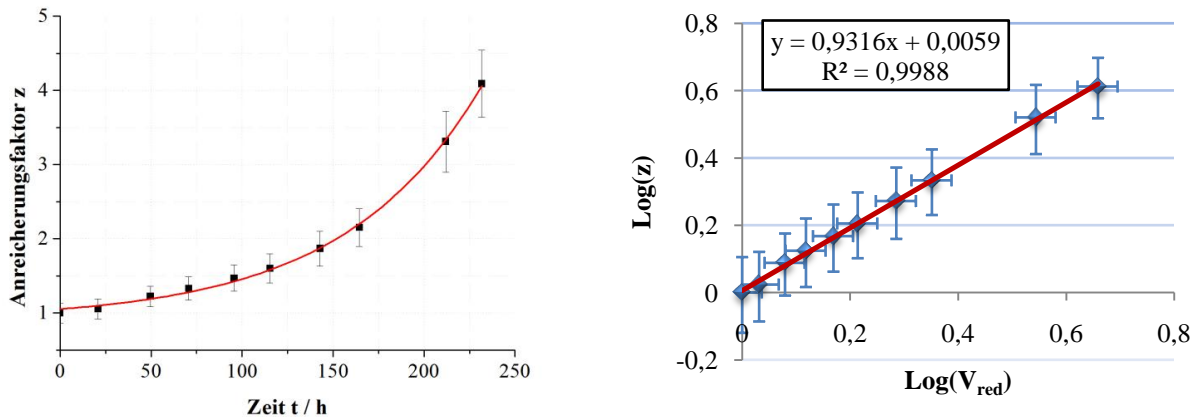


Abb. 36: Tritium-Anreicherungsverlauf, aufgetragen gegen die Elektrolysedauer (links) und gegen den Volumenreduktionsfaktor (rechts).

Der Mittelwert der Temperaturen der Elektrolytlösung liegt am Auslauf des Vorratsbehälters bei $278,65$ K, hinter der Elektrolysezelle bei $283,25$ K und nach der Kühlwendel bei $275,25$ K (*Abb. 37*). Während des Durchlaufs durch die Elektrolysezelle erfährt die Elektrolytlösung eine Temperaturänderung von $4,6$ K. Die Gesamtänderung der Temperatur in einem Durchlaufzyklus

beträgt 8 K. Auch hier zeigt sich gegen Ende des Experiments ein Anstieg der Temperaturkurven.

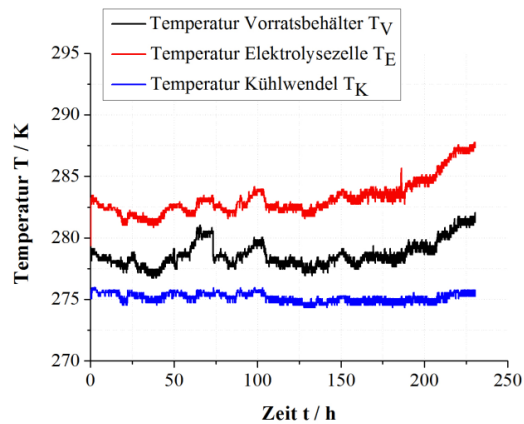


Abb. 37: Temperaturverlauf in den Anlagenteilen während Experiment 39.

Insgesamt liegen die gemessenen Systemtemperaturen leicht über denen des vorangegangenen Experiments. Dieser Unterschied ist jedoch zu gering um messbaren Einfluss auf den ermittelten Tritium-Separationsfaktor zu nehmen. Die Auftragung der durch die Einzelmessungen während des Experiments erhaltenen Anreicherungs-faktoren gegen die Zeit zeigt auch in diesem Fall eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Rechenmodell. Nach logarithmischer Auftragung der Messwerte zur Bestimmung des Tritium-Separationsfaktors (Abb. 36 rechts) lässt sich dieser für Experiment 35 mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,998 zu 14 ± 3 berechnen. Demnach kann der Tritium-Separationsfaktor unter den gegebenen Bedingungen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen als reproduziert angesehen werden. Der arithmetische Mittelwert des Tritium-Separationsfaktors der beiden Experimente liegt bei 12 ± 3 .

3.3.5.3. Beurteilung der Ergebnisse und der Elektrolyseanlage

Das aufgebaute Elektrolysesystem hat sich als sehr robust erwiesen. Eine durchgehende Elektrolysedauer von über einem Monat kann als Entwicklungserfolg gesehen werden. Auch die Messdatenerfassung, sowohl Hardware- als auch Softwareseitig, arbeitet einwandfrei. Der Prototyp der entwickelten bipolaren Elektrolysezelle funktioniert äußerst zuverlässig. Die erhaltenen Tritium-Separationsfaktoren sind sehr gut reproduzierbar. Auch wenn auf Grund der noch nicht vollständigen Überwachung aller relevanten Versuchsparameter keine absolute Aussage über diese Faktoren getroffen werden kann, liegt, wie nach Literaturrecherche zu erwarten, der Tritium-Separationsfaktor von Edelstahl deutlich unter dem von (Roh-)Eisen [74].

Das Kühlsystem arbeitet mit ausreichender Kühlleistung. Probleme zeigen sich hingegen bei der Funksteuerung der unterschiedlichen Anlagenteile. Dieses sicherheitsrelevante Subsystem ist nur sehr eingeschränkt und nicht zuverlässig verwendbar. Hier muss ein neuer Ansatz gefunden werden.

3.3.6. Entwicklungsstufe IV – Abluft- und Watch Dog System

Die im Folgenden verwendete Elektrolyseanlage ist in *Abb. 38* dargestellt. Die Glasvorratsbehälter werden gegen Edelstahlbehälter mit einem maximalen Volumen von 2 Litern getauscht. Der Vorteil dieser Behälter liegt in der Möglichkeit, einen Temperatursensor direkt am Behälterboden anzubringen und zusätzlich einen Füllstandsensor zu integrieren. Bei den verwendeten Füllstandssensoren handelt es sich um kapazitative Keramikeinschraubensensoren vom Typ *LMK 351* der Firma *BD Sensors*. Diese werden zur Aufzeichnung der Messdaten an ein zusätzliches *ADAM 4017+* Datenerfassungsmodul angeschlossen und die Softwaresteuerung der Elektrolyseanlage an die neuen Anforderungen angepasst.



Abb. 38: Elektrolyseanlage der Entwicklungsstufe III mit Edelstahlbehältern, Füllstandssensoren und dem Prototyp eines Abluftsystems.

Da es sich bei den Füllstandsmessern um drucksensible Sensoren handelt, lässt sich damit auch ein systeminterner Druckanstieg auf Grund einer Fehlfunktion detektieren und über das Fernsteuerungssystem entsprechende Gegenmaßnahmen einleiten. Somit handelt es sich bei den Füllstandssensoren auch um sicherheitsrelevante Bauteile. Um die Kühlleistung zu optimieren und einen ersten Schritt in Richtung Abluftaufarbeitung zu gehen, wird ein Abluftsystem zwischen Elektrolysezelle und Kühlwendel in den Elektrolytkreislauf integriert.

3.3.6.1. Das Abluftsystem – Schwimmerschaltung

Bei dem entwickelten Abluftsystem handelt es sich um eine mittels Mehrfachrelais autonom gesteuerte Schwimmerschaltung. In *Abb. 38* links oben ist der Relaissteuerungskasten zu sehen. Dieser ist mit der Schwimmerkammer (*Abb. 39* rechts) verbunden. Der Elektrolytzulauf erfolgt über die an der Kammerseite angebrachten Schläuche (1x Blindstopfen, 2x Zulauf aus Elektrolysezelle). Mit den vorliegenden Kammern ist es möglich, den während der Elektrolyse gebildeten Wasserstoff und Sauerstoff aus bis zu drei Zellkompartimenten gleichzeitig von der Elektrolytlösung zu trennen.

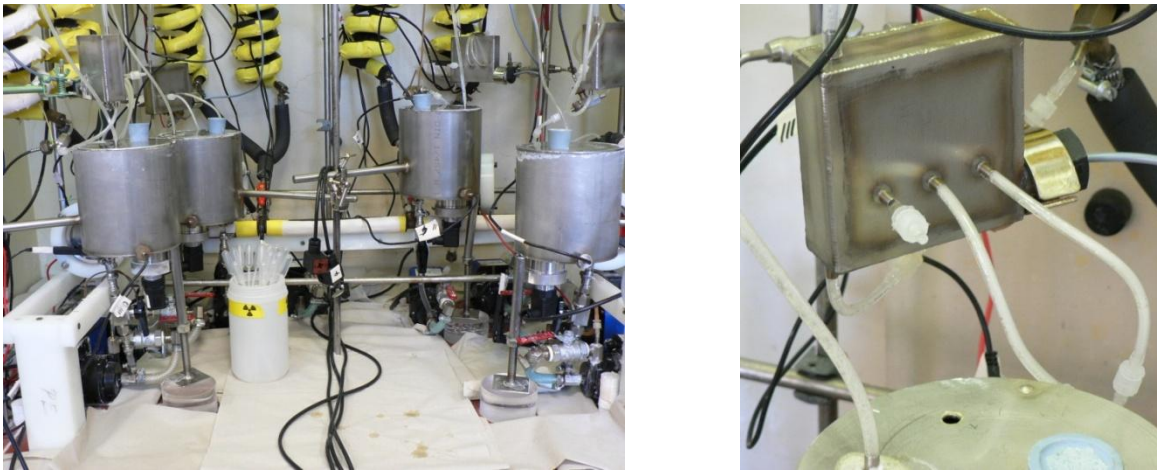


Abb. 39: Abluftsystem der Elektrolyseanlage im Entwicklungsschritt IV.

Der Ablauf der Elektrolytlösung aus der Schwimmerkammer erfolgt über einen an der Unterseite angebrachten Schlauch (*Abb. 39* Kammer links unten). Die in der Kammer vorhandenen Gase werden durch eine Öffnung an der Oberseite über ein Magnetventil entsorgt (*Abb. 39* Kammer links oben). Das Funktionsprinzip der Schwimmerkammer ist denkbar einfach. Elektrolytlösung und Gas strömen aus der Elektrolysezelle in die Kammer. Da sich der Ablauf der Kammer auf dem Boden befindet, werden die Elektrolysegase in der Kammer gesammelt und die Elektrolytlösung selbst wird weiter durch das System befördert. Mit zunehmendem Gasvolumen sinkt der Flüssigkeitspegel in der Schwimmerkammer bis der integrierte Pegelsensor (*Abb. 39* rechts unten, schwarz) auslöst, einen Schaltimpuls an das Relaisystem weitergibt und dieses das an der Schwimmerkammeroberseite im Abluftkanal befindliche Magnetventil öffnet. Die Elektrolysegase können aus der Kammer entweichen, der Flüssigkeitspegel steigt, das Magnetventil wird geschlossen und der Vorgang wiederholt sich. Durch die Entsorgung des

Gasstroms an dieser Stelle der Elektrolyseanlage ist durch die Verringerung des Gasanteils in der Elektrolytlösung eine gesteigerte Effizienz und Stabilität des Kühlsystems zu erwarten.

3.3.6.2. Die Kontroll- und Steuereinheit

Eine weitere wesentliche Änderung der Elektrolyseanlage umfasst die Kontrolle und Steuerung der einzelnen Systeme und damit auch die Systemüberwachung. Die funkbasierte Ansteuerung hat sich in den vorangegangenen Experimenten als nicht zuverlässig erwiesen, weswegen auf direkte Kabelverbindungen zurückgegriffen wird. Die Steuer- und Regeleinheit ist in *Abb. 40* dargestellt.

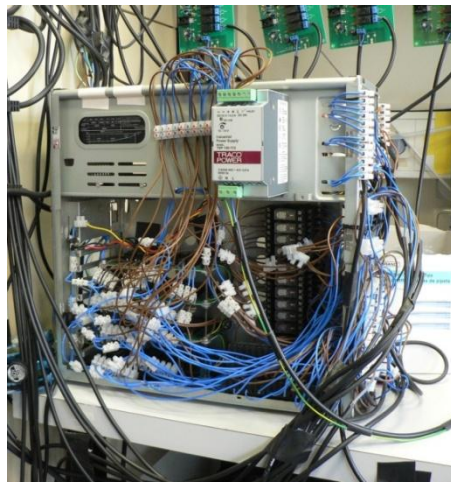


Abb. 40: Steuer- und Regeleinheit der Elektrolyseanlage; „Kubus“.

Das Schaltsystem basiert auf Relaisplatinen der Firma *Conrad*, die über eine RS232 Schnittstelle mit einem PC angesteuert werden. Jedes der vier Elektrolysesysteme verfügt dabei über zwei Platinen mit je acht Niederspannungsrelais, die bei Bedarf an Leistungsrelais gekoppelt sind. Die Stromversorgung der einzelnen Platinen erfolgt direkt über ein in den „Kubus“ integriertes Netzteil. Nach Anpassen der Steuersoftware ist es auf diese Weise möglich, sämtliche Systemkomponenten über den angeschlossenen Computer manuell zu steuern oder vom Rechner selbst über das integrierte Watch Dog System regeln zu lassen.

3.3.6.3. Durchführung und Ergebnisse der Experimente

Die folgende Versuchsreihe lässt sich in zwei Gruppen unterteilen. Zum einen in Elektrolyseexperimente unter Verwendung von Edelstahl- und zum anderen unter Verwendung von Eisenelektroden.

3.3.6.3.1. *Edelstahl-Anode gegen Edelstahl-Kathode*

Die Randbedingungen der Experimente 40 - 46 (Tab. 11) werden so gewählt, dass eine möglichst große experimentelle Bandbreite des durch geometrische Variationen der entwickelten Elektrolysezelle machbaren Bereichs abgedeckt wird. Dieses Vorgehen soll unterschiedliche Interpretationen ermöglichen.

Durch Variation der angelegten Stromstärke soll sich zeigen, ob dadurch der Elektrolytverlust über die Systemabluft beeinflusst oder ob dieser vorrangig durch Verdunstungseffekte beherrscht wird. Die damit einhergehende Änderung der Stromdichte nimmt keinen direkten Einfluss auf die weiteren Messungen. Ziel ist es zu untersuchen, ob der hohe Aufwand und die Komplexität des Elektrolysesystems notwendig sind, um vergleichbare Tritium-Separationsfaktoren messen zu können oder ob einige der in Abb. 15 dargestellten, als relevant betrachteten Parameter in der Praxis vernachlässigt werden können.

Tab. 11: Randbedingungen der Experimente Nr. 40 – 46.

Nr.	40	41	42	43	44	45	46
Elektroden- fläche F_E / cm^2	46,75	46,75	23,19	46,75	46,75	11,4	11,4
Elektroden- abstand d / cm	0,8	0,5	0,5	0,8	0,8	0,5	0,5
Stromstärke I / A	2,516	3,04	5,052	6,07	8,06	9,028	9,808
Stromdichte $J / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	53,818	65,027	217,853	129,84	172,406	791,93	860,351
Spezifische Aktivität $A_{\text{spez}}^0 / \text{dpm}\cdot\text{g}^{-1}$	$1,86\cdot 10^5$ ±	$1,98\cdot 10^5$ ±	$1,81\cdot 10^5$ ±	$3,74\cdot 10^4$ ±	$4,11\cdot 10^4$ ±	$1,76\cdot 10^5$ ±	$2,00\cdot 10^5$ ±
Gesamt- aktivität $A_{\text{ges}} / \text{dpm}$	$3,86\cdot 10^3$ ±	$8,21\cdot 10^3$ ±	$3,36\cdot 10^3$ ±	$8,87\cdot 10^2$ ±	$7,38\cdot 10^2$ ±	$3,50\cdot 10^3$ ±	$7,90\cdot 10^3$ ±
	$3,44\cdot 10^8$ ±	$3,62\cdot 10^8$ ±	$3,32\cdot 10^8$ ±	$6,76\cdot 10^7$ ±	$7,44\cdot 10^7$ ±	$3,37\cdot 10^8$ ±	$3,72\cdot 10^8$ ±
	$9,29\cdot 10^5$	$9,89\cdot 10^5$	$9,03\cdot 10^5$	$1,87\cdot 10^5$	$2,05\cdot 10^5$	$8,80\cdot 10^5$	$9,98\cdot 10^5$

Die Medianwerte der während der Experimente in den unterschiedlichen Anlagenteilen vorliegenden Temperaturen sind im Anhang dieser Arbeit unter Abschnitt 6.6 in *Tab. 29* aufgelistet. *Tab. 12* zeigt die berechneten Tritium-Separationsfaktoren der durchgeführten Experimente. Die zugehörigen Auftragungen zur Bestimmung der nötigen d-Werte können im Anhang dieser Arbeit unter Abschnitt 6.6 eingesehen werden.

Tab. 12: Tritium-Separationsfaktoren der Experimente 40 bis 46.

Nr.	40	41	42	43	44	45	46
Tritium-Separationsfaktor β	5	17	10	9	9	9	9

Nachdem es für die aus den Experimenten 40 und 41 ermittelten Tritium-Separationsfaktoren auch unter Berücksichtigung der vorliegenden Randbedingungen keinen ersichtlichen Grund für die von den restlichen Experimenten deutlich abweichenden Ergebnisse gibt, können diese Werte als Ausreißer klassifiziert werden (Konfidenzintervall des Mittelwertes: 6,4 – 13,0). Somit ergibt sich der mittlere Tritium-Separationsfaktor unter Annahme einer Normalverteilung (mit einer Vertrauenswahrscheinlichkeit von min. 95%) der verbleibenden Daten (Shapiro-Wilks‘ W-Test; p-Wert = 0,15 [81, 82]) zu 9 ± 1 . Die Veränderung der Randbedingungen der Experimente scheint auf den ersten Blick keinen großen Einfluss auf den Tritium-Separationsfaktor zu nehmen. Einerseits würde dies bedeuten, dass der Tritium-Separationsfaktor in deutlich geringerem Maße von den Versuchsparametern abhängt, als ursprünglich angenommen. Andererseits ist der unregelmäßige Verlauf der Messpunkte der Tritium-Anreicherung, im Fall der Experimente 42 und 43 (Abschnitt 6.6 *Abb. 89* Seite 136) als auch bei Experiment 45 (Abschnitt 6.6 *Abb. 90* rechts Seite 137) ein Indiz dafür, dass die getroffenen Änderungen einen - wenn auch derzeit noch nicht exakt bestimmbar - Einfluss auf den Tritium-Separationsfaktor nehmen. Die Ermittlung der Wasserstoffisotopen-Trennleistung anhand der Regressionsgeraden gestaltet sich bei diesen Experimenten deutlich schwieriger und ungenauer als zuvor.

Die kontinuierliche Aufzeichnung des Füllstandes im Vorratsbehälter ist ein weiterer Schritt zur Berücksichtigung experimenteller Parameter und der Aufschlüsselung von indirekten Einflussfaktoren. Nach Vergleich der Füllstandskurven mit dem rein aus dem Ladungsfluss

resultierenden Volumenreduktionsverlauf ist es möglich, eine Aussage über den Elektrolytaustrag aus dem System zu treffen. Dies ist für die Abschätzung, der bei der Aufarbeitung von tritiierten wässrigen Lösungen entstehenden Emissionen, zwingend erforderlich. Werden die Rohdaten der Füllstandsensoren probenahmekorrigiert und wird bei der Auftragung der so erhaltenen Daten die kontinuierliche Dichtezunahme der Elektrolytlösung auf Grund der im Batch Modus stetig steigenden NaOH-Konzentration berücksichtigt, so erhält man für Experiment 43 die in *Abb. 41* dargestellte Auftragung.

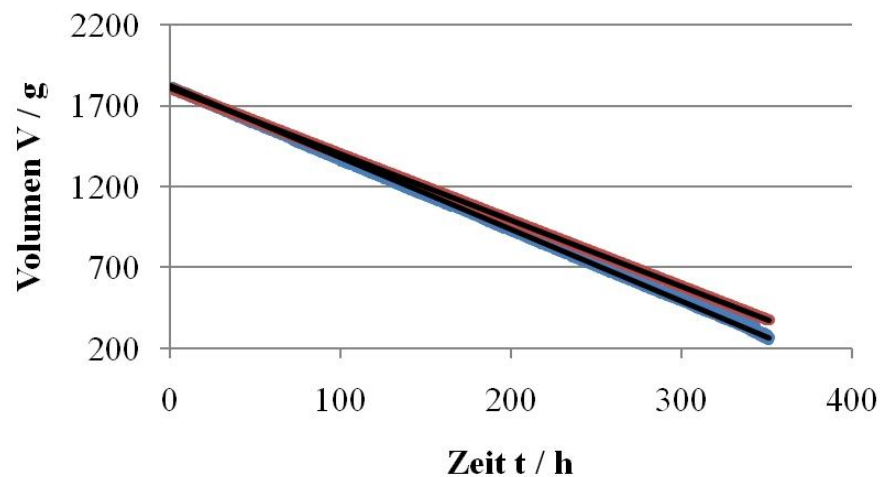


Abb. 41: Füllstandverlauf von Experiment Nr. 43; rote Linie: berechneter Verlauf; blaue Linie: probenahmekorrigierter, per Füllstandsensor aufgezeichneter Verlauf; schwarze Linien: Regressionsgeraden.

Es ist zu erkennen, dass das tatsächlich noch vorhandene Volumen im Elektrolysesystem nach einer Zeit von knapp 380 Stunden um 120 g geringer ist, als das durch alleinige Berücksichtigung der geflossenen Ladungsmenge ermittelte. Die Gesamt-Tritium-Aktivität nach dem Elektrolysevorgang ergibt sich demnach zu $3,13 \cdot 10^7 \pm 1,37 \cdot 10^6$ dpm. Nach Addition der Tritium-Aktivität der entnommenen Proben bleibt eine Differenz in Bezug auf die eingesetzte Tritium-Ausgangsaktivität von 53%. Durch einfache Subtraktion der Steigungen der Regressionsgeraden in *Abb. 41* kann die Volumenverlustrate zu $0,4 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ ermittelt werden. Aus technischen Gründen war eine Aufzeichnung des Füllstandverlaufs lediglich bei den Experimenten 41, 43 und 44 möglich. Die Auftragungen der elektrolysedauerabhängigen Füllstandskurven der Experimente 41 und 44 können im Anhang unter Abschnitt 6.6 *Abb. 92* auf Seite 138 eingesehen werden. Die erhaltenen Werte des Aktivitätsverlusts, der Elektrolyserate

und der Volumendifferenz zur berechneten Endmasse der Elektrolytlösung sind in *Tab. 12* aufgelistet.

Tab. 13: Aus dem Füllstandsverlauf der Experimente 41, 43 und 44 erhaltene Daten über Aktivitäts- und Volumenverlust während der Elektrolyse.

Nr.	41	43	44
Aktivitätsverlust	$1,65 \cdot 10^7$	$3,60 \cdot 10^7$	$1,68 \cdot 10^7$
	\pm	\pm	\pm
$A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	$1,33 \cdot 10^7$	$1,38 \cdot 10^6$	$1,91 \cdot 10^6$
Verlustrate			
$\rho / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	0,2	0,4	0,5
Volumendifferenz			
$V_{\text{loss}} / \text{g}$	76	120	139

Eine genaue Differenzierung des Tritium-Aktivitätsverlusts in gasförmig und flüssig kann derzeit noch nicht erfolgen. Vergleicht man die Volumenverlustraten der einzelnen Experimente in *Tab. 13*, so ergibt sich ein Verhältnis von 1 : 2 : 2,5. Das entspricht nahezu exakt dem Verhältnis der jeweils anliegenden Stromstärke von 1 : 2 : 2,7 (*Tab. 11*). Dies bedeutet, dass der entweichende flüssige Anteil an Tritium in Form von HTO bei den vorliegenden Elektrolyttemperaturen vorrangig durch die angelegte Stromstärke und nicht durch Verdunstungseffekte bestimmt wird. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, welcher Anteil am Gesamtelektrolytverlust dem Elektrolytaustrag und welcher Anteil der Verdunstung zugerechnet werden kann. Diese Unterscheidung ist nötig, da im Falle der Verdunstung eine dem Dampfdruckisotopieeffekt entsprechende Isotopenseparation eintritt, wohingegen der direkte Austrag von Elektrolytlösung mit dem Gasstrom als isotopieeffektsfrei betrachtet werden kann. Dabei gilt es, die Frage zu klären, ob der Verdunstungsanteil groß genug ist um einen merklichen Einfluss auf den aus den LSC-Messungen berechneten Tritium-Separationsfaktor zu nehmen.

3.3.6.3.2. Roheisen-Anode gegen Roheisen-Kathode

Um einen direkten Einfluss der Stromdichte auf den Tritium-Separationsfaktor ausschließen zu können, werden die Randbedingungen der beiden folgenden Experimente, bis auf die aktive Elektrodenfläche der Elektrolysezellen, identisch gestaltet. *Tab. 14* zeigt die

Versuchsbedingungen. Die Temperaturen in den unterschiedlichen Anlageteilen können im Anhang unter Abschnitt 6.6 *Tab. 30* auf Seite 138 eingesehen werden.

Tab. 14: Randbedingungen der Experimente Nr. 47 und 48.

Nr.	Elektroden- fläche F_E / cm^2	Elektroden- abstand d / cm	Stromstärke I / A	Stromdichte $J / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Spezifische Aktivität $A_{\text{spez}}^0 / \text{dpm}\cdot\text{g}^{-1}$	Gesamt- aktivität $A_{\text{ges}} / \text{dpm}$
47	46,75	0,8	6,02	128,34	$5,93\cdot 10^4$	$1,07\cdot 10^8$
					\pm	\pm
					$1,24\cdot 10^3$	$2,97\cdot 10^5$
48	23,47	0,8	6,01	256,07	$5,89\cdot 10^4$	$1,11\cdot 10^8$
					\pm	\pm
					$1,06\cdot 10^3$	$2,95\cdot 10^5$

Anhand der erhaltenen Versuchsergebnisse in *Tab. 15* ist zu erkennen, dass ein messbarer Einfluss der Stromdichte auf den Tritium-Separationsfaktor ausgeschlossen werden kann. Bemerkenswert ist auch hier die große HTO-Volumendifferenz zwischen berechnetem und gemessenem Endvolumen. Bezüglich der Volumenverlustrate kann der bereits in den vorangegangenen Experimenten festgestellte Zusammenhang reproduziert werden. Auftragungen und Graphen zu *Tab. 15* können im Anhang unter Abschnitt 6.6 ab Seite 138 eingesehen werden.

Tab. 15: Ergebnisse der Experimente Nr. 47 und 48.

Nr.	Tritium- Separationsfaktor β	Aktivitätsverlust $A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Verlustrate $\rho / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Volumendifferenz $V_{\text{loss}} / \text{g}$
47	20	$5,89\cdot 10^4$	0,3	108
	\pm	\pm		
	4	$1,06\cdot 10^3$		
48	21	$5,89\cdot 10^4$	0,3	66
	\pm	\pm		
	4	$1,06\cdot 10^3$		

In beiden Experimenten lässt sich die Verlustrate zu $0,3 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ berechnen, was auf Grund der anliegenden Stromstärke von 6 Ampere den Erwartungen entspricht. Die ermittelten Tritium-

Separationsfaktoren sind von den unterschiedlichen Stromdichten während der Elektrolyseexperimente unbeeinflusst.

3.3.6.4. Beurteilung der Ergebnisse und der Elektrolyseanlage

Die in dieser Versuchsreihe erhaltenen Tritium-Separationsfaktoren liegen sowohl unter Verwendung von Edelstahl, als auch unter Verwendung von Roheisen als Elektrodenmaterial deutlich höher als bei den vorangegangenen Experimenten. Welche der Versuchsreihen näher am tatsächlichen Wert der Tritium-Separation liegt, kann derzeit noch nicht festgestellt werden. Auffällig ist jedoch, dass abgesehen von den absoluten Werten der ermittelten Tritium-Separationsfaktoren, das Verhältnis der Tritium-Separationsfaktoren von Roheisen zu Edelstahl in beiden Fällen etwa 2,2 entspricht.

Der prozentuale Aktivitätsverlust der einzelnen Experimente liegt zwischen 50% und 1%. Da die Volumenverlusten nicht mit diesen extrem schwankenden Werten korrelieren und auch Temperaturschwankungen als Ursache dafür ausgeschlossen werden können, besteht hier noch dringender Klärungsbedarf. Neben der möglichst exakten Bestimmung der Tritium-Separationsfaktoren ist es auch nötig, die auftretenden Emissionen genau bestimmen und vorhersagen zu können. Zudem muss geklärt werden, wie viel Aktivität über welchen Weg und in welcher Form aus dem Elektrolysesystem entweicht. Durch bauliche Veränderungen der Elektrolyseanlage werden diese Zusammenhänge im nächsten Entwicklungsschritt messbar gemacht.

Im Verlauf der Experimente stellte sich heraus, dass die Abtrennung der bei der Elektrolyse entstehenden Gase über eine Schwimmerschaltung einen zu großen Eingriff in das Einzelsystem darstellt. Neben technischen Problemen, die bis hin zu einem Defekt von zwei Spannungsversorgungen führten, bleibt auch der erhoffte Effekt einer deutlich effizienteren Kühlung der Elektrolytlösung aus. Demzufolge scheint ein simples Abführen der Prozessgase über eine Öffnung im Vorratsbehälter die beste Lösung zu sein.

3.3.7. Entwicklungsstufe V – Kalibrierung der Tritium-Emissionserfassung

Um die aus der Elektrolyseanlage entweichende Tritium-Aktivität exakt quantifizieren zu können wird der Versuchsaufbau, wie in *Abb. 42* dargestellt, angepasst.

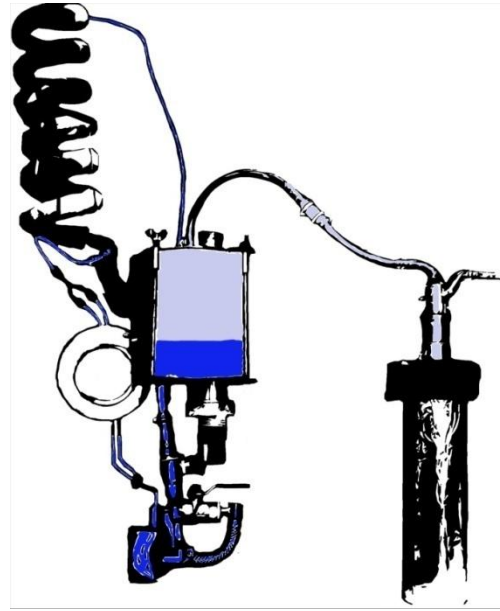


Abb. 42: *Verwendete Elektrolyseanlage mit an den Vorratsbehälter angeschlossenem Abluftsystem; links: Foto; rechts: Zeichnung der Anlage; Entwicklungsstufe IV.*

Die während der Zersetzung der Elektrolytlösung entstehenden Prozessgase werden über eine Öffnung im Vorratsbehälter aus dem System abgeführt. Der entweichende Gasstrom durchläuft eine mit Trockeneis temperierte Kühlfalle und wird anschließend über das Digestorium entsorgt. Die sich dabei durch Ausfrieren des Wasserdampfes im Abgasstrom in der Kühlfalle sammelnde Masse an H_2O und HTO wird gewogen und zur Bestimmung der spezifischen Tritium-Aktivität der LSC-Messung zugeführt.

3.3.7.1. Konstante Effizienz der Abluftaufarbeitung

Durch regelmäßiges Abtauen des sich in der Kühlfalle sammelnden Wassers und anschließendes Wiegen dieser Proben kann ein Rückschluss auf die Konstanz der Prozessbedingungen während der laufenden Experimente erfolgen. Wie in *Abb. 43* zu sehen, ist im Falle der Experimente 49 – 52 ein lineares Aufwachsen der Gesamtmasse der gesammelten Proben zu beobachten.

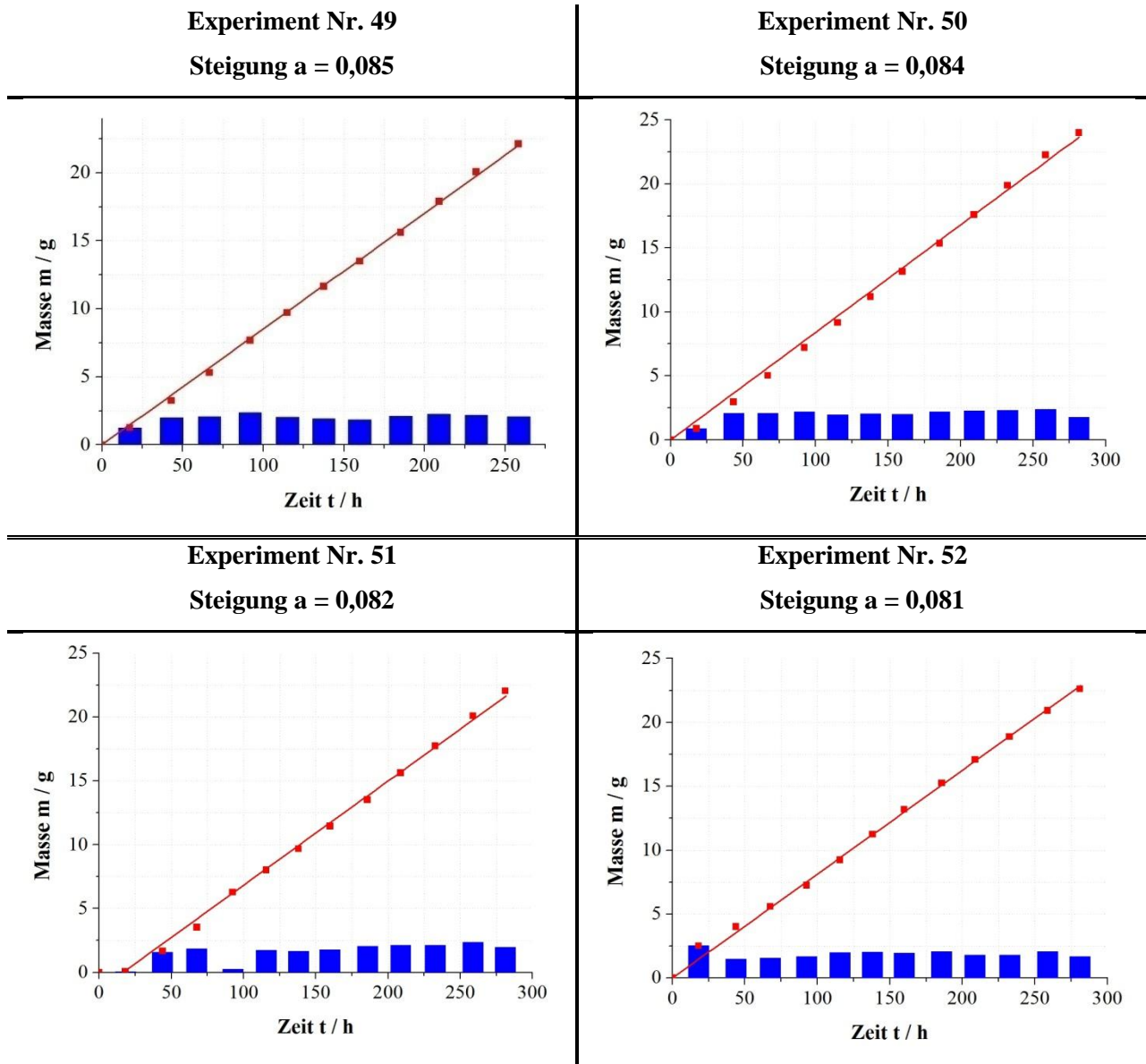


Abb. 43: Graphische Darstellung der während der Elektrolyseexperimente 49 – 52 mit der Abluft aus dem jeweiligen Elektrolysesystem entweichenden Massen an Elektrolytlösung; bei Experiment 51 wurde das Ausfrieren der Abluft nicht von Beginn an durchgeführt.

Die Geometrie der in diesen Experimenten verwendeten Elektrolysezellen ist identisch. Die angelegte Stromstärke liegt in allen Fällen bei 8 A und die während der Experimente in den Vorratsbehältern vorherrschende mittlere Temperatur liegt bei 279,15 K (Tab. 31). Anhand der ermittelten Steigungen der Regressionsgeraden ist eindeutig zu erkennen, dass die Effizienz der Sammlung von H_2O / HTO Dampf aus der dem Elektrolysesystem entweichenden Abluft als konstant betrachtet werden kann. Dieser Nachweis ist von großer Bedeutung, um eine

Kalibrierung des Abluftsystems zu ermöglichen und die Probenahmefrequenz späterer Experimente zu reduzieren.

3.3.7.2. Kalibrierung des Gesamtverlustes

Um den Gesamtvolumenverlust an Elektrolytlösung der nachfolgenden Experimente anhand der in den installierten Kühlfallen gesammelten Elektrolytlösung ermitteln zu können, ist es notwendig, den Wirkungsgrad der Abluftaufarbeitung festzustellen. Aus den Experimenten 41, 43 und 44 wird anhand der dort ermittelten Volumenverlusten bei unterschiedlicher Stromstärke aus der Steigung der linearen Regression ein stromstärkenabhängiger Korrekturfaktor erhalten. Dieser ergibt sich für Temperaturen von etwa 279,15 K zu $0,063 \text{ g}\cdot\text{Ah}^{-1}$. Unter Verwendung dieses Faktors wird der tatsächliche Volumenverlust der Experimente 49 – 52 und der Wirkungsgrad der installierten Kühlfallen berechnet.

Tab. 16: Daten zur Ermittlung des Wirkungsgrades der installierten Kühlfallen aus den Experimenten 49 – 52.

Nr.	49	50	51	52
Volumenverlust $V_{\text{loss}} / \text{g}$	131	142	143	143
Gesammelte Masse m / g	22	24	19	23
Abluftwirkungsgrad $\eta_{\text{kryo}} / \%$	17	17	14	16

Der arithmetische Mittelwert der Effizienz der Abluftaufarbeitung liegt bei $16 \pm 1\%$. Durch diese Kalibrierung ist es möglich, anhand der gesammelten Masse an $\text{H}_2\text{O} / \text{HTO}$ auf den Gesamtvolumenverlust während des Elektrolyseprozesses rückzurechnen. Eine systemtemperaturabhängige Korrektur des Austrags kann somit entfallen. Dies erleichtert die experimentelle Vorgehensweise zur Bestimmung der Emissionsrate der Elektrolyseanlage erheblich.

3.3.7.3. Sättigungsdampfdruck und Sättigungsmasse

Um die Ursache des auftretenden Elektrolytverlusts und dessen Auswirkung auf das im Elektrolysesystem verbleibende Tritium-Inventar beurteilen zu können, ist es nötig zu klären, welcher Anteil am Gesamtverlust der Verdunstung und welcher Anteil dem reinen Elektrolytaustrag auf Grund des Gasstroms und damit durch mitgerissene Wassermoleküle zugeschrieben werden kann. Diese Unterscheidung ermöglicht es dann, den bei der Verdunstung auftretenden Dampfdruckisotopieeffekt, welcher eine Anreicherung des Tritiums in der wässrigen Phase im Vergleich zur Gasphase bewirkt, zu berücksichtigen.

Unter Annahme kondensierender Bedingungen im Vorratsbehälter während des Elektrolyseprozesses kann die maximal in einem definierten Volumenelement an Abluft gelöste Masse an H₂O/HTO aus dem Sättigungsdampfdruck des flüssigen Wassers berechnet werden. Hierzu kann im Temperaturbereich zwischen -30°C und 70°C in guter Näherung die Magnusformel (3.19) herangezogen werden [83-87].

$$E_w = 6,107 \cdot \exp\left(\frac{17,269 \cdot T}{237 + T}\right) \quad (3.19)$$

Mit:

E_w : Sättigungsdampfdruck *hPa*

T : Temperatur °C

Im Gegensatz zum durch obige Gleichung beschriebenen Idealfall zeigen sich in der Realität neben der Temperatur weitere Einflussfaktoren (Krümmungs- Lösung- Ladungseffekte), welche den letztendlich tatsächlich vorhandenen Sättigungsdampfdruck mitbestimmen. Durch Einführen eines bei Normaldruck gültigen Korrekturfaktors [88] lassen sich diese Effekte im betrachteten Temperaturbereich in guter Näherung nach Gleichung (3.20) korrigieren.

$$E'_w = f_w \cdot E_w \quad (3.20)$$

Mit:

E'_w : Korrigierter Sättigungsdampfdruck *hPa*

f_w : 1,00519 ± 0,00108

Ein Zusammenhang zwischen dem Sättigungsdampfdruck und der Sättigungsmasse lässt sich näherungsweise über die ideale Gasgleichung (3.21) herstellen.

$$E_{\gamma,\varphi} \cdot T = \rho_{\gamma,\varphi;\max} \cdot T \cdot R_{\gamma} \cdot T \quad (3.21)$$

Mit:

γ : Eingesetztes Gas

φ : Aggregatzustand

R_{γ} : Individuelle Gaskonstante

$\rho_{\gamma,\varphi;\max}$: Im vorliegenden Fall die Sättigungsmenge über Wasser $[g \cdot m^{-3}]$

$E_{\gamma,\varphi}$: Im vorliegenden Fall der Sättigungsdampfdruck des Wassers hPa

Mittels der so erhaltenen Gleichungen können der Sättigungsdampfdruck und die Sättigungsmasse in Abhängigkeit von der Temperatur, wie in *Abb. 44* gezeigt, dargestellt werden.

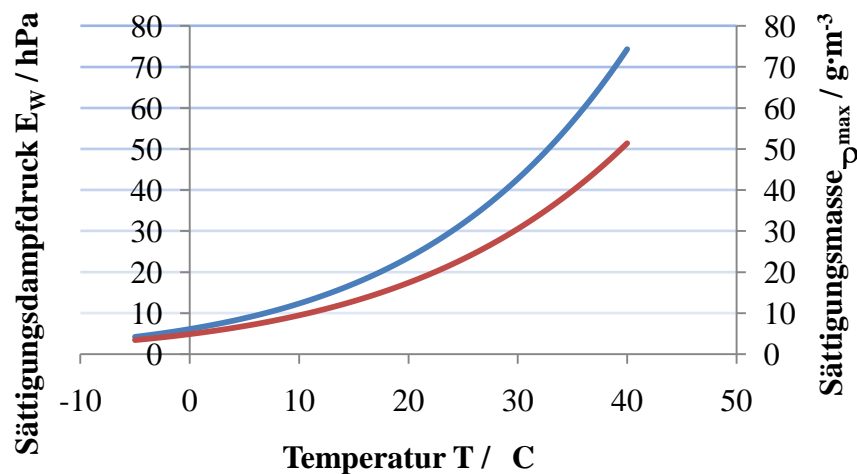


Abb. 44: Sättigungsdampfdruck (blau) und Sättigungsmasse (rot) berechnet unter Verwendung der Magnusformel und der Gleichung für ideale Gase.

Unter Verwendung der Gleichungen (3.20) und (3.21) lässt sich der Verdunstungsanteil am Gesamtvolumenverlust der Experimente 49 – 52 zu den in *Tab. 17* aufgelisteten Werten berechnen.

Tab. 17: Verdunstungsanteil, Temperatur im Vorratsbehälter und Dampfdruckisotopieeffekt der Experimente 49 – 52.

Nr.	49	50	51	52
Verdunstungsanteil				
$V_{\text{vap}} / \%$	14	15	14	14
Verdunstungsanteil				
$V_{\text{vap}} / \text{g}$	19	21	20	20
Temperatur				
$T_{\text{Res}} / ^\circ\text{C}$	6	6	6	5,5
Dampfdruckisotopieeffekt				
β_{vap}	1,13	1,13	1,13	1,14

Aus den in *Tab. 17* dargestellten Daten wird ersichtlich, dass zur exakten Bestimmung des elektrodenmaterialspezifischen Tritium-Separationsfaktors eine Berücksichtigung des Dampfdruckisotopieeffekts respektive dessen Auswirkung auf die Änderung des Tritium-Inventars im Elektrolysesystem während des laufenden Experiments zwingend erforderlich ist.

3.3.7.4. Rechenmodell zur Berücksichtigung der Dampfdruckisotopie

Die durch die Verdunstung von Elektrolytlösung entstehende, isotopieeffektbehaftete Volumenreduktion stellt einen Anreicherungsverlauf im Batch Modus nach Gleichung (3.10) dar. Der diesem Prozess zu Grunde liegende Tritium-Separationsfaktor ist der temperaturabhängige Dampfdruckisotopieeffekt. Die durchgeführten Experimente können also als zwei parallel verlaufende Tritium-Anreicherungsprozesse im Batch Modus aufgefasst werden. Die Änderung der spezifischen Tritium-Aktivität im Elektrolysesystem folgt demnach Gleichung (3.22).

$$A_{\text{spec}}^{\text{sys}}(t, \beta_{\text{el}}, \beta_{\text{vap}}) = A_{\text{spec}}^0 \cdot \left[\left(\frac{V_0 - \Delta \dot{V}_{\text{el}} \cdot t}{V_0} \right)^{\left(\frac{\beta_{\text{el}} - 1}{\beta_{\text{el}}} \right)} + \left(\frac{V_0 - \Delta \dot{V}_{\text{vap}} \cdot t}{V_0} \right)^{\left(\frac{\beta_{\text{vap}} - 1}{\beta_{\text{vap}}} \right)} \right] \quad (3.22)$$

Mit:

β_{el} : Elektrodenmaterialspezifischer Separationsfaktor

β_{vap} : Dampfdruckisotopieeffekt

$\Delta \dot{V}_{el}$: Elektrolyserate $[g \cdot h^{-1}]$

$\Delta \dot{V}_{vap}$: Verdunstungsrate $[g \cdot h^{-1}]$

Somit ist es möglich, aus dem aus der Steigung der durch logarithmische Auftragung des Tritium-Anreicherungs-faktors gegen den Volumenreduktionsfaktor erhaltenen Regressionsgeraden ermitteltem Gesamt-Tritium-Separationsfaktor, den dampfdruckisotopieeffektfreien Tritium-Separationsfaktor zu berechnen.

3.3.8. Entwicklungsstufe VI – Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Für die folgenden Experimente wird das aufzuarbeitende Elektrolytvolumen auf maximal 200 ml beschränkt. Da sich in den vorherigen Experimenten gezeigt hat, dass es bei geringen Füllständen im Systembehälter zu Temperaturanstiegen in der Elektrolyseanlage kommt, wird ein neuer Vorratsbehälter mit dem entsprechenden Fassungsvermögens eingesetzt (Abb. 45).



Abb. 45: Links: Elektrolysesystem der Entwicklungsstufe V; Batch und Continuous-Feed Modus möglich; Rechts: Verkleinerter Systembehälter mit Füllstandssensor.

Eine Verringerung des Elektrolytvolumens ist in diesem Entwicklungsstadium aus mehreren Gründen sinnvoll:

- Durch die daraus resultierende geringere Volumenreduktion während des Experimentes wird die Auswirkung der Konzentrationsänderung des Elektrolyten auf den Tritium-Separationsfaktor minimiert.
- Durch die verkürzte Elektrolysedauer wird die Bildung von Ablagerungen auf der Kathodenoberfläche reduziert und deren Einfluss auf den Tritium-Separationsfaktor verringert.
- Eine größere Anzahl an Experimenten kann pro Zeiteinheit durchgeführt und so die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Tritium-Separationsfaktoren überprüft werden.

Die Geometrie der verwendeten Elektrolysezellen ist in den folgenden Versuchsreihen identisch. Die aktive Einzelelektrodenfläche beträgt $46,75 \text{ cm}^2$, der Elektrodenabstand liegt bei $0,8 \text{ cm}$ und jede der Zellen verfügt über eine bipolare Elektrode und zwei aktive Kompartimente. Durch die Änderung der Stromdichte um einen Faktor 2 bei vergleichbaren Experimenten soll dieser Einfluss auf den Tritium-Separationsfaktor erneut untersucht werden. Je nach verwendetem Elektrodenmaterial lassen sich die folgenden Versuchsreihen in fünf Gruppen unterteilen. Anhand des Experiments 53 wird im Folgenden ein Versuchsansatz exemplarisch dargestellt. Sämtliche Daten und Versuchsergebnisse können im Anhang ab Seite 141 eingesehen werden. Bei Experiment 53 handelt es sich um ein reines Eisen-System (Eisen-Anoden gegen Eisen-Kathoden). Die bei diesem Experiment erhaltenen Messpunkte können mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,999$ mit dem Rechenmodell für eine Tritium-Anreicherung im Batch Modus beschrieben werden (*Abb. 46*).

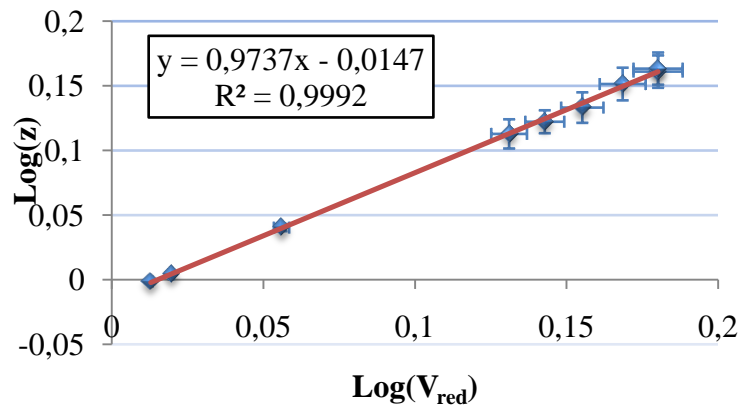


Abb. 46: Verlauf der Tritium-Anreicherung gegen den Volumenreduktionsfaktor in Experiment 53.

Aus der Steigung der Regressionsgeraden wird der Gesamt-Separationsfaktor für Tritium β_{raw} zu 37 berechnet. Nach Berücksichtigung des bei der Verdunstung auftretenden Dampfdruckisotopieeffekts kann der elektrodenmaterialspezifische Tritium-Separationsfaktor β_{kor} mit 24 angegeben werden. Aus der erhaltenen spezifischen Endaktivität der Elektrolytlösung wird unter Berücksichtigung des Austrags und der Verdunstung das im System verbleibende Tritium-Inventar berechnet. Aus Kenntnis der ursprünglich eingesetzten Aktivität wird der gesamte Tritium-Verlust $\sum A_{\text{loss}}$ während des Elektrolyseprozesses erhalten. In Experiment 53 liegt dieser bei 6% der Ausgangsaktivität. Der in der Literatur häufig verwendete Retentionsfaktor, welcher den nach dem Elektrolyseprozess in der Elektrolytlösung verbleibenden prozentualen Anteil der Tritium-Anfangsaktivität wiedergibt, liegt demnach bei 94%. Der Gesamt-Aktivitätsverlust wird in den Gasanteil, den direkten Austrag und den Verdunstungsanteil unterteilt. Die in Form von HT das Elektrolysesystem verlassende Tritium-Aktivität wird direkt aus der Kenntnis des elektrodenmaterialspezifischen Tritium-Separationsfaktors erhalten und liegt in Experiment 53 bei 30% des Gesamtverlustes. Auf Grund des bei der Verdunstung auftretenden, temperaturabhängigen Tritium-Verteilungsfaktors lassen sich die verbleibenden 70% des Gesamt-Aktivitätsverlustes zu 62% dem direkten isotopieeffektsfreien Austrag und zu 8% der Verdunstung zuschreiben.

Eine Übersicht der Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen (I – V) ist in Tab. 18 dargestellt. Da in Versuchsreihe V lediglich zwei Experimente durchgeführt wurden, ist eine statistische

Betrachtung der erhaltenen Messergebnisse in diesem Fall nicht möglich. Der Median der korrigierten Tritium-Separationsfaktoren der hier durchgeführten Experimente 87 und 88 liegt bei 19 ± 6 (gerundet, ± 1 Sigma).

Tab. 18: Übersicht der Messergebnisse der Versuchsreihen I – VI.

Versuchsreihe	I	II	III	IV	V
Anode	Eisen	Edelstahl	Edelstahl	Edelstahl	Eisen
Kathode	Eisen	Eisen	Edelstahl	Titan	Titan
Anzahl der Experimente	11	11	6	6	2
β_{raw}	20 ± 7	8 ± 2	5 ± 3	6 ± 2	26 ± 19
β_{korr}	19 ± 3	8 ± 1	5 ± 2	6 ± 1	19 ± 6

Bei allen Versuchsreihen ist durch die Berücksichtigung der während der Elektrolyse auftretenden Dampfdruckisotopieeffekte eine Erhöhung der Zuverlässigkeit der erhaltenen Messdaten möglich. Eine Auftragung der Häufigkeitsverteilungen der Messergebnisse verdeutlicht diesen Effekt (*Abb. 47*). Durch die Berücksichtigung der Dampfdruckisotopie kommt es zu einer Verschiebung der Tritium-Separationsfaktoren zu niedrigeren Werten. Dieser Effekt ist umso größer, je höher der elektrodenmaterialspezifische Tritium-Trennfaktor des jeweiligen Elektrolysesystems ist. Grund hierfür ist die unterschiedliche prozentuale Verteilung des Aktivitätsverlustes zwischen flüssiger Phase und Gasphase bei Verwendung von Elektrodenmaterialien unterschiedlicher Wasserstoffisotopen-Trennfaktoren. Bei guter Reproduzierbarkeit der Einzelmessung ist zu erwarten, dass diese einer Normalverteilung folgen. Die erhaltenen Werte des korrigierten Tritium-Separationsfaktors von Versuchsreihe I bewegen sich in einem Bereich von 14 bis 37. Der aus Experiment 60 erhaltene Wert des Tritium-Separationsfaktors liegt um ein 2,6-faches der Standardabweichung vom berechneten Mittelwert (20 ± 7) entfernt. Dieser kann als Ausreißer bezeichnet werden (Grubbs' Test, Dixon's Test [89-92]). Die Wahrscheinlichkeit einer Normalverteilung der verbleibenden 10 Experimente liegt bei min. 95%. (Shapiro-Wilks' W-Test: p-Wert = 0,54).

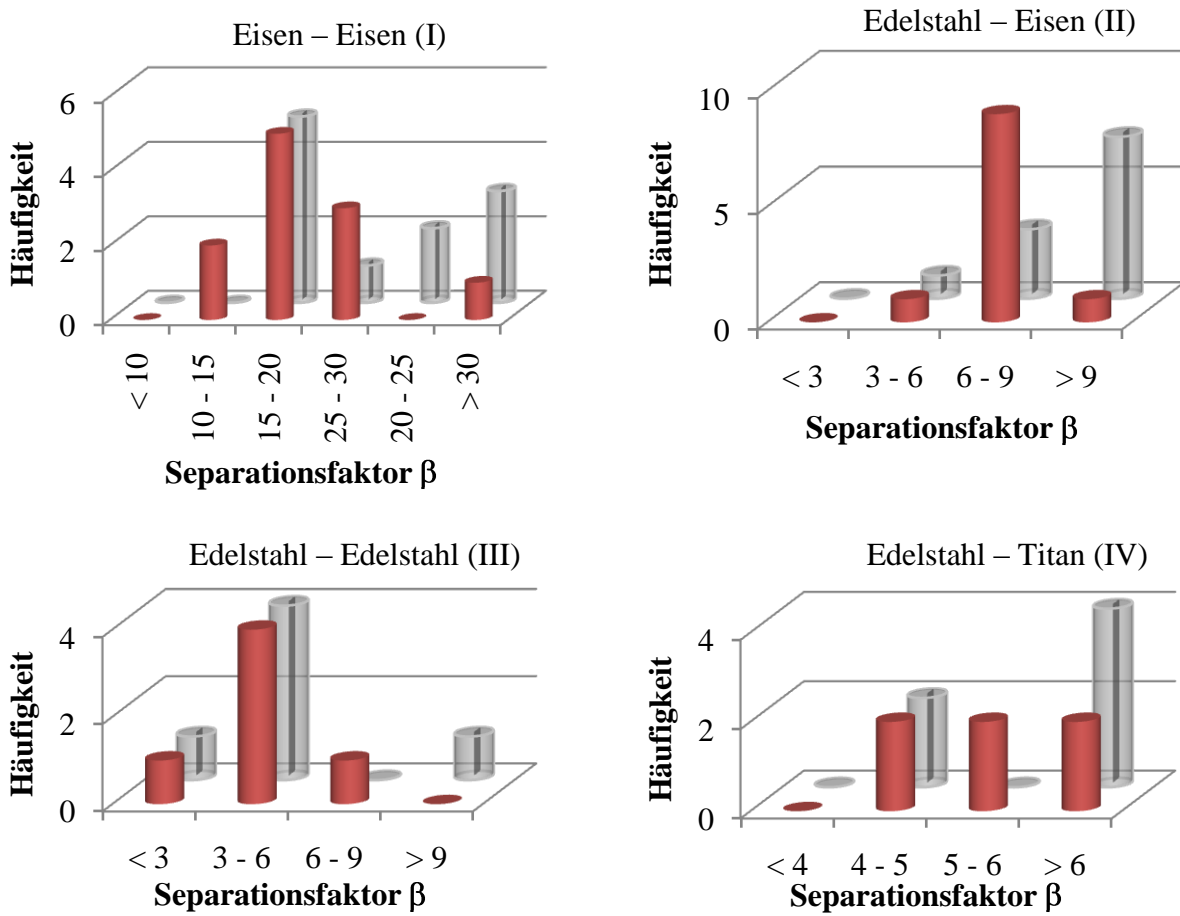


Abb. 47: Häufigkeitsverteilung der Tritium-Anreicherungs-faktoren; Rot: Dampfdruck-isotopieeffektskorrigiert; Grau: Direkt aus den Aktivitätsmessungen erhalten.

Eine analoge Vorgehensweise für die Versuchsreihen II, III und IV bestätigt in allen Fällen das Vorliegen einer Normalverteilung der erhaltenen Messdaten mit einer Wahrscheinlichkeit von > 95%. Eine gute Reproduzierbarkeit von Einzelmessungen gleicher Randbedingungen ist demnach mit der entwickelten Elektrolyseanlage gegeben.

In Versuchsreihe I werden fünf der insgesamt 11 Experimente mit einer Stromdichte von $128 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und die restlichen sechs Experimente mit einer Stromdichte von $64 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durchgeführt. Eine Auswirkung auf den Tritium-Separationsfaktor konnte dabei nicht festgestellt werden.

3.3.8.1. Beurteilung der Ergebnisse und der Elektrolyseanlage

In den durchgeführten Versuchsreihen gelingt es, neben einer guten Reproduzierbarkeit der Messergebnisse auch den Einfluss des Anodenmaterials auf die Isotopentrennleistung des Elektrolysesystems aufzuzeigen (Abb. 48).

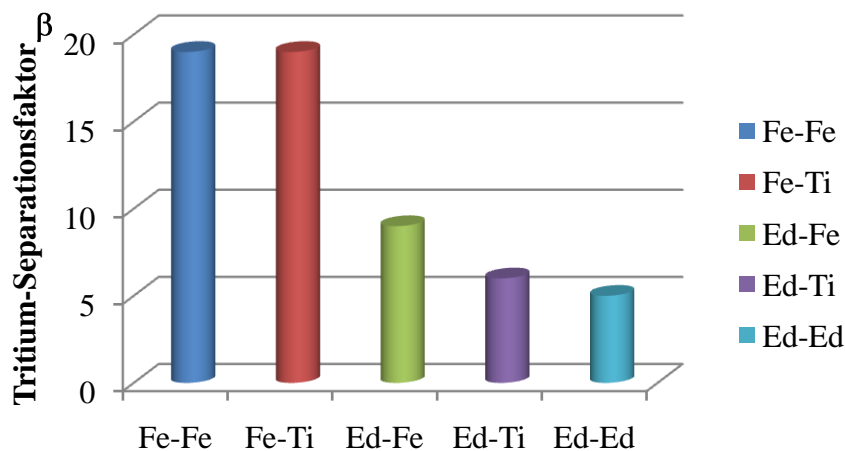


Abb. 48: Absolutwerte des Medians der Tritium-Separationsfaktoren unterschiedlicher Elektrodenmaterialkombinationen; Fe = Eisen; Ti = Titan; Ed = Edelstahl; (Anode)–(Kathode).

Ein reines Edelstahl-Zellsystem verfügt über einen Tritium-Separationsfaktor von 5 ± 2 . Wird Edelstahl als Anodenmaterial in einem Zellsystem höherer Isotopentrennleistung eingesetzt, kommt es zu einer deutlichen Reduzierung des erreichbaren Tritium-Separationsfaktors. Eine Resteinwirkung der Kathodenmatrix bleibt dennoch vorhanden. Die Tritium-Separationsfaktoren der mit Edelstahl kombinierten Systeme liegen stets oberhalb der des reinen Edelstahlsystems. Aus dem Vergleich Ed-Fe zu Ed-Ti kann der Schluss gezogen werden, dass Eisen einen größeren Tritium-Separationsfaktor als Titan aufweist. Dies hat zur Folge, dass durch geeignete Wahl des Anodenmaterials der ursprüngliche Tritium-Separationsfaktor der Matrix auch erhöht werden kann, wie das im System Fe-Ti der Fall ist. Da Titan nicht als Anodenmaterial eingesetzt und demnach keine reine Titan-Zelle betrieben werden kann, ist eine direkte Ermittlung des Tritium-Separationsfaktors von Titan in diesen Versuchsreihen nicht möglich.

Betrachtet man die während des Elektrolyseprozesses entweichende Tritium-Aktivität der unterschiedlichen Versuchsreihen, so zeigt sich das in Abb. 49 dargestellte Bild. Zur besseren Übersicht wurde die Graphik an der y-Achse gespiegelt.

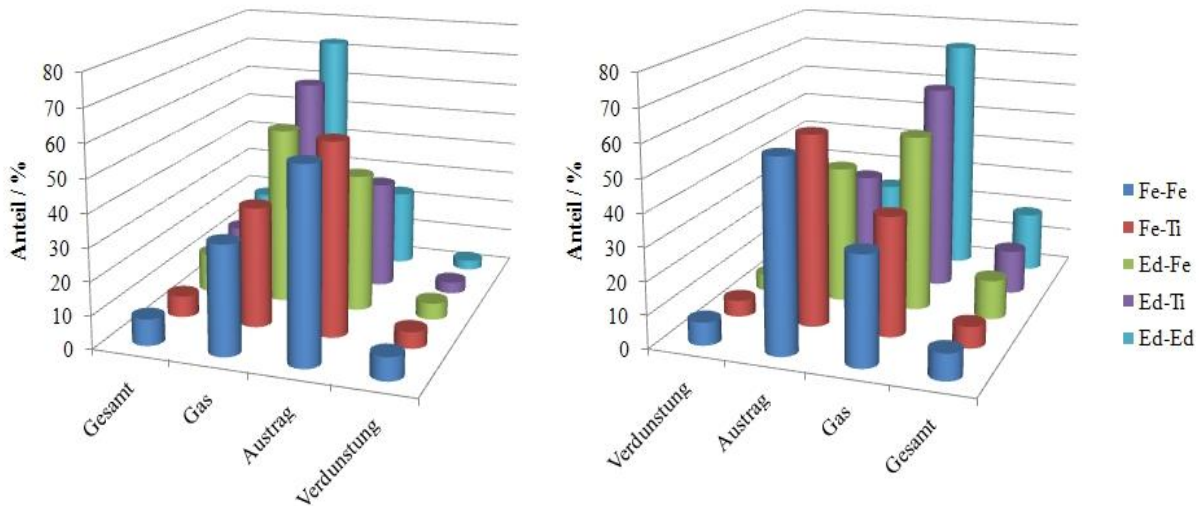


Abb. 49: Medianwerte des prozentualen Aktivitätsverlustes über die rechnerisch zu unterscheidenden Pfade; Gesamt = prozentualer Aktivitätsverlust in Bezug auf die eingesetzte Ausgangsaktivität; Gas = prozentualer Aktivitätsverlust in Form von HT; Austrag = prozentualer Aktivitätsverlust in Form von HTO (isotopieeffektsfrei); Verdunstung = prozentualer Aktivitätsverlust in Form von HTO (isotopieeffektsbehaftet); Fe = Eisen; Ti = Titan; Ed = Edelstahl; (Anode)–(Kathode).

Jede Farbe in Abb. 49 ist einer Elektrodenkonfiguration zugeordnet und spiegelt die prozentuale Verteilung der dem Elektrolysesystem entweichenden Tritium-Aktivität über die möglichen Verlust-Pfade wieder. In Abhängigkeit vom Tritium-Separationsfaktor (von vorne nach hinten abnehmend) verschiebt sich der maximale prozentuale Anteil an entweichendem Tritium ausgehend von der flüssigen Phase hin zur Gasphase. Mit sinkendem Tritium-Separationsfaktor steigt der Gesamtverlust, steigt der Anteil an HT, sinkt der Anteil des isotopieeffektsfreien Austrags und sinkt der Anteil der Verdunstung. Demnach ist das Optimierungsziel der Elektrolyseanlage entscheidend, ob eine Verdunstung der Elektrolytlösung aus dem Reservoir berücksichtigt werden muss. Bei Maximierung der Tritium-Separation ist dies unbedingt nötig, wohingegen bei Minimierung der Tritium-Trennleistung nur verschwindend geringes Gewicht auf den Dampfdruckisotopieeffekt entfällt.

Die baulichen Veränderungen an der Elektrolyseanlage werden in Anbetracht der sehr gut reproduzierbaren Ergebnisse als abgeschlossen bezeichnet. Die Frage nach der Ursache der sich während der Elektrolyse bildenden Ablagerungen und dem erreichbaren Faraday-Wirkungsgrad wird in einem weiteren Entwicklungsschritt geklärt.

3.3.9. Entwicklungsstufe VII - Platin-Elektroden und Massenflussmesser

Um den Faraday-Wirkungsgrad der entwickelten Elektrolyseanlage zu bestimmen, ist es nötig, den während des Elektrolyseprozesses entstehenden Gasfluss exakt zu quantifizieren. Diese Flussmessungen erfolgen mit vier in die Abluftleitungen der einzelnen Elektrolysesysteme geschalteten *GFC 171* Massenflussmessern der Firma *Analyt-MTC* mit integriertem *Totalizer* zur Aufsummierung des dem System entweichenden Gasvolumens (*Abb. 50* oben). Die verwendeten Anoden dieser Versuchsreihe bestehen aus Platin mit einer Reinheit von 99,95%.

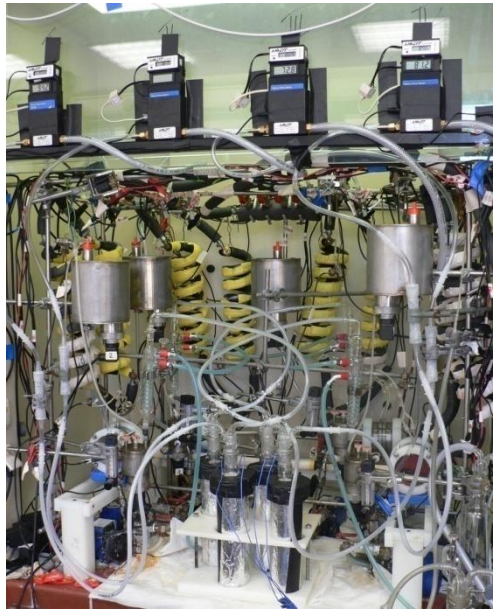


Abb. 50: Elektrolyseanlage der Entwicklungsstufe VI; 4 Systeme in Betrieb; Massenflussmesser am Bildrand oben (schwarz).

Mit Ausnahme der verwendeten Kathodenmaterialien (Platin, Nickel, Zink, Kupfer, Eisen, Titan und Molybdän) können die acht durchgeführten Experimente als identisch betrachtet werden. Die aktive Einzelelektrodenfläche umfasst $46,75 \text{ cm}^2$, der Elektrodenabstand liegt bei $0,8 \text{ cm}$ und die angelegte Stromstärke beträgt 4 A . Jede Elektrolysezelle verfügt über eine bipolare Elektrode und zwei aktive Kompartimente.

3.3.9.1. Ermittlung des Faraday-Wirkungsgrades

Während des laufenden Experimentes erfolgt eine Aufsummierung des durch den Massenflussmessers geströmten Gasvolumens an H_2 , HT und O_2 (*Abb. 51*).

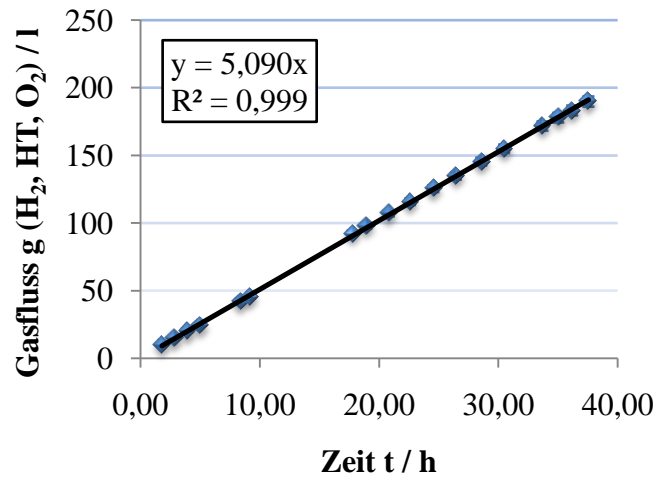


Abb. 51: Aufzeichnung des Gasflusses von Experiment 89 unter Verwendung von Platin-Anoden und Platin Kathoden.

Aus der Steigung der erhaltenen Regressionsgeraden wird die Flussrate für obig dargestelltes Experiment zu $85 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ berechnet. Parallel dazu wird anhand der geflossenen Ladungsmenge unter Verwendung der Faraday'schen Gesetze das im Idealfall während der Elektrolyse entstandene Gasvolumen zu $84 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ ermittelt. Innerhalb des angegebenen Fehlerbereichs des Messgerätes können die erhaltenen Werte als identisch betrachtet werden. Nach Gleichung (2.44) werden für die durchgeführten Experimente die in *Tab. 19* dargestellten Wirkungsgrade erhalten.

Tab. 19: Ergebnisse aus den Berechnungen zum Faraday-Wirkungsgrad der Experimente 89 bis 96.

Nr.	Kathode	Stromstärke I / A	Flussrate theoretisch $\dot{g}_{th} / \text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$	Flussrate Experiment $\dot{g}_{exp} / \text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$	Wirkungsgrad η_F
89	Platin	4,008	84	85	$1,01 \pm 0,02$
90	Titan	4,006	84	84	$1,00 \pm 0,02$
91	Eisen	4,012	84	84	$1,00 \pm 0,02$
92	Kupfer	4,01	84	84	$1,00 \pm 0,02$
93	Zink	4,012	85	84	$1,02 \pm 0,02$
94	Molybdän	4,012	85	84	$1,01 \pm 0,02$
95	Nickel	4,018	83	84	$1,00 \pm 0,02$
96	Platin	4,016	84	84	$1,01 \pm 0,02$

In allen durchgeführten Experimenten liegt der berechnete Faraday-Wirkungsgrad bei 1. Ein Ladungsverlust auf Grund von Nebenreaktionen während des Elektrolyseprozesses kann daher ausgeschlossen werden.

3.3.9.2. Tritium-Separationsfaktoren unter Verwendung von Platin-Anoden

Die durchgeführte Versuchsreihe umfasst sechs Einzelexperimente mit wechselndem Kathodenmaterial und zwei Versuche mit reinen Platin-Zellsystemen. Da es sich bei der vorliegenden Versuchsreihe mit einer Ausnahme um Einzelexperimente handelt, wird an dieser Stelle auf die Angabe eines Fehlerintervalls der ermittelten Tritium-Separationsfaktoren verzichtet. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in *Tab. 20* dargestellt. Die Auftrugungen der erhaltenen Messdaten können im Anhang ab Seite 177 eingesehen werden.

Tab. 20: Ergebnisse der Berechnungen zum Tritium-Separationsfaktor der Experimente 89 bis 96; β_{raw} = dampfdruckisotopieeffektsbehafteter Tritium-Separationsfaktor; β_{korr} = elektroden-materialspezifischer Tritium-Separationsfaktor.

Nr.	Kathode	Dauer t / h	Temperatur $T / ^\circ C$	Separationsfaktor	
				β_{raw}	β_{korr}
89	Platin	37,55	2,8	6	5
90	Titan	28,79	2,8	20	16
91	Eisen	37,01	4,8	50	31
92	Kupfer	29,24	3,8	14	11
93	Zink	43,94	2,8	6	6
94	Molybdän	44,05	3,3	30	21
95	Nickel	44,3	3,6	49	29
96	Platin	44,32	3,3	4	4

Die größten Tritium-Separationsfaktoren von etwa 30 werden unter Verwendung von Eisen- und Nickel-Kathoden erreicht. Ein direkter Vergleich der erhaltenen Werte mit Literaturdaten kann nur bedingt erfolgen, da in der Literatur keine dampfdruckisotopieeffektskorrigierten Tritium-Separationsfaktoren angegeben werden. Auch ob eine Berücksichtigung des Aktivitätsverlustes durch Elektrolytaustrag bei der Berechnung des Tritium-Separationsfaktors notwendig ist und ob dieser Effekt berücksichtigt wird, ist nicht klar ersichtlich. H. Satake und S. Takeuchi geben zum Beispiel unter Verwendung von Eisen (Anode) – Nickel (Kathoden) $25,9 \pm 3,4$ und unter

Verwendung eines reinen Nickel-Systems $14,4 \pm 4$ als Tritium-Separationsfaktor an [93]. Das reine Platin-Zellsystem weist im Mittel einen Wasserstoffisotopentrennfaktor von 5 ± 1 auf, was in etwa der Isotopentrennleistung von Edelstahl entspricht.

Nach Abschluss der Experimente stellt sich heraus, dass sich auch hier der typische schwarze Niederschlag auf den Kathodenoberflächen gebildet hat.

3.3.9.3. *Untersuchung des Kathodenbelags nach Verwendung von Platin-Anoden*

Da es sich bei dem in Experiment 89 verwendeten Kathodenmaterial um Platin mit einer Reinheit von 99,95% handelt, kann auf die Darstellung eines Röntgenspektrums der Elektrodenmatrix verzichtet werden. *Abb. 52* zeigt das Röntgenspektrum eines der Form nach typischen Belagpartikels.

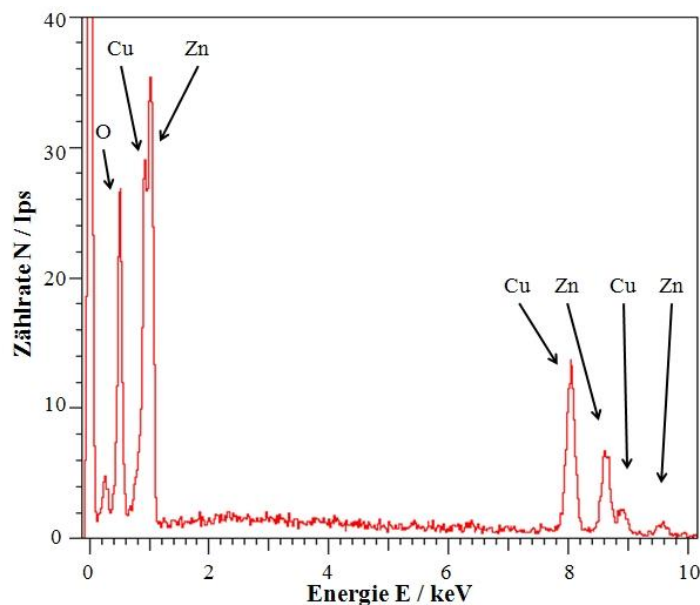


Abb. 52: Röntgenspektrum eines Belagpartikels auf einer Platin-Kathode nach Elektrolyse gegen eine Platin-Anode.

Der relativ hohe prozentuale Anteil an Sauerstoff kann durch die nicht direkt im Anschluss an die Elektrolyse erfolgende REM-Untersuchung erklärt werden. Durch die offene Lagerung der Elektrode kommt es zur teilweisen Oxidation der darauf abgeschiedenen Metalle. Die exakte Zusammensetzung des Belagpartikels ist in *Tab. 21* dargestellt. Der Kathodenbelag besteht ausschließlich aus Kupfer und Zink. Dies erklärt auch die bei den ersten REM-Untersuchungen festgestellte

Anreicherung dieser beiden Metalle gegenüber deren Vorkommen in den verwendeten Anodenmatrices. Die sich bildenden Ablagerungen müssen also von Bauteilen der Elektrolyseanlage stammen. Demzufolge ist die Elektrolysedauer für die Vergleichbarkeit der erhaltenen Tritium-Separationsfaktoren von entscheidender Bedeutung. Je nachdem, ob die Isotopentrennleistung des verwendeten Kathodenmaterials über oder unter der Trennleistung von Kupfer und Zink liegt, kommt es im Lauf der Zeit zu einer kontinuierlich zunehmenden Unter- respektive Überschätzung des tatsächlichen Tritium-Separationsfaktors des verwendeten Kathodenmaterials. Bei relativ kurzen maximalen Elektrolysedauern von 50 Stunden, wie in den vorliegenden Experimenten, kann eine derartige Entwicklung jedoch noch nicht beobachtet werden.

Tab. 21: *Tabellarische Darstellung der prozentualen Elementzusammensetzung, ermittelt aus der Röntgenanalyse unter Verwendung einer Platinkathode und einer Platinanode.*

Elemente	Anode / Platin			Kathode / Platin			Kathodenbelag		
	Gew%	Sigma	Atom%	Gew%	Sigma	Atom%	Gew%	Sigma	Atom%
Pt	96,95	2,05	94,95	96,95	2,05	94,96	-	-	-
O	-	-	-	-	-	-	28,25	0,80	61,26
Cu	-	-	-	-	-	-	43,02	1,19	23,49
Zn	-	-	-	-	-	-	28,73	1,28	15,25
Σ	96,95		94,95	96,95		94,96	100,00		100,00

Da eine exakte Lokalisierung des Bauteils, das ursächlich für diese Niederschläge ist, nicht möglich ist, stellt sich die Lösung dieses Problems als Austausch sämtlicher metallhaltiger Anlagenkomponenten gegen Glas oder Kunststoff dar.

3.3.10. Entwicklungsstufe VIII – Continuous-Feed Modus

Bereits parallel zu Entwicklungsstufe VI wurde damit begonnen, die Elektrolyseanlage für den Betrieb im Continuous-Feed Modus vorzubereiten. Ziel dieser Arbeiten ist es, die experimentelle Durchführbarkeit dieser Vorgehensweise aufzuzeigen und das zugehörige Rechenmodell der Tritium-Anreicherung zu bestätigen. Eine Vielzahl

unterschiedlicher Ansätze und Experimente führt letztendlich zu dem in *Abb. 53* dargestellten Versuchsaufbau.

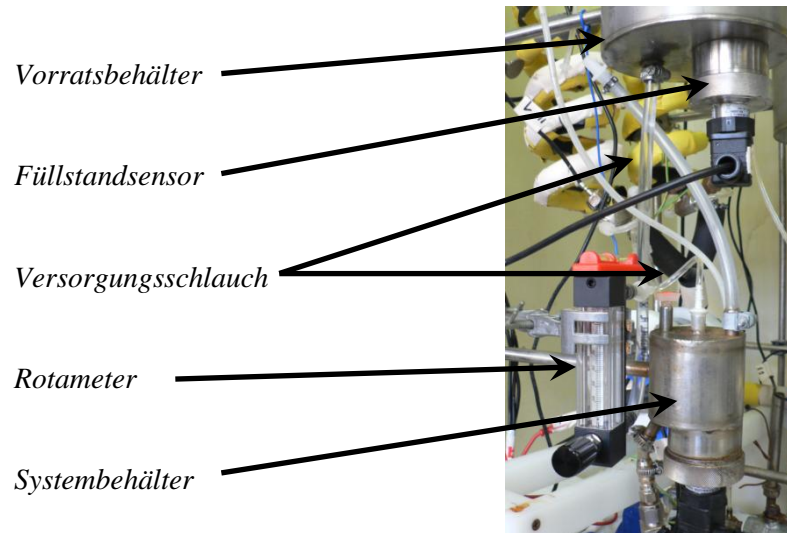


Abb. 53: Ausschnitt der Elektrolyseanlage zum Betrieb im Continuous-Feed Modus.

Das Hauptproblem der praktischen Umsetzung liegt in der Steuerung des Zulaufs der aufzuarbeitenden Lösung aus dem Vorratsbehälter in Abhängigkeit der Volumenabnahme der Elektrolytlösung im Systembehälter. Der verwendete Vorratsbehälter verfügt deshalb an seiner Oberseite lediglich über eine Öffnung, die mittels Magnetventil geöffnet und geschlossen werden kann. Bei geschlossenem Ventil wird ein Zulaufen an Elektrolytlösung durch den im Behälter entstehenden Unterdruck verhindert. Während eines Experimentes wird der Füllstand im Systembehälter kontinuierlich überwacht. Bei Unterschreiten eines Schwellwertes wird das Magnetventil am Vorratsbehälter geöffnet und Elektrolytlösung kann über einen Kleinstmengenflusszähler der Firma *Vögtlin* in den Systembehälter fließen. Durch Integration des Rotameters in den Zulauf wird eine Überdosierung auf Grund der Schaltzeiten der Elektrolyseanlage verhindert. Bei Überschreiten des Füllstandsschwellwertes im Systembehälter schließt das am Vorratsbehälter befindliche Magnetventil und stoppt den Zulauf.

3.3.10.1. Der Dampfdruckisotopieeffekt im Continuous-Feed Modus

Analog zur Elektrolyse im Batch Modus kann die Verdunstung der Elektrolytlösung aus dem Systembehälter während eines Experimentes als parallel stattfindender Continuous-Feed Modus mit einem dem Dampfdruckisotopieeffekt entsprechendem Tritium-Separationsfaktor aufgefasst

werden. Die Änderung der spezifischen Tritium-Aktivität im Elektrolysesystem folgt demnach Gleichung (3.23).

$$A_{spec}^{t,liq} = \left[A_{spec}^{f,liq} \cdot \beta_{el} \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{-\Delta V_{el} \cdot t}{\beta_{el} \cdot V_0} \right)} \right) + A_{spec}^{0,liq} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta V_{el} \cdot t}{\beta_{el} \cdot V_0} \right)} \right] + \left[A_{spec}^{f,liq} \cdot \beta_{vap} \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{-\Delta V_{vap} \cdot t}{\beta_{vap} \cdot V_0} \right)} \right) + A_{spec}^{0,liq} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta V_{vap} \cdot t}{\beta_{vap} \cdot V_0} \right)} \right] \quad (3.23)$$

Mit:

$A_{spec}^{t,liq}$: spezifische Aktivität der Systemlösung nach der Zeit t $[Bq \cdot g^{-1}]$

$A_{spec}^{f,liq}$: spezifische Aktivität der zulaufenden Lösung $[Bq \cdot g^{-1}]$

$A_{spec}^{0,liq}$: spezifische Ausgangsaktivität $[Bq \cdot g^{-1}]$

ΔV_{el} : Elektrolyserate $[g \cdot h^{-1}]$

ΔV_{vap} : Verdunstungsrate $[g \cdot h^{-1}]$

β_{el} : elektrodenmaterialspezifische Tritium-Separationsfaktor

β_{vap} : Tritium Dampfdruckisotopieeffekt

Verdunstungseffekte im Vorratsbehälter können hierbei vernachlässigt werden.

3.3.10.2. Durchführung und Ergebnis

In dem durchgeführten Experiment kommt ein Edelstahl-Zellsystem zum Einsatz. Die aktive Einzelelektrodenfläche beträgt $46,75 \text{ cm}^2$, der Elektrodenabstand liegt bei $0,8 \text{ cm}$ und die Zelle verfügt über eine bipolare Elektrode und zwei aktive Kompartimente. Die spezifische Tritium-Aktivität der zulaufenden Lösung ist um einen Faktor 195 höher als die zu Beginn des Experimentes im System vorhandene. Unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Anfangsdaten werden die in *Tab. 22* dargestellten Werte der Regressionsberechnung erhalten.

Tab. 22: Vergleich der experimentell bestimmten Werte mit den aus den Regressionsberechnungen erhaltenen Werten, relevanter Systemparameter.

	Sollwerte	Regressionswerte
Systembehälter		
$A_{spec}^{0,liq} / [dpm \cdot g^{-1}]$	$3,90 \cdot 10^5 \pm 1,17 \cdot 10^4$	1948
Vorratsbehälter		
$A_{spec}^{f,liq} / [dpm \cdot g^{-1}]$	$2,00 \cdot 10^3 \pm 5,37 \cdot 10^1$	$4,02 \cdot 10^5$
Volumen Systembehälter		
V_0 / g	171 ± 5	172
Elektrolyserate		
$\Delta V_{el} / [g \cdot h^{-1}]$	$5,47 \pm 0,04$	5,47
Tritium-Separationsfaktor β_{raw}		5

Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsberechnungen liegt unter Einhaltung der vorgegebenen Fehlerintervalle bei $R^2 = 0,993$. Eine Auftragung der Messpunkte aus Experiment 97 mit zugehöriger Fit-Kurve ist in *Abb. 54* dargestellt.

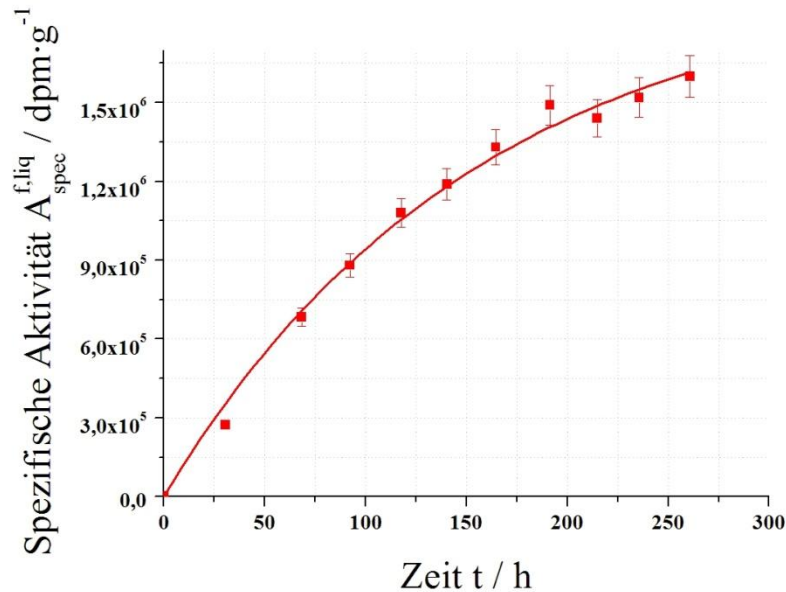


Abb. 54: Tritium-Anreicherungsverlauf von Experiment 97 im Continuous-Feed Modus.

Zur Berücksichtigung des Einflusses der Dampfdruckisotopie auf den Tritium-Separationsfaktor können die in den Batch Experimenten ermittelten systemgebundenen Kalibrierfaktoren bezüglich Austrag und Verdunstung übernommen werden. Die Temperatur im Systembehälter beträgt während des Experimentes im Mittel 7,5 °C. Nach Extrapolation des Anreicherungsverlaufes bis zum Gleichgewichtszustand zwischen Aktivitätszulauf und Aktivitätsverlust kann der korrigierte Wert des Tritium-Separationsfaktors mit 5 angegeben werden. Dies bestätigt die im Batch Modus erhaltenen Faktoren der Wasserstoffisotopen Trennleistung von Edelstahl-Zellsystemen.

4. Diskussion

4.1. Einflussparameter auf den Tritium-Separationsfaktor

Im Verlauf der Arbeit hat sich gezeigt, dass einige der ursprünglich als relevante Parameter bezeichneten Faktoren keinen messbaren Einfluss auf den Tritium-Separationsfaktor nehmen und wiederum der Einfluss anderer Faktoren durch die experimentelle Vorgehensweise oder auch die Wahl geeigneter Materialien eliminiert werden konnte. *Abb. 55* zeigt das reduzierte Flussdiagramm der Einflussfaktoren auf den Tritium-Separationsfaktor.

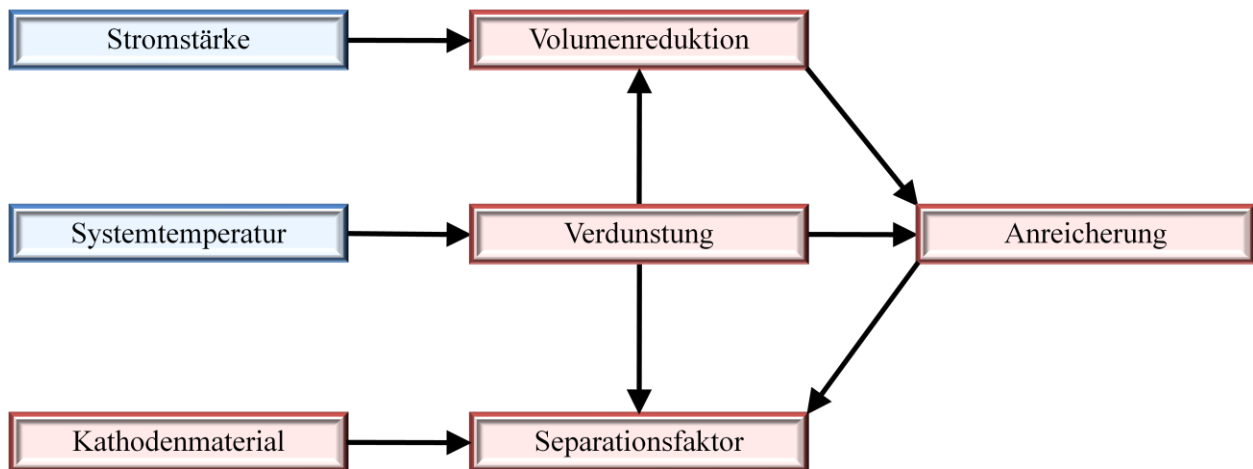


Abb. 55: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Systemparameter und deren direkte (rote Textfelder) und indirekte (blaue Textfelder) Einflussnahme auf den Tritium-Separationsfaktor.

Eine geometrische Variation der verwendeten Elektrolysezelle und eine damit einhergehende Änderung der Stromdichte konnte in den durchgeführten Experimenten als nicht signifikanter Einfluss auf den erhaltenen Tritium-Separationsfaktor verifiziert werden (Nr. 53 - 63). Die Ursache der Streuung der Messpunkte einzelner Experimente (Nr. 40 - 46) ist weniger in einer Veränderung der Wasserstoffisotopen Trennleistung als in einem stark veränderten Strömungsverhalten der Elektrolytlösung durch die Zelle zu suchen. Die von der Elektrolysezelle herrührenden Einflüsse auf den Tritium-Separationsfaktor können daher unter Verwendung inerter Elektrodenmaterialien in guter Näherung auf das verwendete Kathodenmaterial begrenzt werden. Ablagerungen auf den Kathodenoberflächen, die von den Bauteilen der Elektrolyseanlage stammen, nehmen natürlich Einfluss auf die Isotopentrennleistung des Systems. Im vorliegenden Fall handelt es sich dabei um Kupfer und Zink. Die für diese Metalle bestimmten Tritium-Separationsfaktoren

liegen bei 11 und 6. Für eine elektrolytische Aufarbeitung tritiumhaltiger Lösungen ist es erforderlich, entweder sehr hohe, oder sehr geringe Trennleistungen zu erreichen. Die entstehenden Ablagerungen bewirken bei Betrachtung der Extrema der Trennfaktoren stets eine konservative Haltung und nehmen demnach keinen Einfluss auf die Qualität der getroffenen Aussagen. Durch die Reduzierung des Systemvolumens kann eine Einflussnahme der Elektrolytkonzentrationsänderung auf den Tritium-Separationsfaktor im Batch Modus vernachlässigt werden. Für die experimentelle Vorgehensweise im Continuous-Feed Modus ist dieser Effekt ohnehin nicht von Bedeutung. Ein messbarer Einfluss der Zelltemperatur auf den Tritium-Separationsfaktor kann durch die Experimente 70 – 73 ausgeschlossen werden. Die Temperatur der Elektrolytlösung direkt hinter der Elektrolysezelle lag hier um einen Faktor 3 höher als bei vergleichbaren Experimenten dieser Versuchsreihe ohne eine Auswirkung auf die Isotopentrennleistung zu zeigen. Ein Einfluss auf die tatsächlich vorhandene Volumenreduktion durch Fremdreaktionen während des Elektrolyseprozesses und damit ein indirekter Einfluss auf die zum Tritium-Separationsfaktor führenden Berechnungen konnte in den Experimenten 89 – 96 ausgeschlossen werden.

Dreh- und Angelpunkt einer exakten Bestimmung des elektrodenmaterialspezifischen Tritium-Separationsfaktors ist die Berücksichtigung des bei der Verdunstung von Elektrolytlösung auftretenden Dampfdruckisotopieeffekts. Deshalb wurde eine Kalibrierung des dem System entweichenden Volumens an Elektrolyt in Abhängigkeit der anliegenden Stromstärke durchgeführt. Die kontinuierliche Aufzeichnung der geflossenen Ladung und der im Systembehälter vorherrschenden Temperatur sind dann die einzig verbleibenden Prozessparameter, die es zu berücksichtigen gilt.

4.2. Tritium-Separationsfaktoren unterschiedlicher Elektrodenmaterialien

Die in dieser Arbeit mit der entwickelten Elektrolyseanlage gemessenen Wasserstoffisotopen Trennfaktoren sind in *Abb. 56* dargestellt. Auf eine Angabe der Fehlerintervalle wird in dieser Übersicht verzichtet.

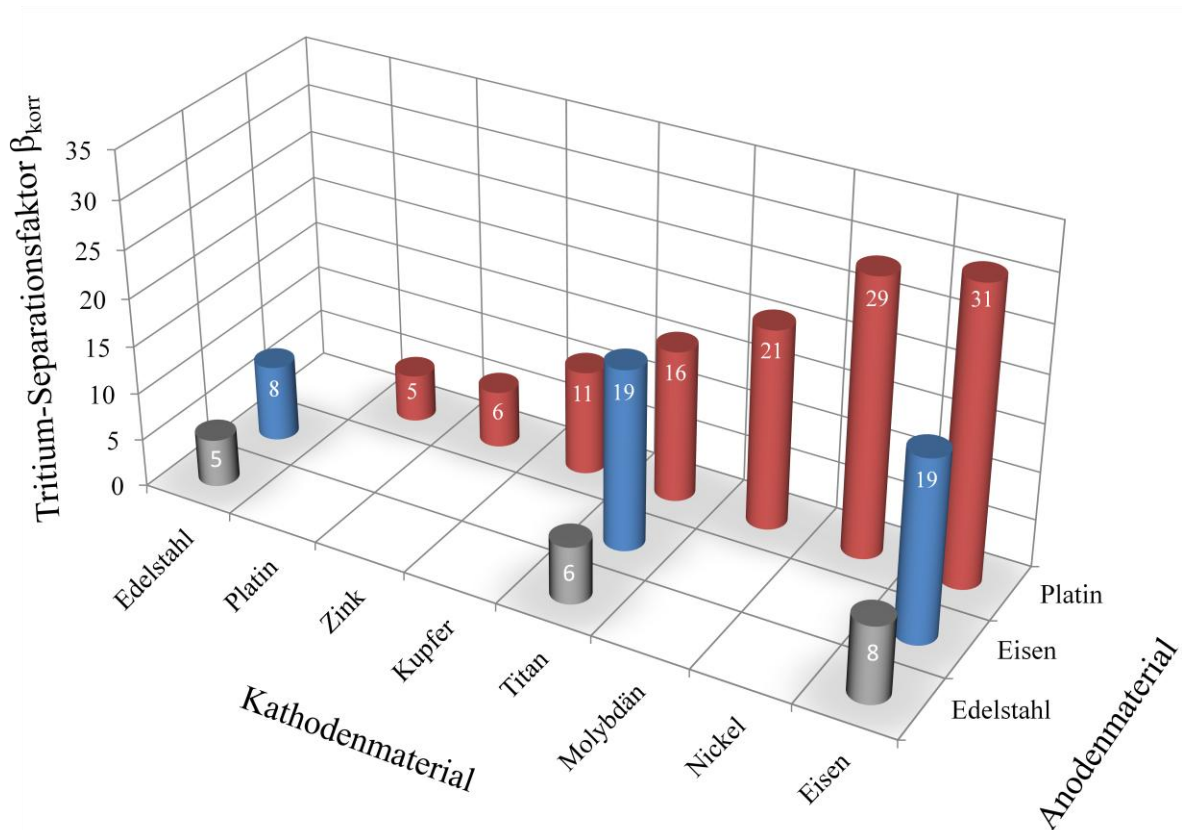
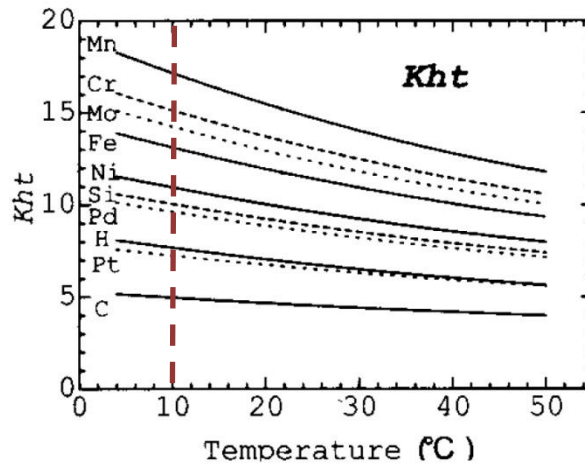


Abb. 56: Tritium-Separationsfaktoren unterschiedlicher Elektrodenmaterialien.

Anhand der Tritium-Separationsfaktoren unter Verwendung von Titan als Kathodenmaterial lässt sich der Einfluss des Anodenmaterials sehr deutlich erkennen. Das Absinken der Trennleistung von 19 unter Verwendung von Eisen-Anoden gegenüber dem Wert von 16 bei Verwendung von Platin-Anoden bestätigt den höheren Separationsfaktor von Eisen und damit auch indirekt die unterschiedlichen Werte von Titan und Eisen bei Verwendung gegen Platin-Anoden.

In Abb. 57 sind die von Ogata et. al. [48] berechneten Werte der Tritium-Separationsfaktoren unterschiedlicher Elektrodenmaterialien dargestellt. Legt man den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten eine mittlere Kathodenoberflächentemperatur von 10 °C zu Grunde, lassen sich die experimentell erhaltenen Tritium-Separationsfaktoren direkt mit den von Ogata et. al. nach Gleichung (2.30) berechneten Trennfaktoren vergleichen. Die in Abb. 57 entlang der Abszisse aufgetragenen Werte für „Kht“ bezeichnen die aus den Normalschwingungen der während des Elektrolyseprozesses an den Kathodenoberflächen gebildeten Metallhydride erhaltenen Gleichgewichtskonstanten. Unter der Voraussetzung, dass

das Kathodenmaterial lediglich aus einem Element besteht, ist die Gleichgewichtskonstante dem Tritium-Separationsfaktor äquivalent.



Kathodenmaterial

	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>	<i>C</i>
β	17,4	15,3	14,4	13,4	11,1	10,2	9,5	7,3	5,1

Abb. 57: Temperaturabhängiger Verlauf der berechneten Tritium-Separationsfaktoren unterschiedlicher Metalle; Tritium-Separationsfaktoren bei einer Temperatur $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ nach Ogata et. al. [48].

Eisen, Nickel und Molybdän sind auch dem vorliegenden Rechenmodell zufolge Metalle mit höherer Wasserstoffisotopen-Trennleistung, wohingegen Platinkathoden einen deutlich niedrigeren Tritium-Separationsfaktor aufweisen. Diesbezüglich korrelieren die Berechnungen mit den experimentell ermittelten Daten. Auffällig ist jedoch, dass gerade im Fall der größeren Isotopen-Trennleistungen die experimentell erhaltenen Werte im Mittel um 50% höher liegen als die berechneten. Hier sind weitere Untersuchungen nötig um eine klare Aussage über die Gründe dieser Abweichung treffen zu können. Dennoch kann das von Ogata et. al. [48] vorgestellte Modell als Ansatz zur Berechnung der Tritium-Separationsfaktoren unterschiedlicher Kathodenmaterialien betrachtet werden.

4.3. Simulierte Aufarbeitung von HTO

4.3.1. Festlegung der idealen Randbedingungen

Bei der elektrolytischen Aufarbeitung tritiierten Wassers gilt es zwei dem Ansatz nach gegensätzliche Methoden zu unterscheiden:

- Das Tritium-Inventar der Abfalllösung soll weitestmöglich im System verbleiben. Dies stellt die Aufarbeitung unter Annahme der Lagerung der Abfalllösung in flüssiger Form höher spezifischer Aktivität dar. Geeignete Elektrodenmaterialien müssen hierfür einen möglichst hohen Wasserstoffisotopen Trennfaktor aufweisen (z.B.: Eisen, Nickel).
- Das Tritium-Inventar der Abfalllösung soll möglichst vollständig in die Gasphase überführt und in einem weiteren Arbeitsschritt an einen geeigneten Träger gebunden werden [38]. Geeignete Elektrodenmaterialien müssen hierfür einen möglichst geringen Wasserstoffisotopen Trennfaktor aufweisen (z.B.: Edelstahl, Platin).

Da in der vorliegenden Arbeit die Eignung einer elektrolytischen Aufarbeitung als solches und nicht als Vorstufe eines weiteren Prozesses untersucht werden soll, wird im Folgenden ausschließlich die Methode unter möglichst vollständiger Rückhaltung des Tritium-Inventars betrachtet werden.

Bei der Aufarbeitung radioaktiver Stoffe ist die genaue Kenntnis der dabei emittierten Aktivitäten und deren Aggregatzustand erforderlich. Im Fall der Elektrolyse spielt hierbei neben dem Tritium-Separationsfaktor des verwendeten Elektrodenmaterials und der anliegenden Stromstärke auch die im Elektrolysesystem herrschende Temperatur eine entscheidende Rolle. Die während der Aufarbeitung aus dem System entweichende Tritium-Aktivität in Form von HT kann direkt aus der Kenntnis des elektrodenmaterialspezifischen Tritium-Separationsfaktors erhalten werden. Um eine exakte Hochrechnung der emittierten Tritium-Aktivität zu ermöglichen, muss zudem eine Aufteilung des aus der Anlage entweichenden HTO-Anteils in Austrag und Verdunstung erfolgen. Der verdunstete Anteil weist eine dem Dampfdruckisotopieeffekt entsprechenden Faktor niedrigere spezifische Tritium-Aktivität auf als der ausgetragene Anteil. Der in Abschnitt 3.3.7.2 erhaltene, auf 6 °C normierte Faktor des stromstärkeabhängigen Elektrolytverlustes kann unter Berücksichtigung von Gleichung (3.21) auch temperaturunabhängig mit $0,054 \text{ g} \cdot \text{Ah}^{-1}$ angegeben werden. Somit ist es möglich, die Masse an isotopieeffektfrei ausgetragener Elektrolytlösung direkt zu berechnen. Da die Verdunstung des Elektrolyten einen mit der Temperatur steigenden zusätzlichen Volumen und Aktivitätsverlust darstellt, muss im Falle einer idealen Aufarbeitung die Elektrolytlösung weitestmöglich gekühlt werden. Die den Simulationsberechnungen zu Grunde gelegten Randbedingungen sind in *Tab. 23* dargestellt.

Tab. 23: Systemparameter der Simulationsrechnungen.

Anodenmaterial	Kathodenmaterial	Stromstärke I / A	Temperatur T / °C	Volumen- reduktion
Platin	Eisen	10	1	20

Als Elektrolysezelle wird ein bipolares System angenommen. Eine Optimierung des Anreicherungsprozesses unter Berücksichtigung des Gesamtenergieverbrauchs kann gerade im Bereich der Temperatur zu anderen Vorgaben führen. Dies bringt jedoch stets eine Erhöhung der Tritium-Emissionsrate mit sich.

4.3.2. Batch Modus contra Continuous-Feed Modus

In *Abb. 58* ist der Verlauf der Tritium-Anreicherung unter den gegebenen Prozessbedingungen für den Batch- und den Continuous-Feed Modus dargestellt. Der erhaltene Tritium-Anreicherungsfaktor im Batch Modus unter Einbeziehung der auftretenden Verdunstungseffekte (rote Linie) liegt mit einem Wert von 22 um 19% höher als der alleine durch die Trennleistung des Elektrodenmaterials bedingte (blaue Linie).

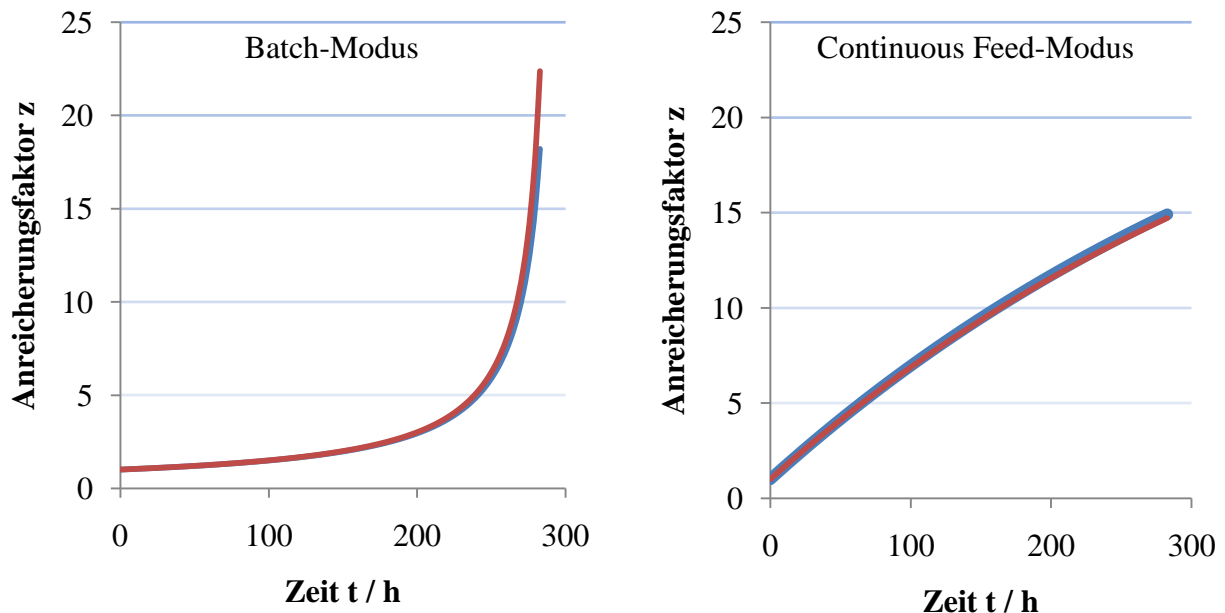


Abb. 58: Anreicherungsverlauf im Batch Modus (links) und Continuous-Feed Modus (rechts); Rote Linie: Anreicherung mit Dampfdruckisotopie; Blaue Linie: Anreicherung durch Trennleistung des Elektrodenmaterials.

Ohne Berücksichtigung der Verdunstung liegt der Volumenreduktionsfaktor der durchgeführten Simulation, wie in den Randbedingungen festgelegt, bei 20. Unter Einbeziehung der Verdunstungseffekte wird eine Volumenreduktion von 25 erreicht. Der Gesamt-Tritium-Separationsfaktor des Aufarbeitungsprozesses kann daraus zu 33 berechnet werden. Bei der Simulation einer Aufarbeitung im Continuous-Feed Modus wird von einer anfänglich gleichen spezifischen Aktivität im System- und Zulaufbehälter ausgegangen. In der Auftragung der erhaltenen Tritium-Anreicherung unter den vorgegebenen Prozessbedingungen zeigt sich, dass der aus alleiniger Berücksichtigung der Isotopen Trennleistung des verwendeten Elektrodenmaterials erhaltene Anreicherungsverlauf (blaue Linie) über der Kurve bei Berücksichtigung der Verdunstungs- und Austrageffekte (rote Linie) liegt. Der maximale Tritium-Anreicherungs faktor liegt in beiden Fällen bei 15. Der Volumenreduktionsfaktor unter Berücksichtigung aller Nebeneffekte liegt bei 22. Der Gesamt-Tritium-Separationsfaktor des Aufarbeitungsprozesses kann daraus zu 30 berechnet werden. Grund für die Abnahme der Gesamttrennleistung des Continuous-Feed-Systems unter Berücksichtigung der Verdunstung und des Elektrolytaustrags ist der kontinuierliche Zulauf an Elektrolytlösung immer gleicher Aktivität. Dies hat zur Folge, dass bereits direkt nach Beginn der Elektrolyse die spezifische Tritium-Aktivität im Elektrolysesystem größer ist als die der zulaufenden Lösung. Somit entsteht durch die zusätzlich zum Elektrolyseprozess stattfindende Volumenentnahme mit einer geringeren Wasserstoffisotopen Trennleistung als der des verwendeten Elektrodenmaterials ein Austausch an Elektrolytlösung geringerer spezifischer Tritium-Aktivität. Im Falle der Verdunstung kann dieser Effekt auf Grund des eintretenden Dampfdruckisotopieeffekts zumindest teilweise kompensiert werden. Dennoch stellen sowohl die Verdunstung als auch der isotopieeffektsfreie Austrag an Elektrolytlösung eine dem Anreicherungsprozess entgegenwirkende Verdünnung dar. Die erhaltenen Ergebnisse der durchgeführten Simulationen beider Vorgehensweisen unterschieden sich grundlegend voneinander. Der maximal erreichte Tritium-Anreicherungs faktor liegt im Batch Modus je nach Berechnungsgrundlage um 16% (elektrodenmaterialspezifisch) oder gar 33% (Verdunstung und Austrag Berücksichtigt) höher als im Continuous-Feed Modus. Der Batch Modus ergibt die größte Anreicherung, weil alle HTO-Moleküle, anders als beim Continuous-Feed Modus, über die gesamte Zeit hinweg bereits an dem Anreicherungsmechanismus teilnehmen. Diese Feststellung widerspricht auf den ersten

Blick dem bezüglich der Tritium-Emission in Form von HT erhaltenen Ergebnissen beider Vorgehensweisen (Abb. 59).

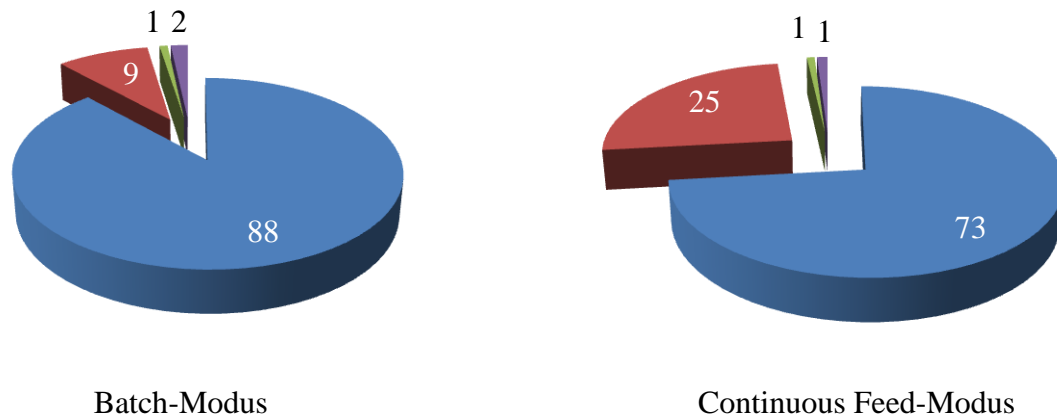


Abb. 59: Kreisdiagramm der prozentualen Aktivitätsverteilung im Batch Modus (links) und Continuous-Feed Modus (rechts); Rot = HT-Emission; Grün = HTO-Verdunstung; Lila = HTO-Austrag; Blau = HTO im System.

Mit einem Anteil von 25% an der Gesamtaktivität liegt dieser Wert im Fall des Continuous-Feed Modus fast 3 mal so hoch wie im Batch Modus. Betrachtet man den Verlauf der Anreicherungskurven in Abb. 58, welcher auf Grund gleicher spezifischer Anfangsaktivitäten direkt miteinander verglichen werden kann, so wird der Grund dafür sofort ersichtlich. Unter den vorgegebenen Randbedingungen nimmt auf Grund des Zulaufs an Elektrolytlösung einer definierten spezifischen Tritium-Aktivität das Tritium-Inventar im Continuous-Feed Modus schneller zu als im Batch Modus. Die dadurch im Elektrolysesystem über einen längeren Zeitraum hinweg vorhandene höhere spezifische Aktivität bedingt bei gleichem Tritium-Separationsfaktor eine größere Tritium-Emission in der Gasphase. Die in Form von HTO aus dem System entweichende Tritium-Aktivität ist nahezu identisch. Demnach scheint eine Aufarbeitung im Batch Modus auf Grund der höheren Effizienz die bessere Wahl zu sein. Der praktische Vorteil des Continuous-Feed Modus liegt jedoch darin, dass größere Anreicherungen in nur einem einzigen Schritt erreicht werden können. Zudem nimmt der prozentuale Anteil der Tritium-Emission in Form von HT im Falle des Batch Modus bei weiterer Elektrolyse in obigem Beispiel auf Grund des Kurvenverlaufs schlagartig stark zu. Zur Aufarbeitung großvolumiger tritiumhaltiger wässriger Prozesslösungen aus der nuklearen Entsorgung ist daher der Continuous-Feed dem Batch Modus vorzuziehen.

4.3.3. Emission und Energiewirkungsgrad

Die maximal zulässige Aktivitätskonzentration in der Abluft aus Strahlenschutzbereichen liegt, laut Strahlenschutzverordnung [94], für Fortluftströme mit einer Flussrate von $10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} < Q \leq 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ für Tritium in Form von Aerosolen bei $1 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$. Die maximale Tritium-Aktivitätskonzentration in Wasser liegt bei $1 \cdot 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$. Den hier folgenden Berechnungen ist eine Fortluftanlage mit einem Durchsatz von $8 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, wie sie auch am Institut und Lehrstuhl für Radiochemie der TU-München verwendet wird, zu Grunde gelegt. Tab. 24 zeigt die bei vorgegebenem Volumenreduktionsfaktor maximal möglichen spezifischen Tritium-Ausgangsaktivitäten der Prozesslösungen unter Einhaltung des jeweiligen Grenzwertes für Luft bzw. Wasser aus Strahlenschutzbereichen nach Strahlenschutzverordnung.

Tab. 24: Maximal spezifische Tritium-Aktivitäten; Grenzwert Luft = unter Einhaltung des vorgegebenen Grenzwertes für Abluft; Grenzwert Wasser = unter Einhaltung des Vorgegebenen Grenzwertes für Abwasser; Kombination = Ausloten beider Grenzwerte.

Volumen- reduktion	Batch Modus			Continuous-Feed Modus		
	Spezifische Aktivität $A_{\text{spec}} / \text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$			Spezifische Aktivität $A_{\text{spec}} / \text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$		
	Grenzwert Luft	Grenzwert Wasser	Kombination Luft / Wasser	Grenzwert Luft	Grenzwert Wasser	Kombination Luft / Wasser
5	$7,93 \cdot 10^6$	2,6	$8,05 \cdot 10^6$	$6,76 \cdot 10^6$	9,8	$6,86 \cdot 10^6$
10	$4,12 \cdot 10^6$	10,1	$4,18 \cdot 10^6$	$3,99 \cdot 10^6$	9,4	$4,06 \cdot 10^6$
20	$2,21 \cdot 10^6$	10,2	$2,24 \cdot 10^6$	$2,43 \cdot 10^6$	8,7	$2,46 \cdot 10^6$

Die niedrigen Emissionsgrenzwerte für Tritium in Form von HTO machen es, soweit kein gesonderter Wasserrechtsbescheid der jeweiligen Einrichtung vorliegt, zwingend erforderlich, die dem System auf Grund von Verdunstung und Austrag entweichende Aktivität vollständig aufzufangen. Das so erhaltene HTO-Volumen kann dann einer erneuten Aufarbeitung zugeführt werden. Dies stellt keine generelle Beeinträchtigung einer elektrolytischen Aufarbeitung dar, da die spezifische Aktivität des so gesammelten HTO's bereits nach kurzer Elektrolysedauer über der der Anfangslösung im System liegt. Ein Vergleich der in Tab. 24 dargestellten spezifischen Tritium-Aktivitäten unter alleiniger Berücksichtigung des Grenzwertes für Fortluft zeigt, dass bei höheren Volumenreduktionsfaktoren im Continuous-Feed System höhere Ausgangsaktivitäten eingesetzt werden können. Dies lässt sich erneut anhand des

unterschiedlichen Verlaufs der Anreicherungskurven der beiden Vorgehensweisen erklären. Das Tritium-Inventar liegt im Falle des Continuous-Feed Modus zwar über einen langen Zeitraum über dem des Batch Modus, aber der exponentielle Anstieg des Anreicherungsverlaufs im Batch Modus führt bei hohen Volumenreduktionen gegen Ende zu einem im zeitlichen Mittel deutlich höheren Tritium-Verlust über die Abluft. Bei längerer Elektrolisedauer würde sich dieser Effekt auch in einer Darstellung der prozentualen Verteilung des Tritium-Inventars analog zu *Abb. 59* durch eine deutliche Zunahme des Gas-Anteils im Batch Modus bemerkbar machen.

Der gleiche Effekt zeigt sich bei den spezifischen Tritium-Aktivitäten unter „Kombination Luft / Wasser“ in *Tab. 24*. Die Berechnung dieser Werte erfolgt unter der Annahme, dass das dem System entweichende Tritium-Inventar in Form von HTO vollständig zurückgehalten wird und ein laut Strahlenschutzverordnung dem Grenzwert der Abgabe von HTO entsprechender Anteil aus dem Abgasstrom durch Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff rückgewonnen und über den Wasserpfad entsorgt wird. Dies führt dazu, dass höhere spezifische Ausgangsaktivitäten im System eingesetzt werden können. Der Energiewirkungsgrad der entwickelten Anlage liegt nach Gleichung (2.47) und unter Verwendung des in Abschnitt 3.3.5.2 erhaltenen Faktors für den Energiebedarf pro Liter HTO-Lösung bei 36%. Das bei kombinierter Vorgehensweise aufgearbeitete Abgasvolumen liegt stets bei etwa 0,02% des Gesamtabluftvolumens. Dies führt je nach Volumenreduktion zu einem Energiegewinn zwischen 3,7 und 4,3 kJ, was einem Energiewirkungsgrad von $6 \cdot 10^{-5}$ entspricht. Ein Rekombinieren der Elektrolysegase ist also nur dann als sinnvoll zu betrachten, wenn der gesamte während der Elektrolyse entstehende Abgasstrom in einer dem System angeschlossenen Brennstoffzelle unter Sauerstoffüberschuss aufgearbeitet wird. Unter Annahme eines Wirkungsgrades heutiger Brennstoffzellen von 85% liegt der Anteil des Energierückgewinns dementsprechend bei 31%. Auf diese Weise kann ein erheblicher Beitrag zu einer effizienten Energiebilanz des Gesamtaufarbeitungsprozesses geleistet werden.

5. Ausblick

Für zukünftige Experimente ist es in erster Linie wichtig den sich während der Elektrolyse bildenden Niederschlag auf der Kathodenoberfläche zu vermeiden. Dies hat zur Folge, dass die in den Elektrolysesystemen enthaltenen Metallteile gegen Kunststoffbauteile ausgetauscht werden müssen. Zielsetzung muss anschließend sein, eine breitere Basis für die theoretische Interpretation der bei der elektrolytischen Aufarbeitung auftretenden Isotopiephänomene zu schaffen. Hierzu ist es notwendig, neben Mangan, welches von Ogata et. al. [48] mit dem höchsten Wasserstoffisotopen-Trennfaktor angegeben wird, weitere Übergangsmetalle und Legierungen definierter Zusammensetzung auf ihren Tritium-Separationsfaktor hin zu untersuchen. Anhand der so gewonnenen Daten sollte es dann möglich sein, am bisher bestehenden theoretischen Modell Modifikationen vorzunehmen, um eine möglichst exakte Beschreibung realer Bedingungen zu erhalten. Im Hinblick auf die elektrolytische Prozessführung und unter Berücksichtigung der Entwicklung einer industriellen Anwendung scheint es sowohl erforderlich sich auf eine Tritium-Anreicherung im Continuous-Feed Modus zu konzentrieren als auch vom bipolaren zum multibipolaren Zellsystem überzugehen.

Eine auf einem Elektrolyseprozess fußende Aufarbeitung tritierter Abfalllösungen aus der nuklearen Entsorgung erscheint auf Grund der hohen Tritium-Separationsfaktoren unterschiedlicher Metalle praktikabel. Um jedoch die dabei anfallenden, um einen Faktor 10 - 30 größeren als in den vorangegangenen Simulationsrechnungen angenommen spezifischen Tritium-Aktivitäten [38] unter Einhaltung aller strahlenschutzrechtlichen Aspekte aufarbeiten zu können, ist eine kaskadierte Vorgehensweise nötig. Denkbar ist eine auf multibipolaren Teilschritten basierende, mehrstufige Prozessführung unter sowohl kontinuierlicher Rekombination der Abgasströme, als auch Rückhaltung und Sammlung der dem System in Form von HTO entweichenden Tritiumaktivität. Die Vereinigung der so erhaltenen flüssigen Phasen einer jeden Anreicherungsstufe bildet dann jeweils eine, in Bezug zur Ausgangsaktivität der zugehörigen Elektrolysestufe, an Tritium abgereicherte Fraktion. Die so gewonnenen Teilfraktionen höherer Anreicherungsstufen können wieder in den Ausgangselektrolyten eingespeist werden. Diese Vorgehensweise führt neben einer deutlichen Reduktion der auftretenden Tritiumemissionen auch zu einer akzeptablen Gesamtenergiebilanz und bietet daher

die Möglichkeit einer sowohl ökonomisch als auch ökologisch verträglichen Aufarbeitung
tritiierter Abfalllösungen.

6. Anhang

6.1. Display der Systemansteuerung

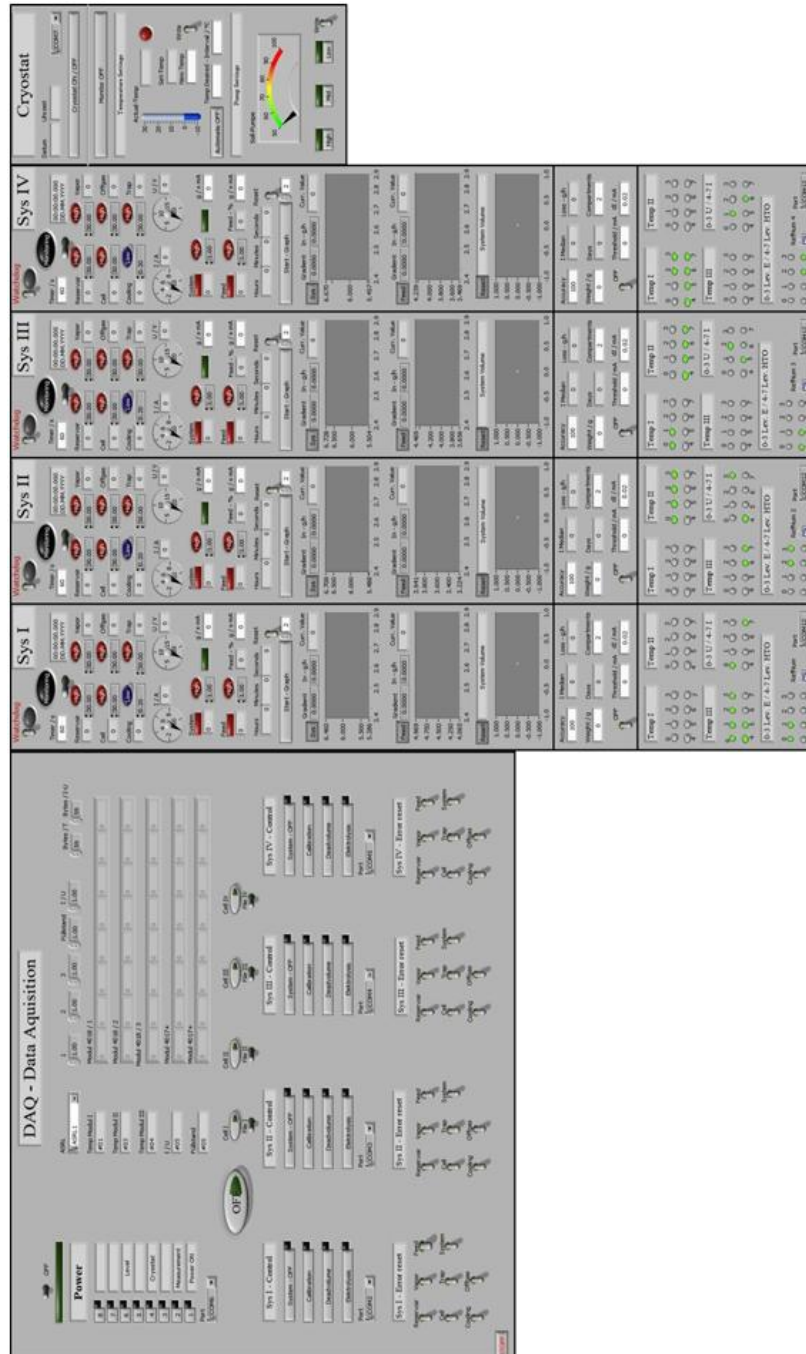


Abb. 60: Bedienoberfläche der entwickelten Steuerungssoftware.

6.2. Spektren und Messergebnisse – Entwicklungsstufe I

Tab. 25: Tabellarische Darstellung der Messergebnisse aus Versuchsreihe I.

Nr.	Dauer t / h	Stromdichte J / mA·cm ⁻²	Elektroden- material	Anreicherungsfaktor z	Δz
1	2,8	303	Eisen	1,04	0,06
2	5,0	302	Eisen	1,10	0,18
3	7,9	402	Edelstahl	1,17	0,20
4	9,2	401	Edelstahl	1,25	0,08
5	10,0	406	Eisen	1,25	0,08
6	7,0	402	Eisen	1,19	0,08
7	4,8	668	Eisen	1,18	0,08
8	9,8	671	Eisen	1,50	0,12
9	10,1	672	Eisen	1,55	0,12

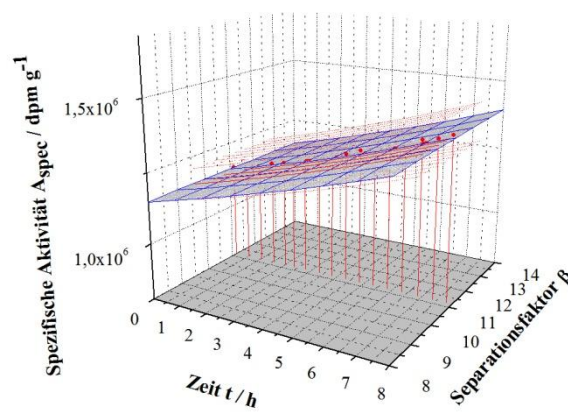
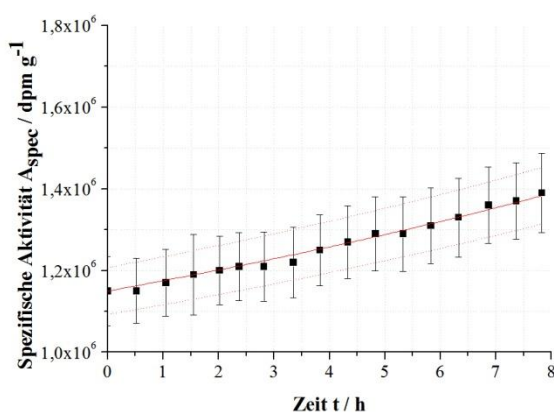


Abb. 61: Änderung der spezifischen Aktivität im zeitlichen Verlauf des Experiments 3 in 2-dimensionaler und 3-dimensionaler Darstellung.

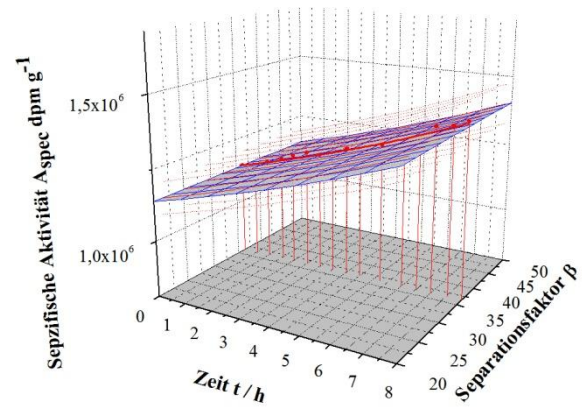
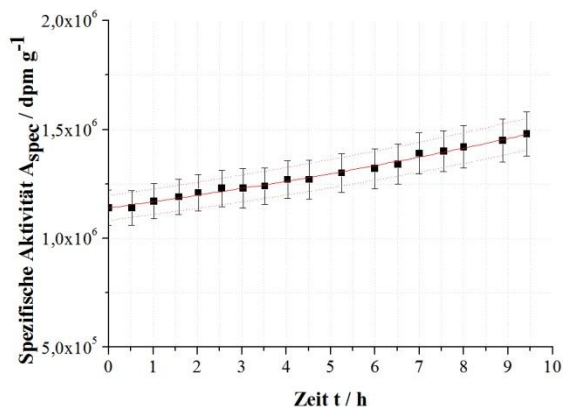


Abb. 62: Änderung der spezifischen Aktivität im zeitlichen Verlauf des Experiments 4 in 2-dimensionaler und 3-dimensionaler Darstellung.

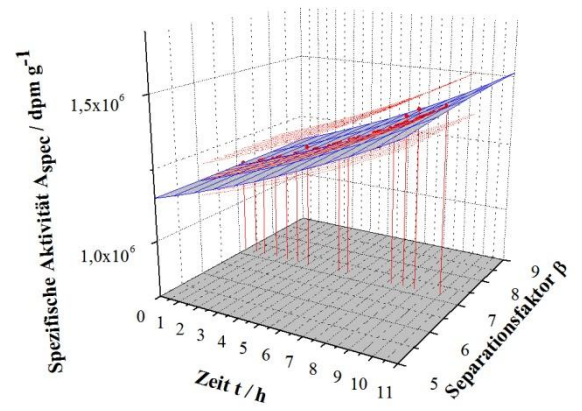
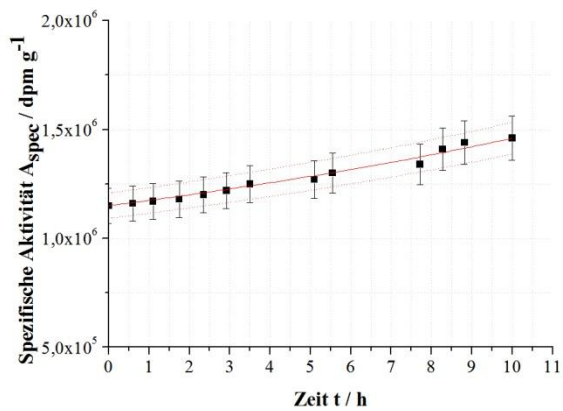


Abb. 63: Änderung der spezifischen Aktivität im zeitlichen Verlauf des Experiments 5 in 2-dimensionaler und 3-dimensionaler Darstellung.

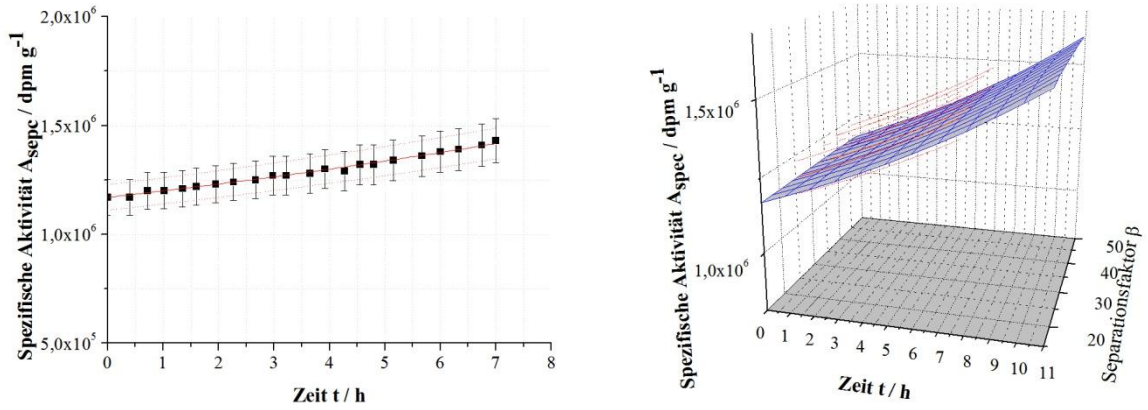


Abb. 64: Änderung der spezifischen Aktivität im zeitlichen Verlauf des Experiments 6 in 2-dimensionaler und 3-dimensionaler Darstellung.

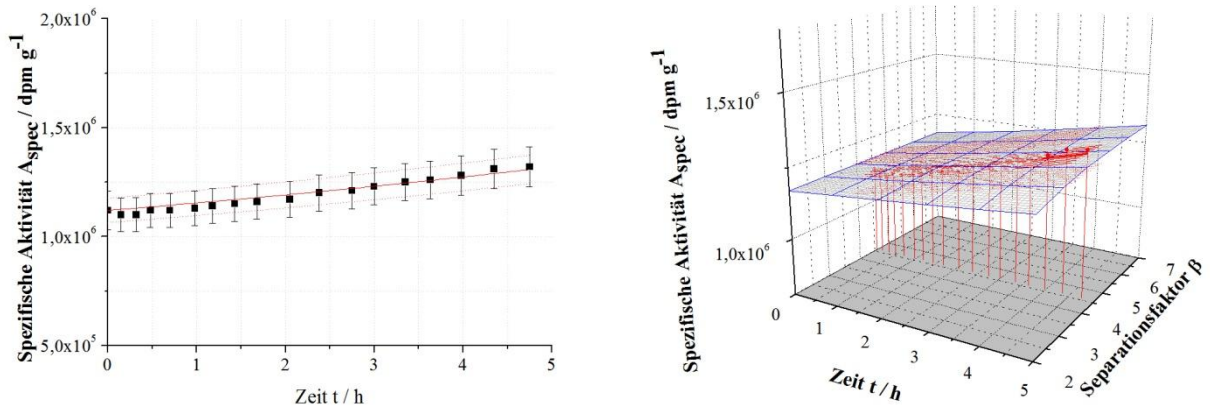


Abb. 65: Änderung der spezifischen Aktivität im zeitlichen Verlauf des Experiments 7 in 2-dimensionaler und 3-dimensionaler Darstellung.

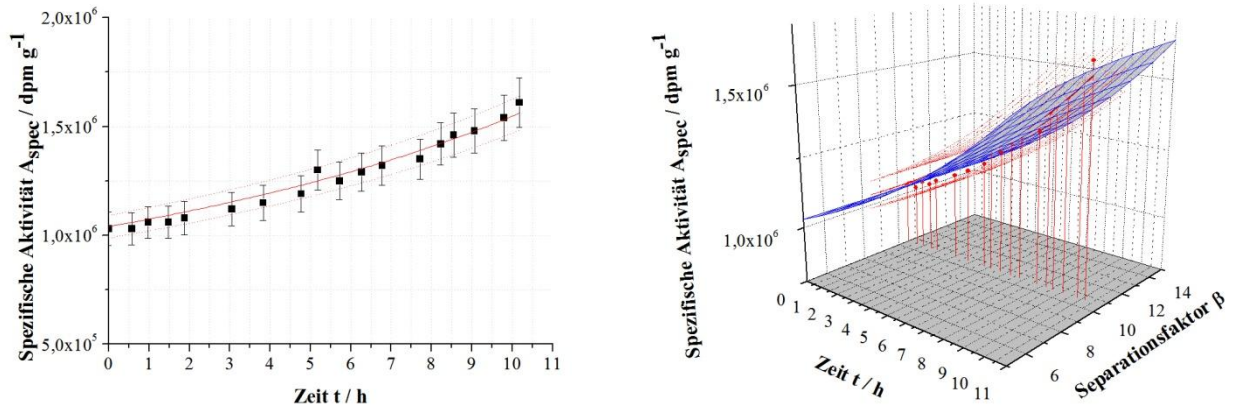


Abb. 66: Änderung der spezifischen Aktivität im zeitlichen Verlauf des Experiments 9 in 2-dimensionalen und 3-dimensionalen Darstellung.

6.3. REM – EDX Untersuchungen

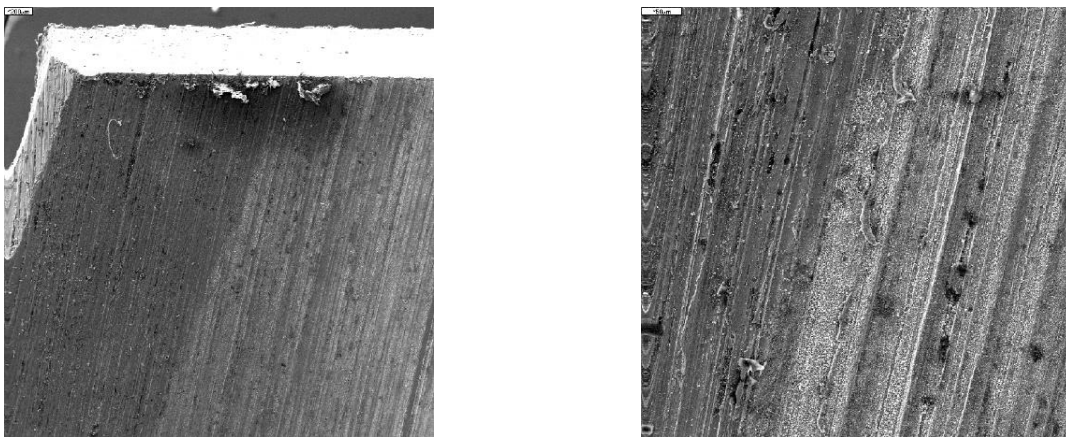


Abb. 67: REM-Aufnahme einer Eisenanode nach Elektrolyse gegen eine Eisenkathode. Linkes Bild 200 μm ; Rechtes Bild: 50 μm .

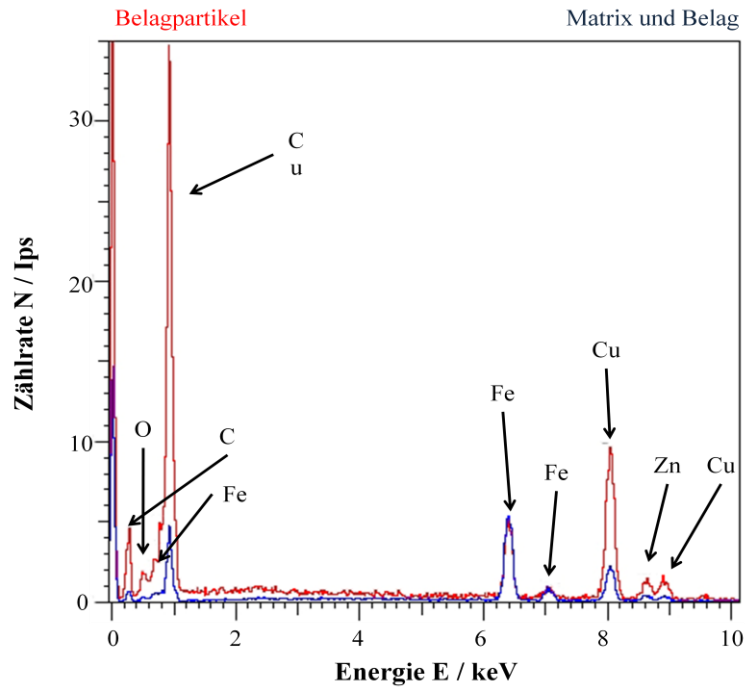


Abb. 68: Röntgenspektrum einer Eisenkathode nach Elektrolyse gegen eine Eisenanode. Rot: Belagpartikel; Blau: Matrix und Belag.

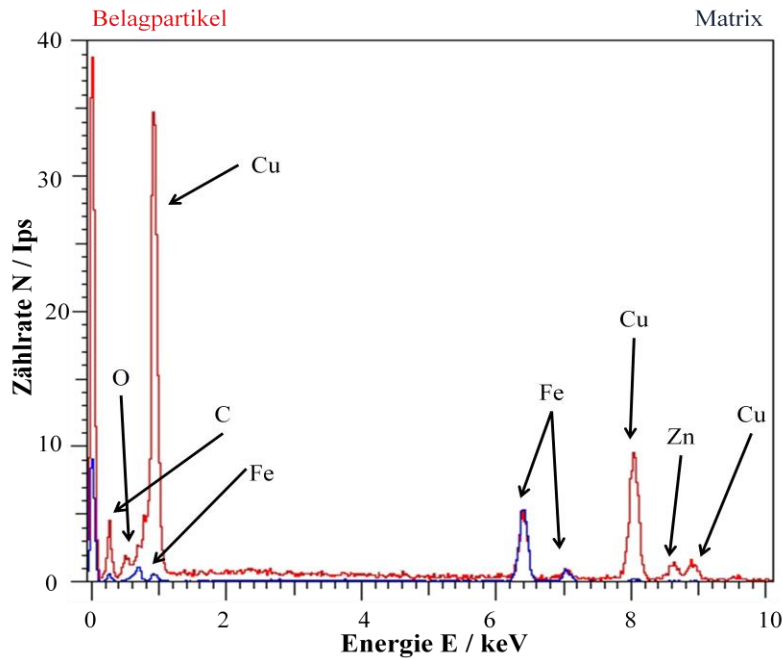


Abb. 69: Röntgenspektrum einer Eisenkathode nach Elektrolyse gegen eine Eisenanode. Rot: Belagpartikel; Blau: Matrix alleine.

Tab. 26: Tabellarische Darstellung der prozentualen Elementzusammensetzung, ermittelt aus der Röntgenanalyse unter Verwendung einer Eisenkathode und einer Eisenanode.

Elemente	Anode / Eisen			Kathode / Eisen			Kathodenbelag		
	Gew%	Sigma	Atom%	Gew%	Sigma	Atom%	Gew%	Sigma	Atom%
C	13,9	1,05	42,57	13,9	1,05	42,57	25,33	1,35	60,99
O	-	-	-	-	-	-	3,24	0,62	5,85
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	78,71	1,28	51,85	78,71	1,28	51,85	12,41	0,54	6,42
Cu	5,05	0,65	2,92	5,05	0,65	2,92	50,79	1,30	23,10
Zn	1,67	0,65	0,94	1,67	0,65	0,94	8,23	0,90	3,64
Σ	99,33		98,28	99,33		98,28	100		100

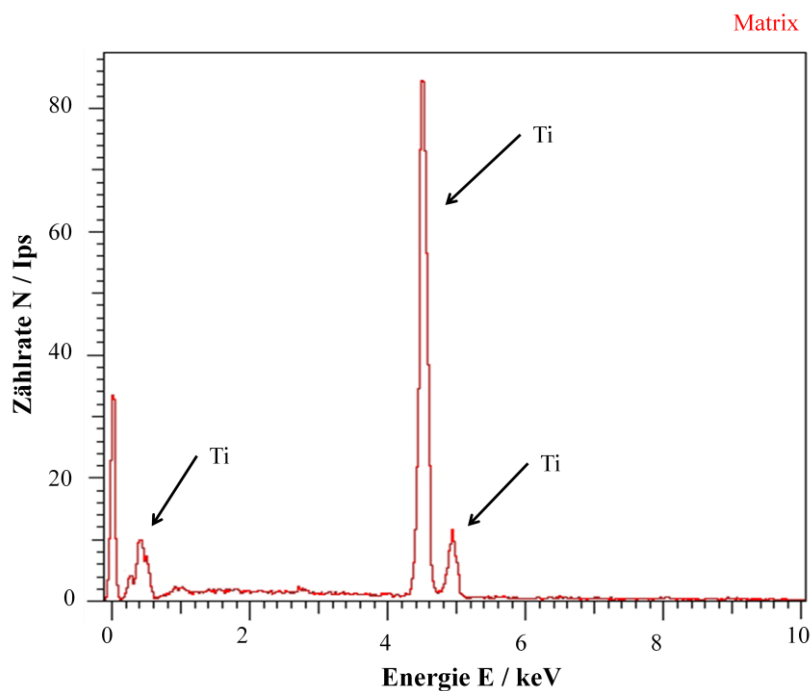


Abb. 70: Röntgenspektrum einer Titankathode nach Elektrolyse gegen eine Eisenanode. Nur Matrix.

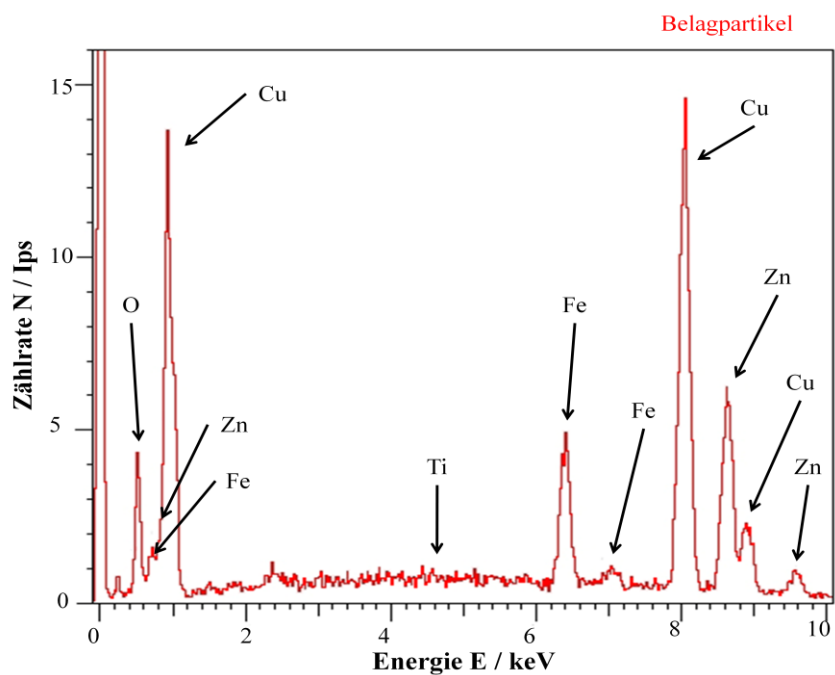


Abb. 71: Röntgenspektrum eines Belagpartikels auf einer Titankathode nach Elektrolyse gegen eine Eisenanode.

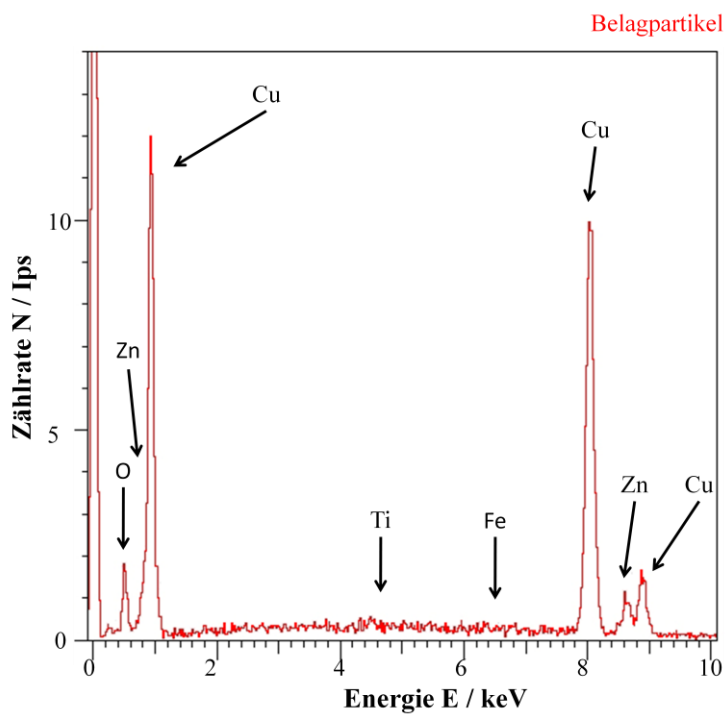


Abb. 72: Röntgenspektrum eines Belagpartikels auf einer Titankathode nach Elektrolyse gegen eine Edelstahlanode.

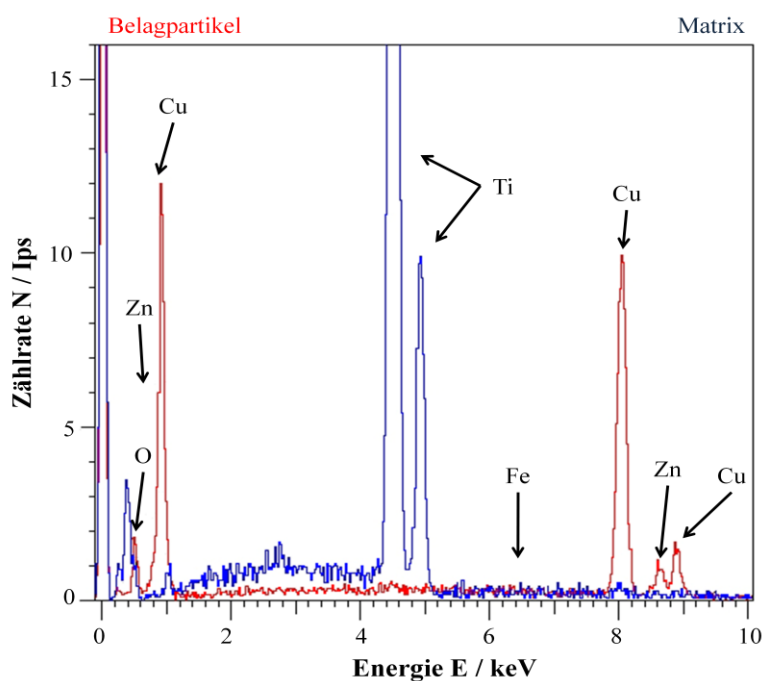


Abb. 73: Röntgenspektrum einer Titankathode nach Elektrolyse gegen eine Edelstahlanode.

Tab. 27: Tabellarische Darstellung der prozentualen Elementzusammensetzung, ermittelt aus der Röntgenanalyse unter Verwendung einer Titankathode und einer Edelstahlanode.

Elemente	Anode / Edelstahl			Kathode / Titan			Kathodenbelag		
	Gew%	Sigma	Atom%	Gew%	Sigma	Atom%	Gew%	Sigma	Atom%
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O	-	-	-	-	-	-	4,00	0,45	13,38
Ti	-	-	-	96,96	2,05	94,96	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	83,30	2,23	70,13
Zn	-	-	-	-	-	-	9,26	1,17	7,58
Σ	-	-	-	96,96	-	94,96	96,56	-	91,09

6.4. Elektrodenmaterialien

Die verwendeten Elektrodenmaterialien wurden bei der Firma *Goodfellow Cambridge Limited* gekauft.

Tab. 28: Materialdaten der verwendeten Elektrodenmaterialien.

Material	Reinheit / %	Dicke / mm	Härtegrad	Prod.-Einheit
Titan (Ti) Folie	99,6	0,25	wie gegläht	LS 307800 J V
Eisen (Fe) Folie	99,5	0,125	Hart	LS 291972 L O
Nickel (Ni) Folie	99,0	0,125	wie gegläht	LS 311267 L O
Kupfer (Cu) Folie	99,9	0,25	wie gegläht	LS 311267 L O
Zink (Zn) Folie	99,95	0,25	wie gewalzt	LS 311267 L O
Molybdän (Mo) Folie	99,9	0,125	wie gegläht	LS 311267 LO
Platin (Pt) Folie	99,95	0,125	wie gewalzt	LS 313276 / 2

6.5. Tritium-Anreicherungsverlauf der Experimente in Entwicklungsstufe II

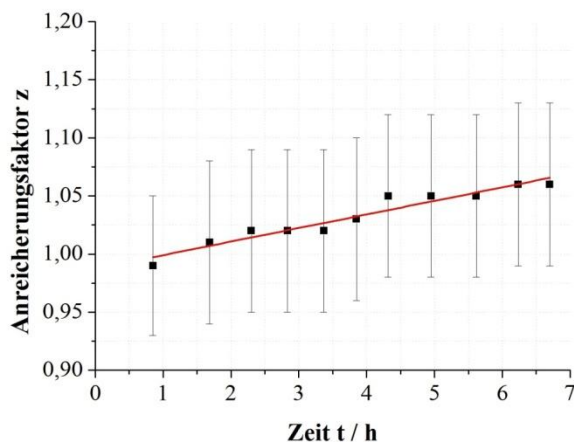


Abb. 74: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 11.

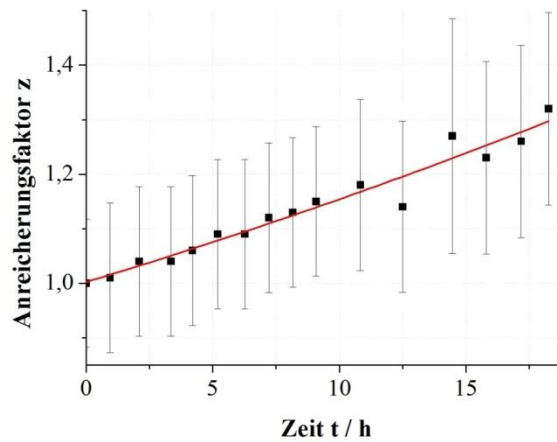


Abb. 75: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 12.

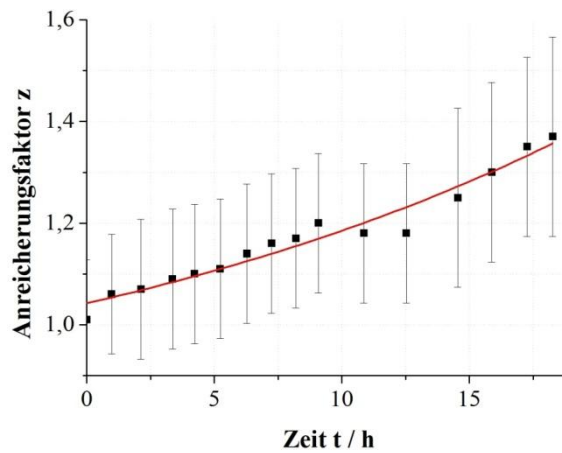


Abb. 76: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 13.

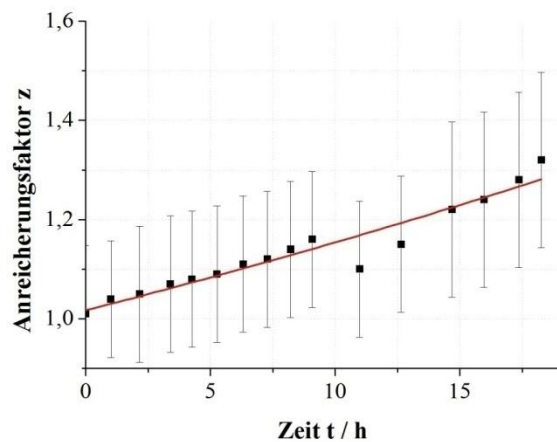


Abb. 77: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 14.

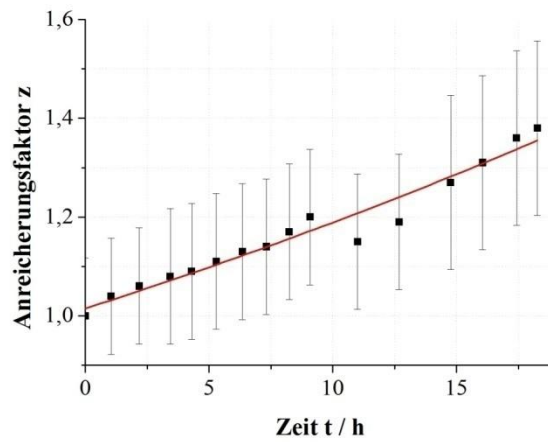


Abb. 78: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 15.

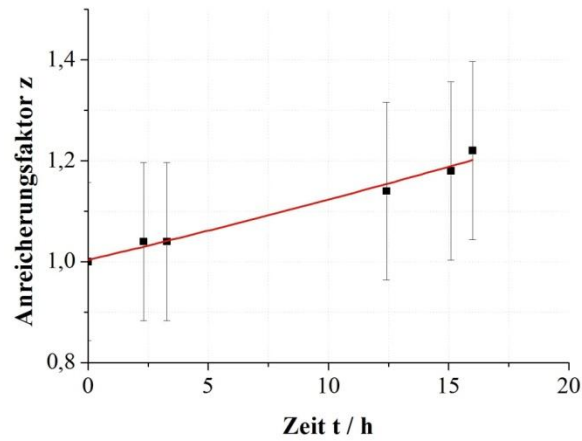


Abb. 79: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 21.

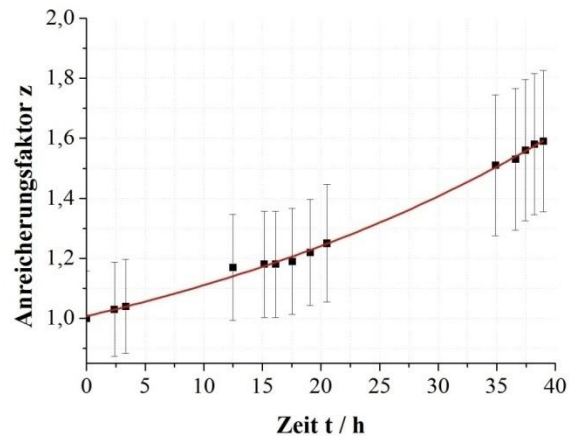


Abb. 80: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 22.

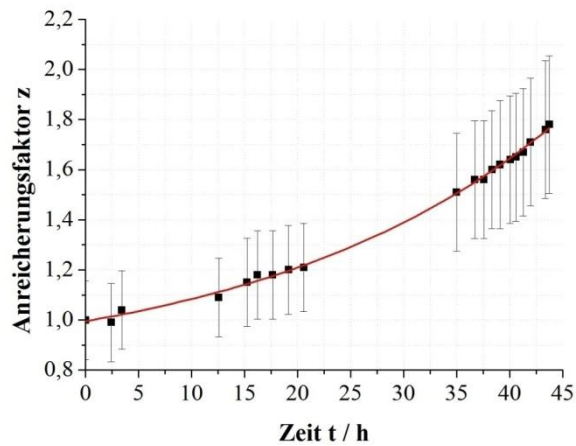


Abb. 81: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 23.

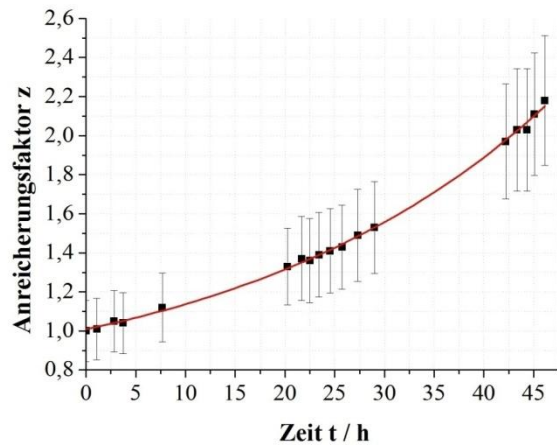


Abb. 82: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 24.

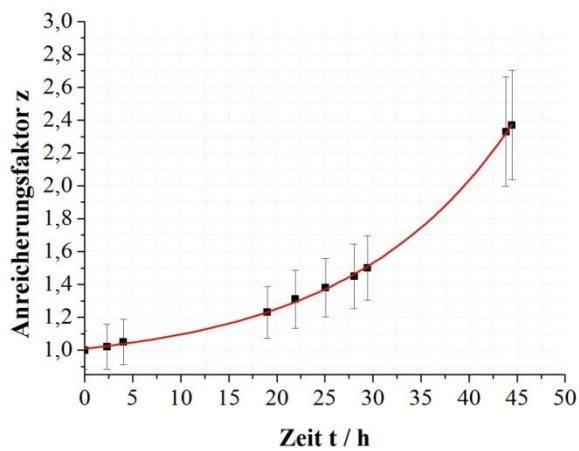


Abb. 83: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 28.

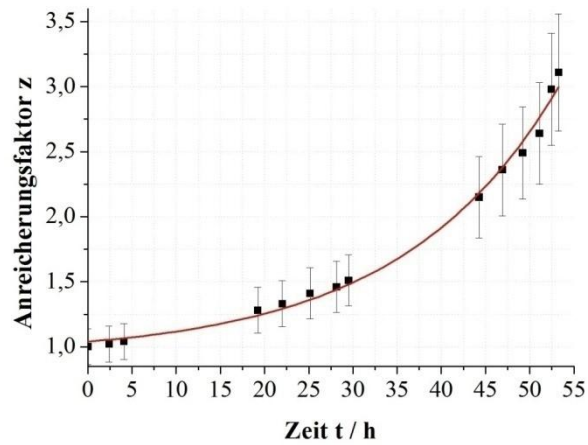


Abb. 84: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 29.

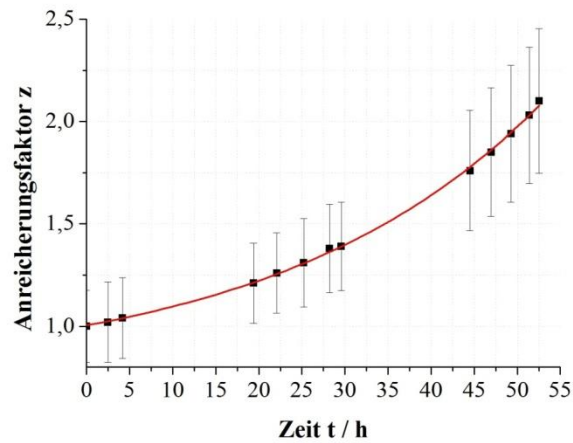


Abb. 85: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 30.

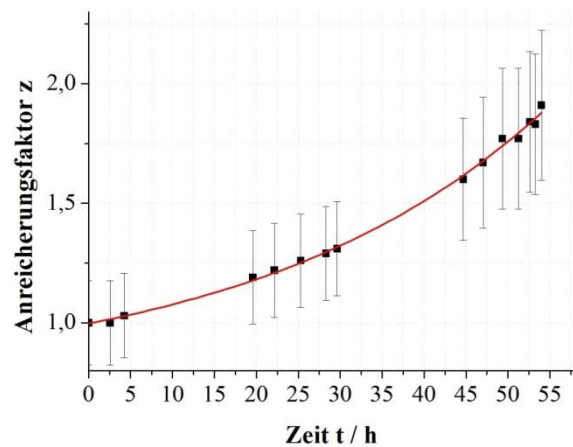


Abb. 86: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr. 31.

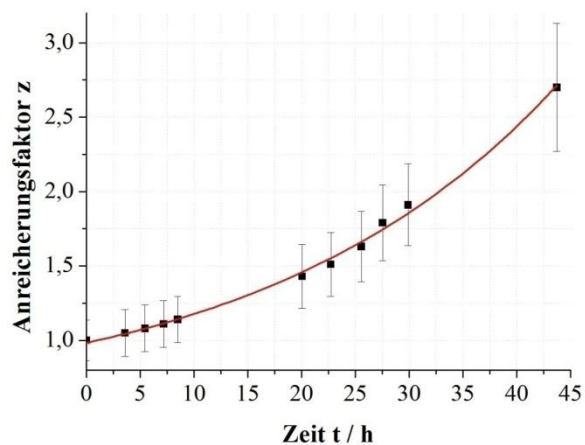


Abb. 87: Zeitlicher Verlauf der Tritium-Anreicherung während Experiment Nr.32.

6.6. Randbedingungen und Ergebnisse der Experimente 40 bis 48

Tab. 29: Medianwerte der Temperaturen in Grad Celsius in den einzelnen Anlageteilen während der Experimente 40 – 46.

	40	41	42	43	44	45	46
Temperatur Vorratsbehälter $T_V / ^\circ\text{C}$	3,82	6,88	2,6	6	6	3,99	6,07
Temperatur Elektrolysezelle $T_Z / ^\circ\text{C}$	6,58	17,69	7,7	23,7	21,8	14,91	20,77
Temperatur Kühlwendel $T_K / ^\circ\text{C}$	2,75	2,68	2,39	4,61	1,6	3,75	4,32

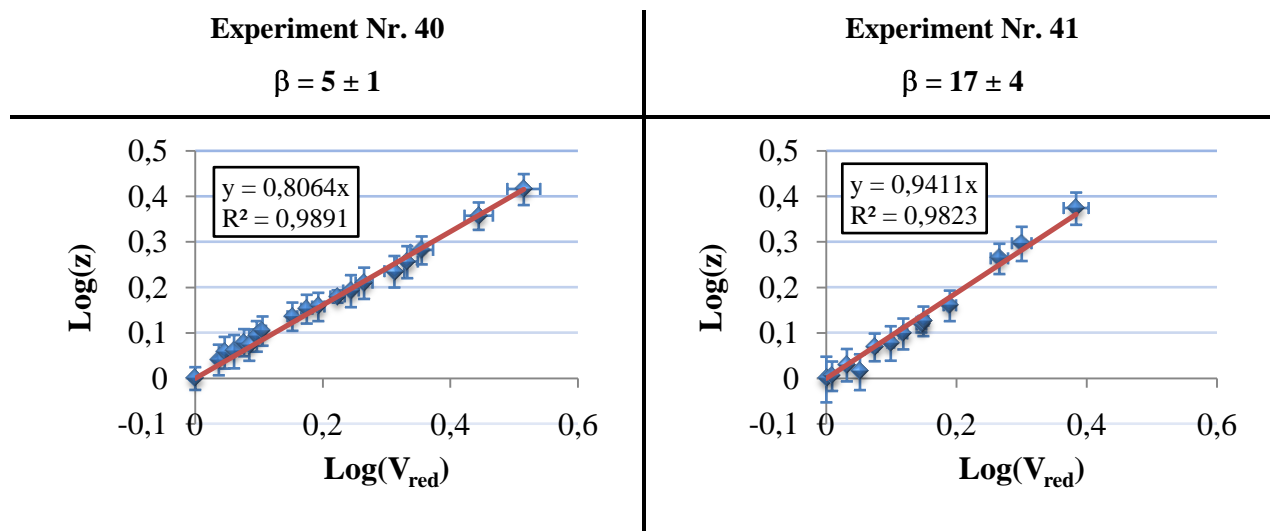


Abb. 88: Regressionsgeraden zur Bestimmung der Tritium-Separationsfaktoren der Experimente Nr. 40 und 41.

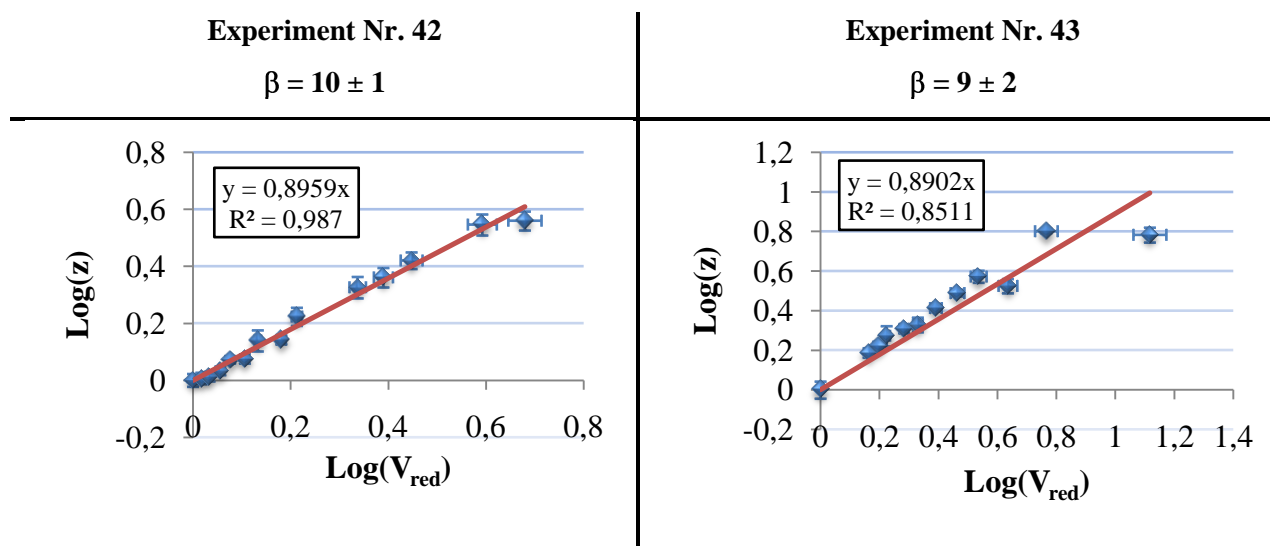


Abb. 89: Regressionsgeraden zur Bestimmung der Tritium-Separationsfaktoren der Experimente Nr. 42 und 43.

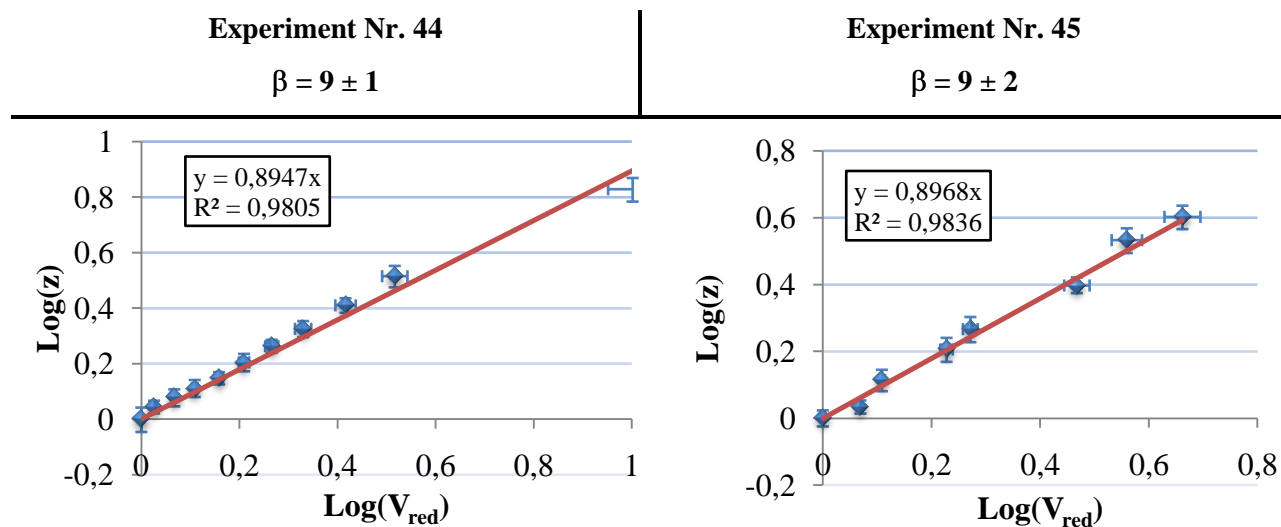


Abb. 90: Regressionsgeraden zur Bestimmung der Tritium-Separationsfaktoren der Experimente Nr. 44 und 45.

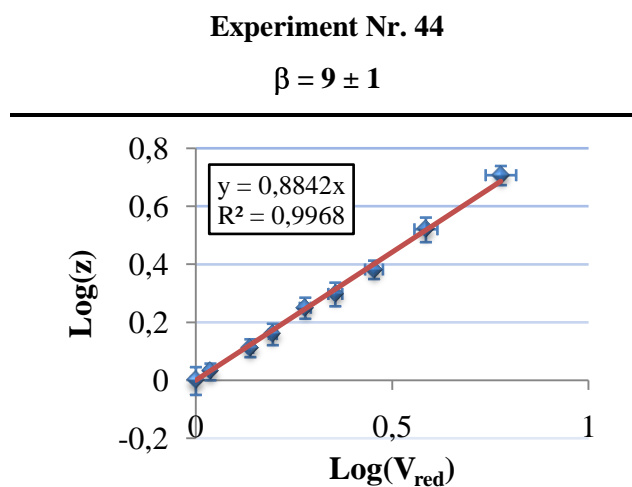


Abb. 91: Regressionsgerade zur Bestimmung der Tritium-Separationsfaktoren des Experiments Nr. 46.

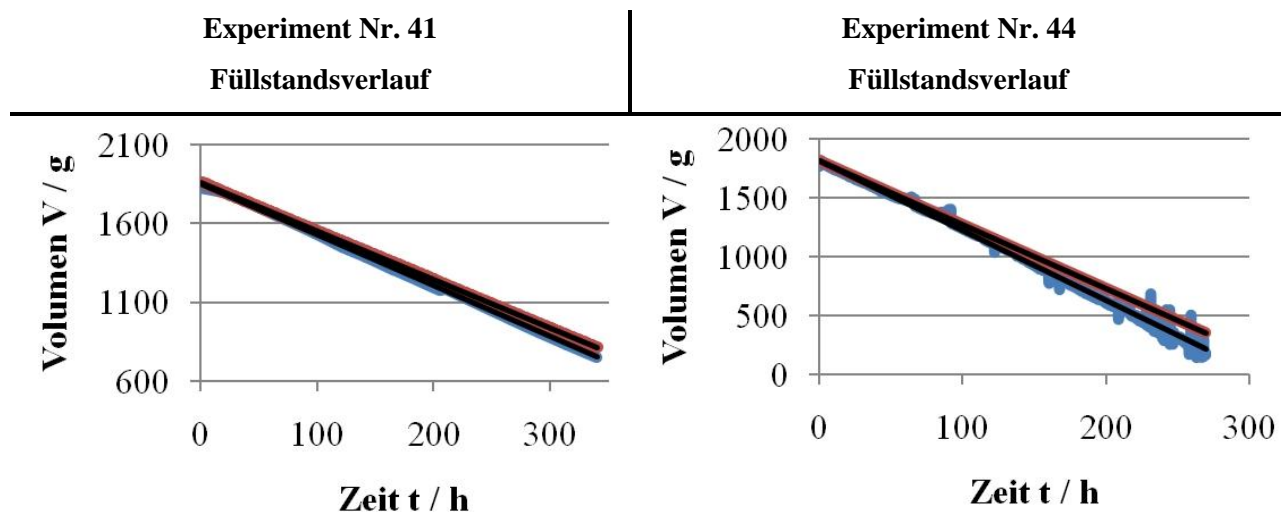


Abb. 92: Füllstandsverlauf der Experimente Nr. 41 und 44; Blau: mit Füllstandsensor gemessen; Rot: berechnet; Schwarz: Regressionsgeraden.

Tab. 30: Medianwerte der Temperaturen in Grad Celsius in den einzelnen Anlagenteilen während der Experimente 47 – 48.

	47	48
Temperatur		
Vorratsbehälter	6,9	7,4
$T_V / ^\circ\text{C}$		
Temperatur		
Elektrolysezelle	23,2	28
$T_Z / ^\circ\text{C}$		
Temperatur		
Kühlwendel	2,6	1,9
$T_K / ^\circ\text{C}$		

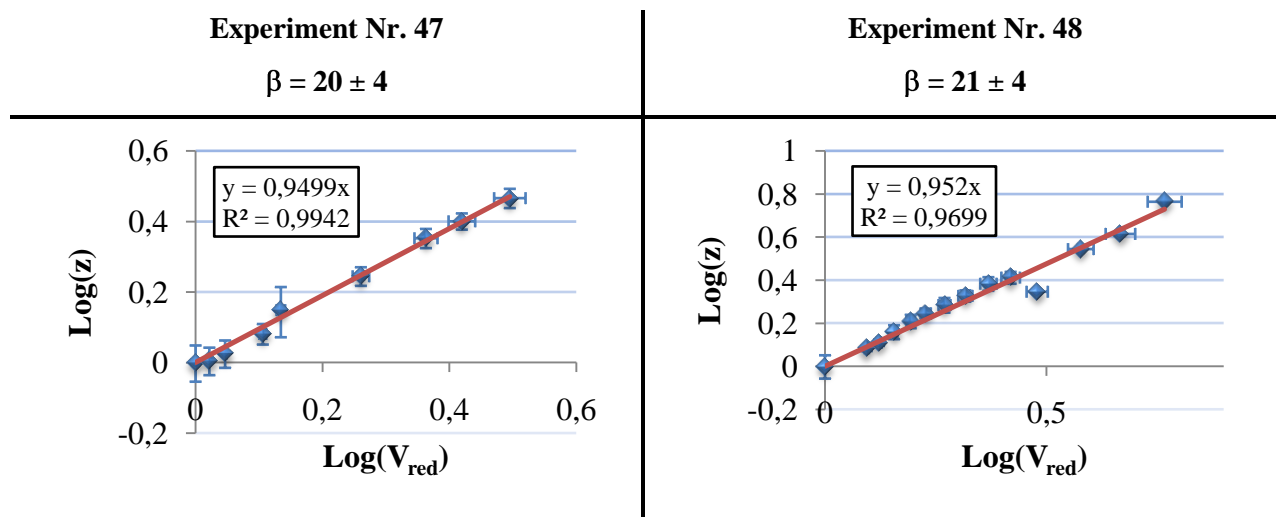


Abb. 93: Regressionsgeraden zur Bestimmung der Tritium-Separationsfaktoren der Experimente Nr. 47 und 48.

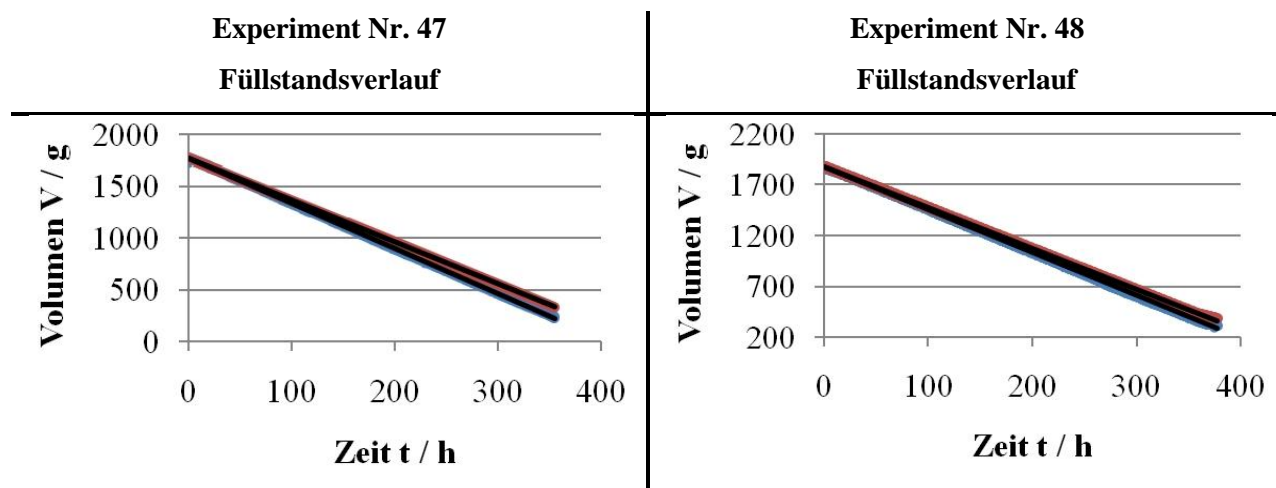


Abb. 94: Füllstandsverlauf der Experimente Nr. 47 und 48; Blau: mit Füllstandsensor gemessen; Rot: berechnet; Schwarz: Regressionsgeraden.

6.7. Randbedingungen und Ergebnisse der Experimente 49 - 52

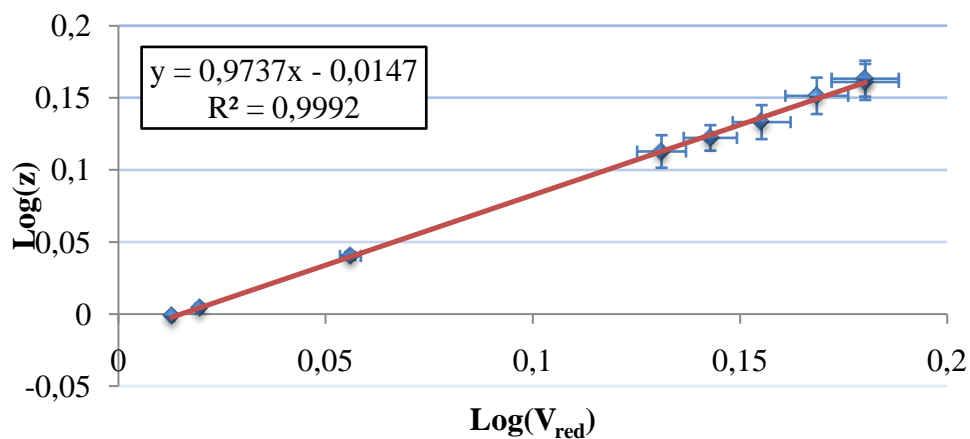
Tab. 31: Medianwerte der Temperaturen in Grad Celsius in den einzelnen Anlageteilen während der Experimente 49 – 52.

	49	50	51	52
Temperatur Vorratsbehälter $T_V / ^\circ\text{C}$	6	6	6	5,5
Temperatur Elektrolysezelle $T_Z / ^\circ\text{C}$	21,8	22,8	21,8	20
Temperatur Kühlwendel $T_K / ^\circ\text{C}$	1,6	1,6	1,4	2,4

6.8. Ergebnisse der Experimente 53 - 63

Tab. 32: Ergebnisse aus Experiment 53.

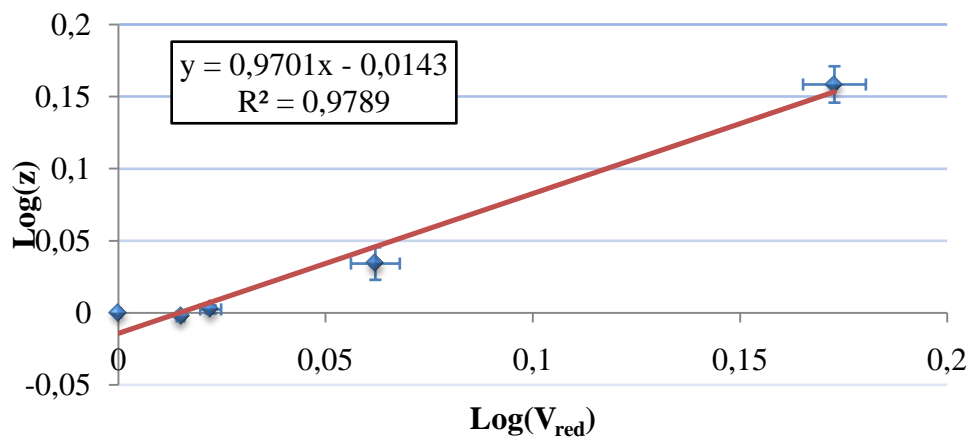
Experiment Nr.	53	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	6,04	Kathodenmaterial	Eisen



Dauer t / h	Temperatur T / K	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
25,57	4,5	0,381	0,049
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
37		24	
Aktivitätsverlust			
Gesamt $\Sigma A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$1,04 \cdot 10^7$	$3,09 \cdot 10^6$	$6,52 \cdot 10^6$	$8,23 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>
6	30	62	8

Tab. 33: Ergebnisse aus Experiment 54.

Experiment Nr.	54	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	6,042	Kathodenmaterial	Eisen



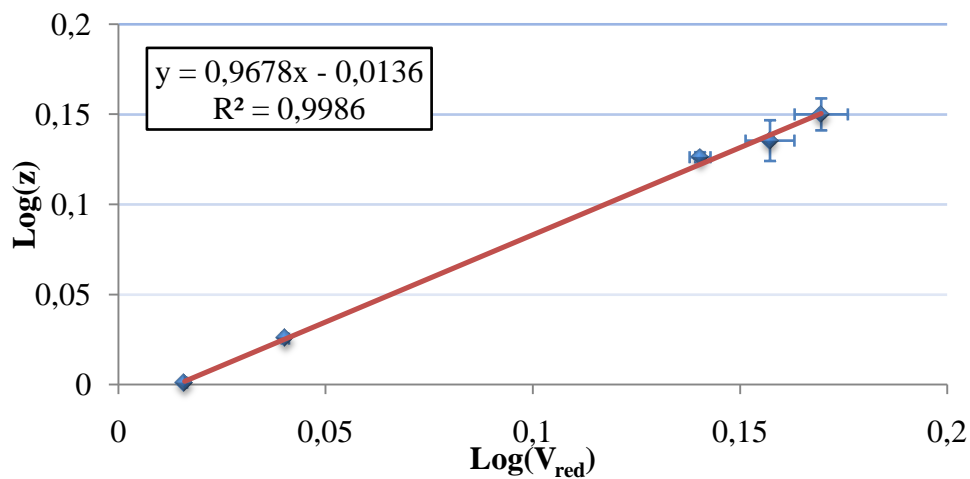
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
25,53	4,5	0,381	0,046
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
33		22	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$1,06 \cdot 10^7$	$3,23 \cdot 10^6$	$6,62 \cdot 10^6$	$7,93 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
7	31	62	7

Tab. 34: Ergebnisse aus Experiment 55.

Experiment Nr.	55	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	6,012	Kathodenmaterial	Eisen



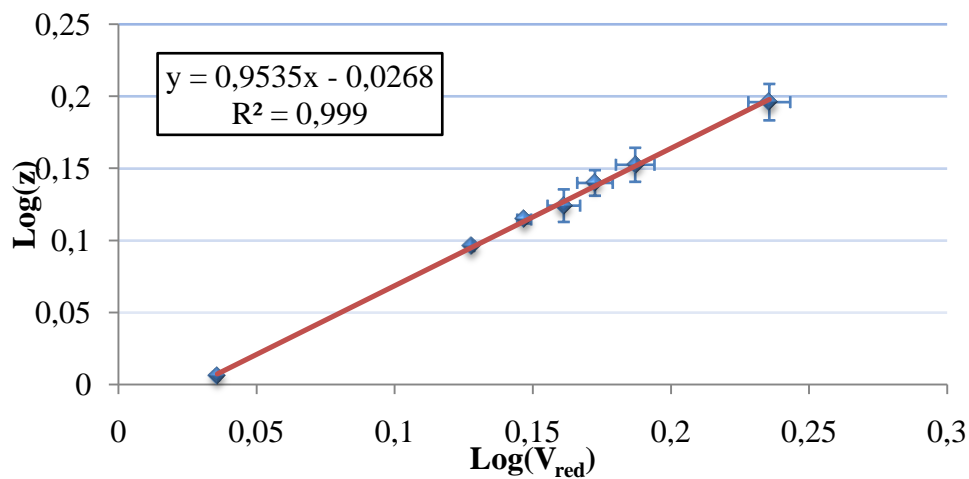
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$
23,45	5	0,379	0,052
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
30		20	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$1,41 \cdot 10^7$	$4,73 \cdot 10^6$	$8,27 \cdot 10^6$	$1,13 \cdot 10^6$
in %	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$
6	33	58	8

Tab. 35: Ergebnisse aus Experiment 56.

Experiment Nr.	56	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	6,04	Kathodenmaterial	Eisen



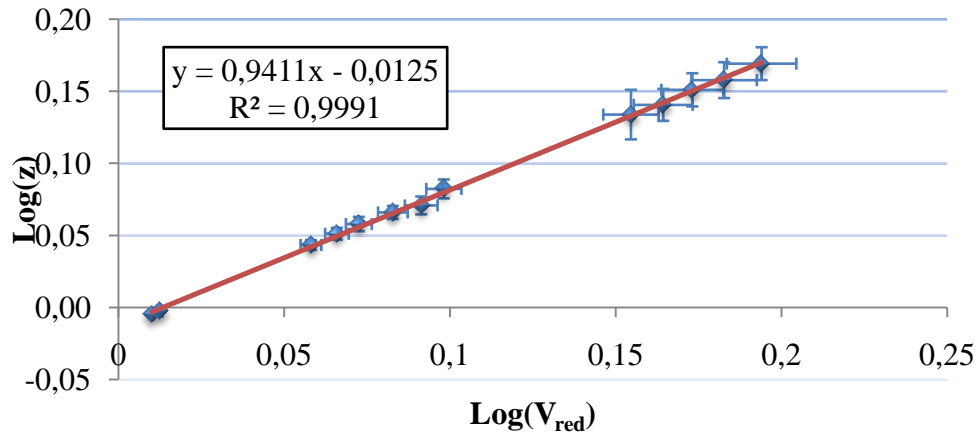
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
28,03	3,8	0,381	0,048
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
21		16	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$7,67 \cdot 10^6$	$2,82 \cdot 10^6$	$4,32 \cdot 10^6$	$5,32 \cdot 10^5$
in %	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$
9	37	56	7

Tab. 36: Ergebnisse aus Experiment 57.

Experiment Nr.	57	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	3,03	Kathodenmaterial	Eisen



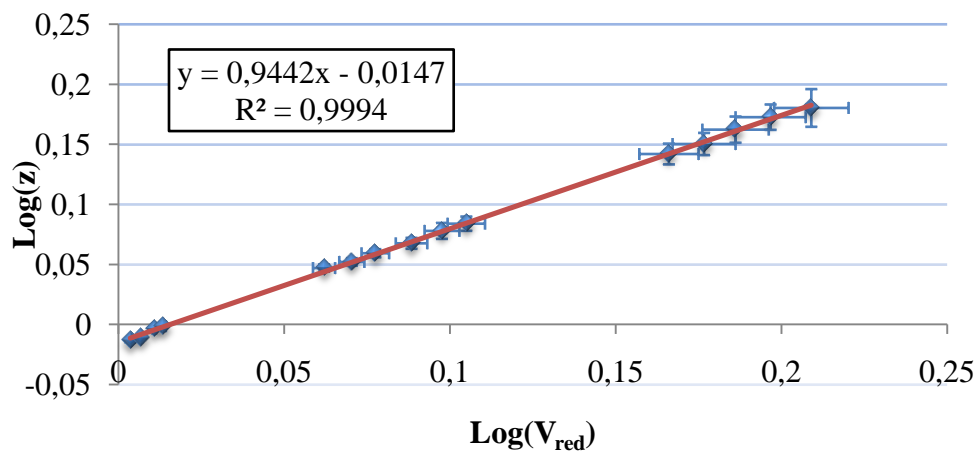
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
50,08	2,6	0,191	0,02
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
17		14	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$6,37 \cdot 10^6$	$2,59 \cdot 10^6$	$3,43 \cdot 10^6$	$3,49 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
8	40	54	6

Tab. 37: Ergebnisse aus Experiment 58.

Experiment Nr.	58	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	3,028	Kathodenmaterial	Eisen



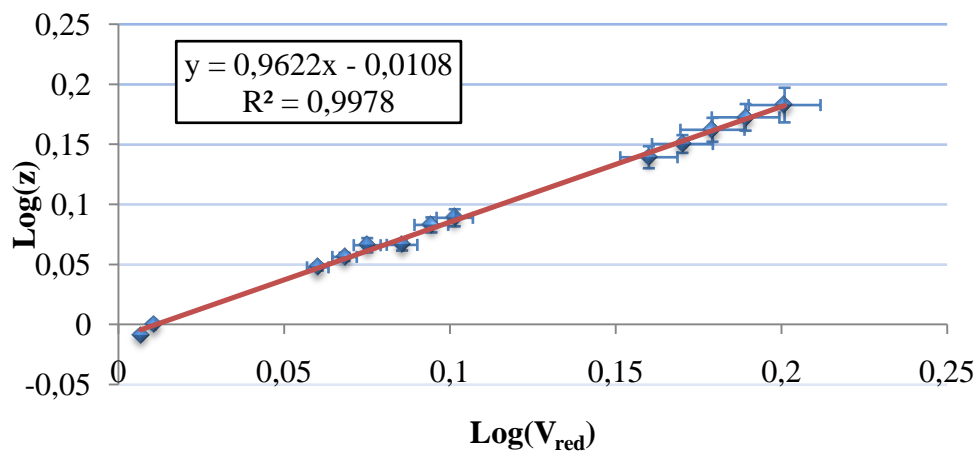
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
50,09	2,6	0,191	0,021
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
18		14	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$1,41 \cdot 10^7$	$4,73 \cdot 10^6$	$8,27 \cdot 10^6$	$1,13 \cdot 10^6$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
8	40	54	6

Tab. 38: Ergebnisse aus Experiment 59.

Experiment Nr.	59	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	3,032	Kathodenmaterial	Eisen



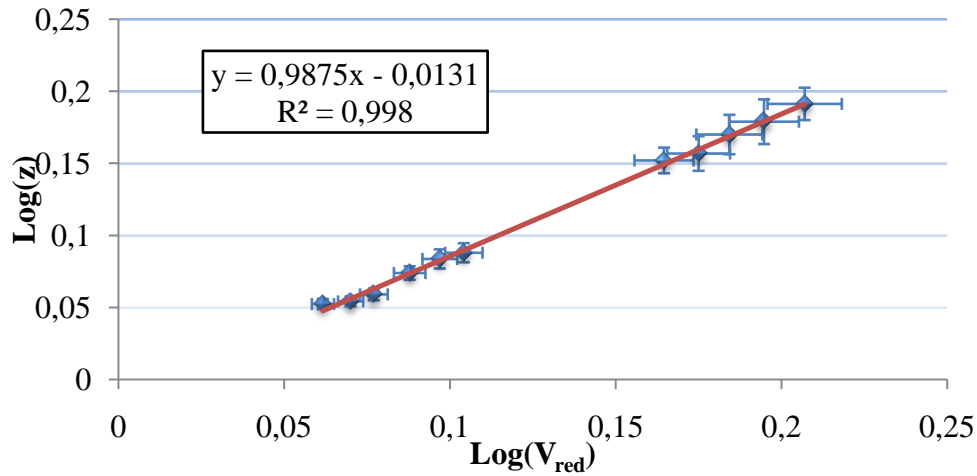
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
50,09	3,1	0,191	0,021
Separationsfaktor β _{raw}		Separationsfaktor β _{korrr}	
27		20	

Aktivitätsverlust

Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
5,72·10 ⁶	1,85·10 ⁶	3,51·10 ⁶	3,66·10 ⁵
in %	% von ΣA _{loss}	% von ΣA _{loss}	% von ΣA _{loss}
7	32	61	7

Tab. 39: Ergebnisse aus Experiment 60.

Experiment Nr.	60	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	3,03	Kathodenmaterial	Eisen



Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
50,05	3,6	0,191	0,021

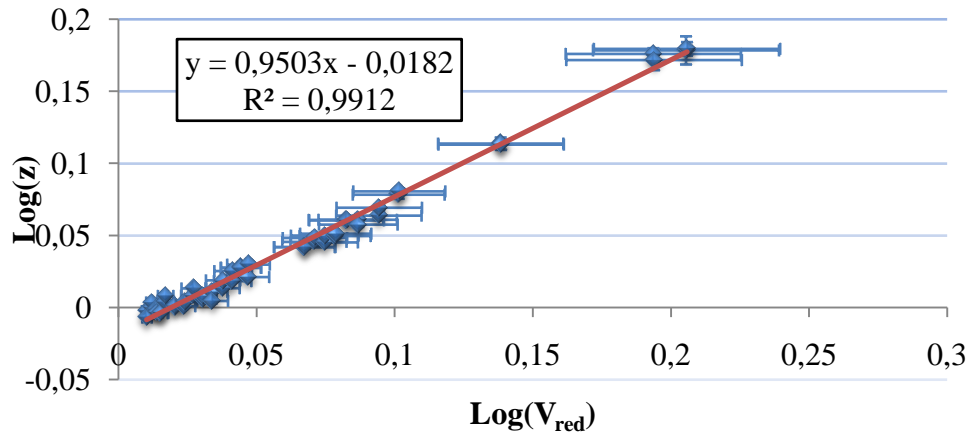
Separationsfaktor β_{raw}	Separationsfaktor β_{korrr}
48	37

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$5,26 \cdot 10^6$	$1,06 \cdot 10^6$	$3,74 \cdot 10^6$	$4,07 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
6	20	72	8

Tab. 40: Ergebnisse aus Experiment 61.

Experiment Nr.	61	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	3,002	Kathodenmaterial	Eisen



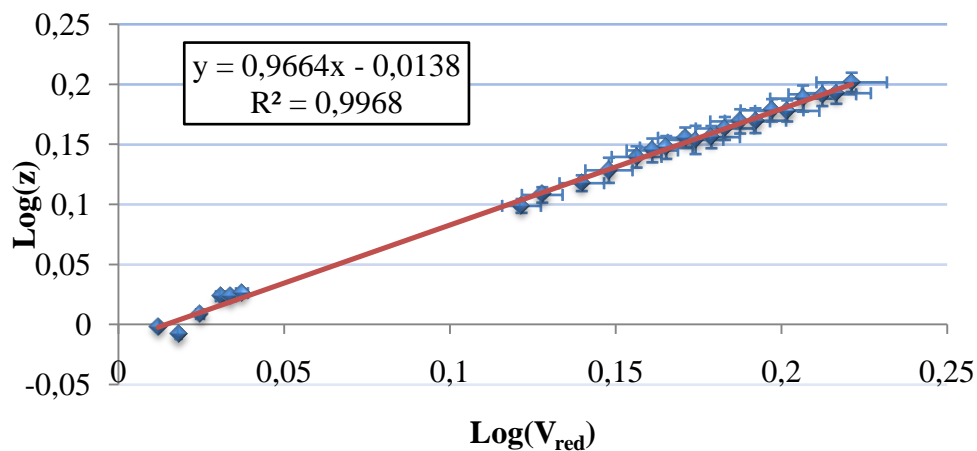
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$
50,13	2,1	0,198	0,022
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
20		16	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$2,05 \cdot 10^5$	$7,72 \cdot 10^4$	$1,15 \cdot 10^5$	$1,28 \cdot 10^4$
in %	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$
8	38	56	6

Tab. 41: Ergebnisse aus Experiment 62.

Experiment Nr.	62	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	6,008	Kathodenmaterial	Eisen



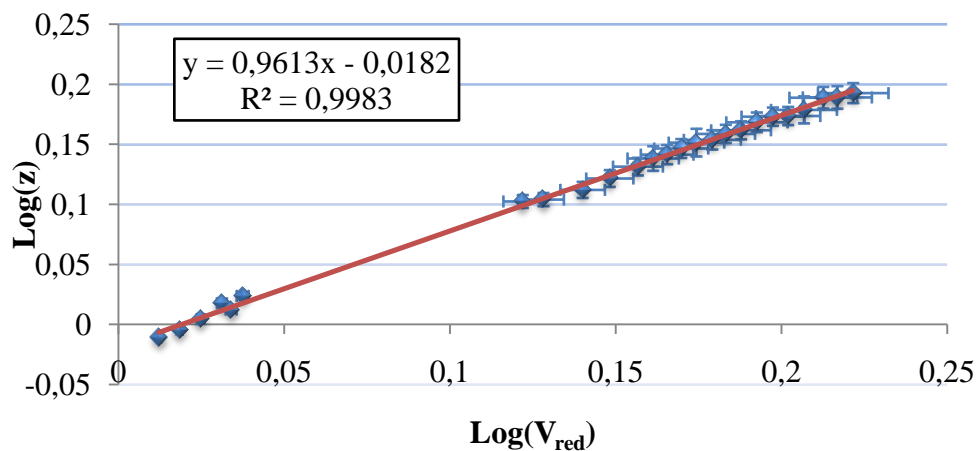
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
29,07	3,6	0,379	0,048
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
29		20	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$5,07 \cdot 10^6$	$1,61 \cdot 10^6$	$3,08 \cdot 10^6$	$3,82 \cdot 10^5$
in %	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$
8	32	61	7

Tab. 42: Ergebnisse aus Experiment 63.

Experiment Nr.	63	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	6,012	Kathodenmaterial	Eisen



Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$
29,1	3,8	0,379	0,056
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
26		18	

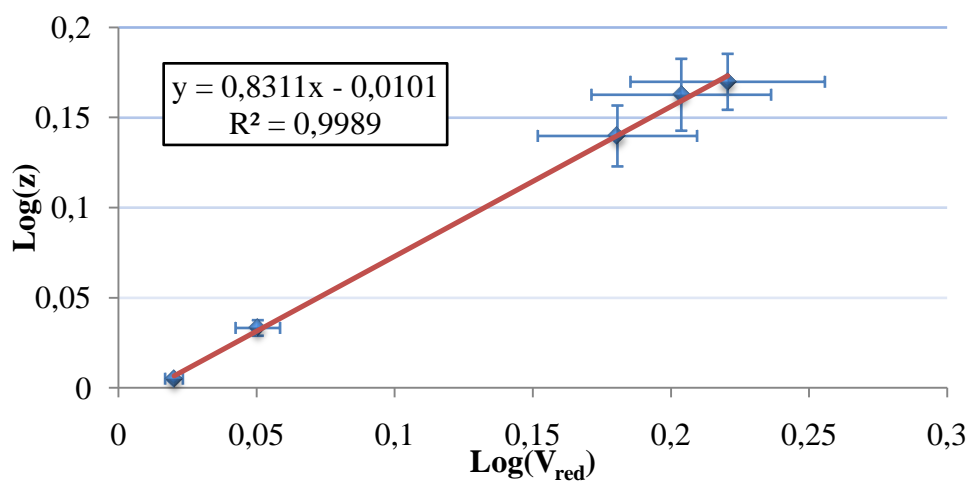
Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$5,35 \cdot 10^6$	$1,90 \cdot 10^6$	$3,00 \cdot 10^6$	$4,45 \cdot 10^5$
in %	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$
8	36	56	8

6.9. Ergebnisse der Experimente 64 – 74

Tab. 43: Ergebnisse aus Experiment 64.

Experiment Nr.	64	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	6,02	Kathodenmaterial	Eisen



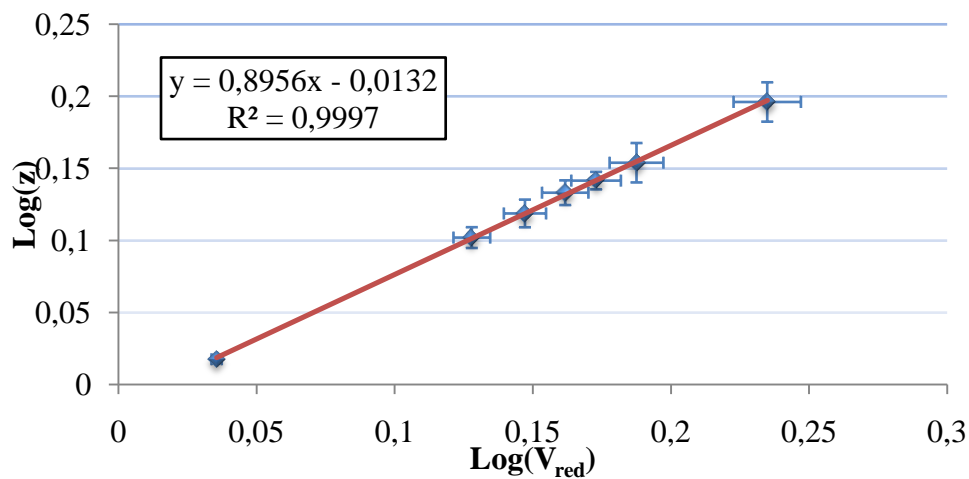
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
23,49	6	0,379	0,051
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
6		5	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$3,12 \cdot 10^7$	$2,00 \cdot 10^7$	$9,89 \cdot 10^6$	$1,33 \cdot 10^6$
in %	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$
14	64	32	4

Tab. 44: Ergebnisse aus Experiment 65.

Experiment Nr.	65	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	6,042	Kathodenmaterial	Eisen



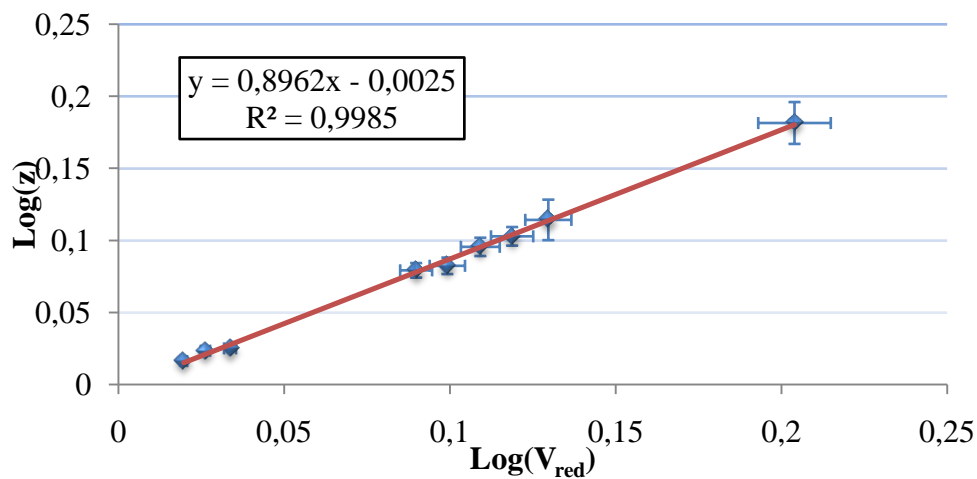
Dauer t / h	Temperatur T / K	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
27,84	3,1	0,381	0,046
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
10		8	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$9,75 \cdot 10^6$	$5,12 \cdot 10^6$	$4,14 \cdot 10^6$	$4,87 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
12	53	42	6

Tab. 45: Ergebnisse aus Experiment 66.

Experiment Nr.	66	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,02	Kathodenmaterial	Eisen



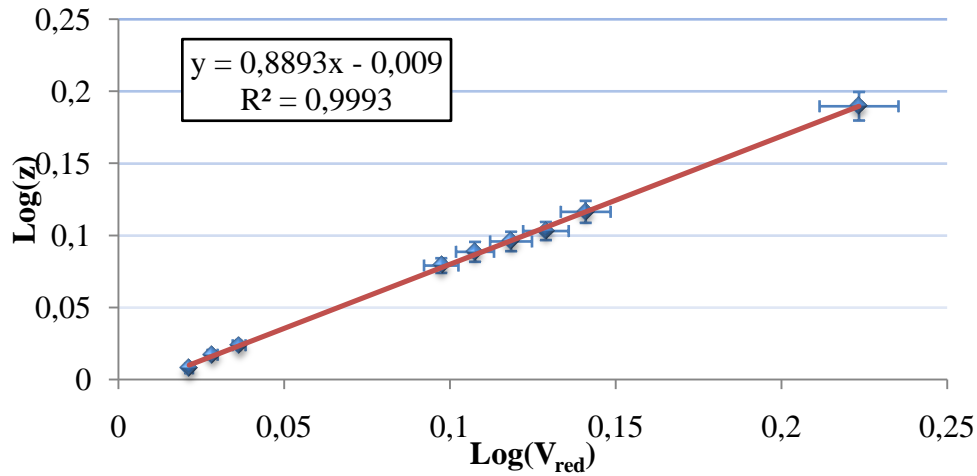
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
42,64	2,8	0,19	0,02
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
10		9	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$7,90 \cdot 10^6$	$4,14 \cdot 10^6$	$3,42 \cdot 10^6$	$3,41 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
10	52	43	5

Tab. 46: Ergebnisse aus Experiment 67.

Experiment Nr.	67	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,014	Kathodenmaterial	Eisen



Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
42,72	3,6	0,19	0,022

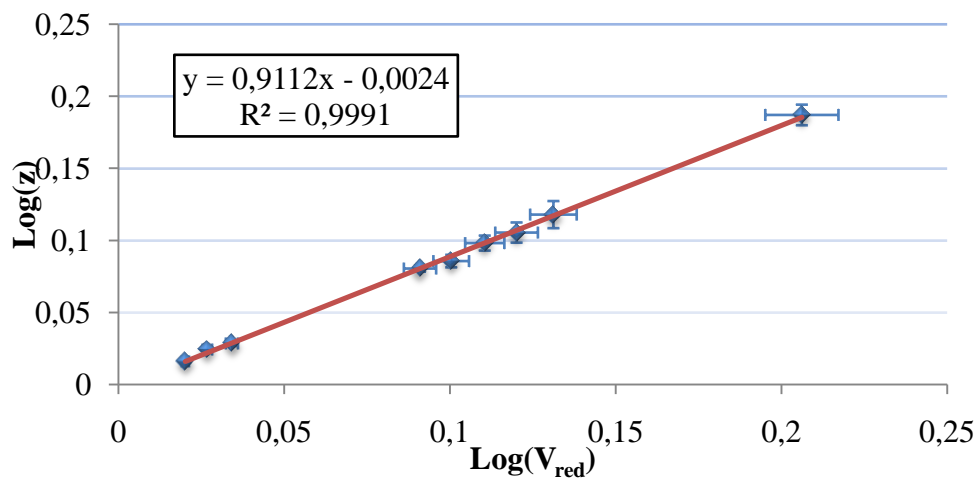
Separationsfaktor β_{raw}	Separationsfaktor β_{korrr}
9	8

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$9,28 \cdot 10^6$	$4,99 \cdot 10^6$	$3,87 \cdot 10^6$	$4,25 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
12	54	42	4

Tab. 47: Ergebnisse aus Experiment 68.

Experiment Nr.	68	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,014	Kathodenmaterial	Eisen



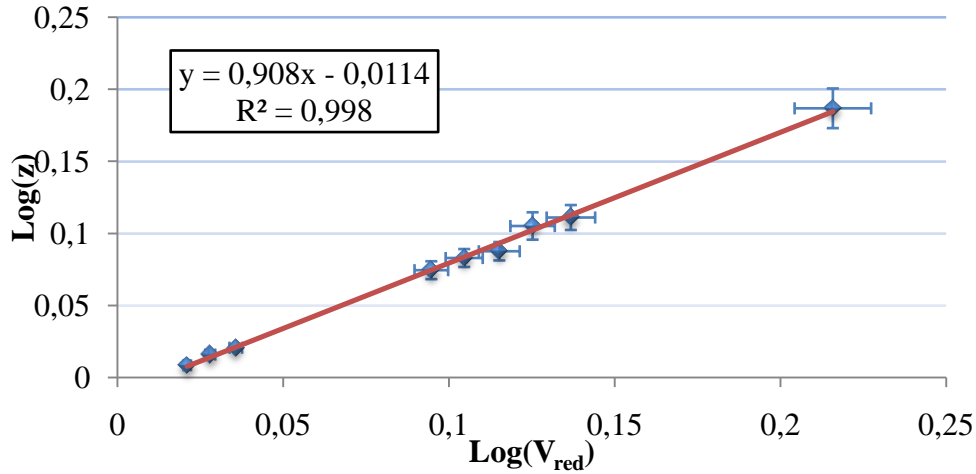
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
42,75	3,3	0,19	0,02
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
11		10	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$7,57 \cdot 10^6$	$3,70 \cdot 10^6$	$3,52 \cdot 10^6$	$3,55 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
10	49	46	5

Tab. 48: Ergebnisse aus Experiment 69.

Experiment Nr.	69	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,018	Kathodenmaterial	Eisen



Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
42,8	3,8	0,19	0,021

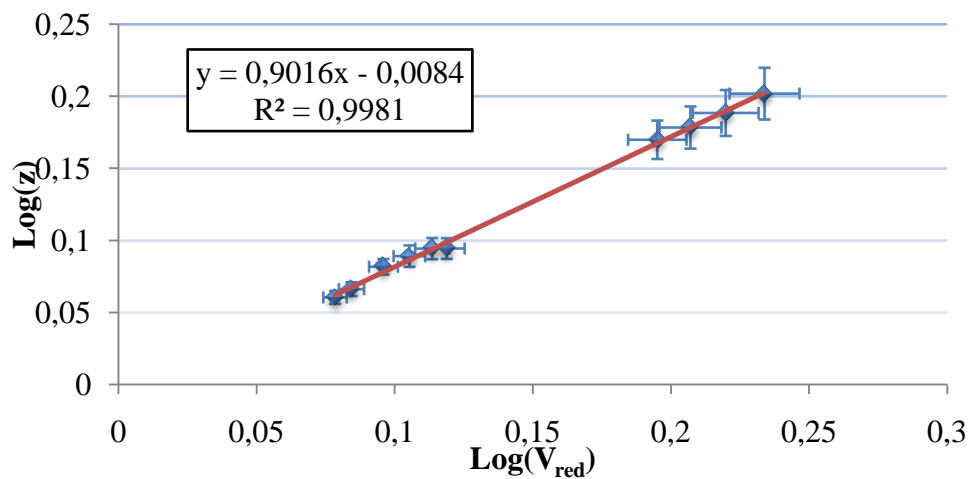
Separationsfaktor β_{raw}	Separationsfaktor β_{korr}
11	9

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$8,13 \cdot 10^6$	$4,05 \cdot 10^6$	$3,68 \cdot 10^6$	$4,02 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
10	50	45	5

Tab. 49: Ergebnisse aus Experiment 70.

Experiment Nr.	70	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,012	Kathodenmaterial	Eisen



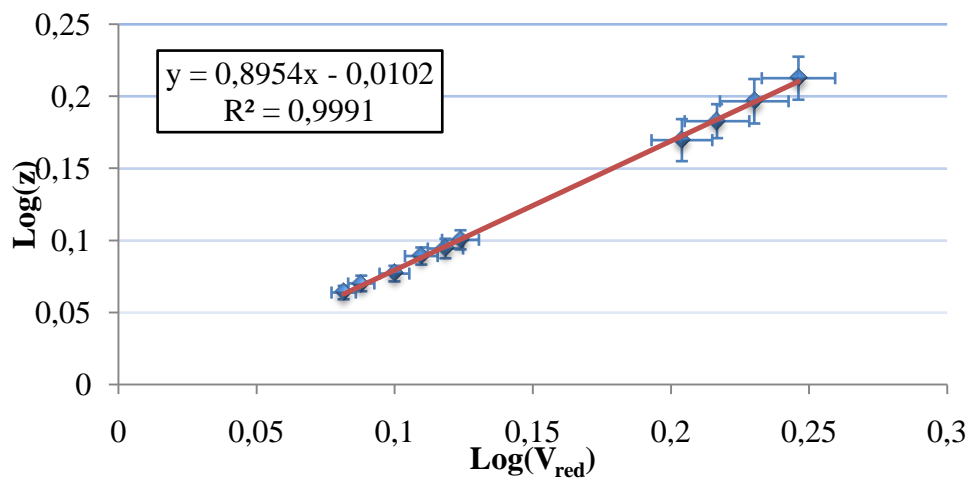
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$
51,05	30,1	0,19	0,054
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
10		8	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$9,23 \cdot 10^6$	$5,47 \cdot 10^6$	$2,77 \cdot 10^6$	$9,87 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
12	59	30	11

Tab. 50: Ergebnisse aus Experiment 71.

Experiment Nr.	71	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,008	Kathodenmaterial	Eisen



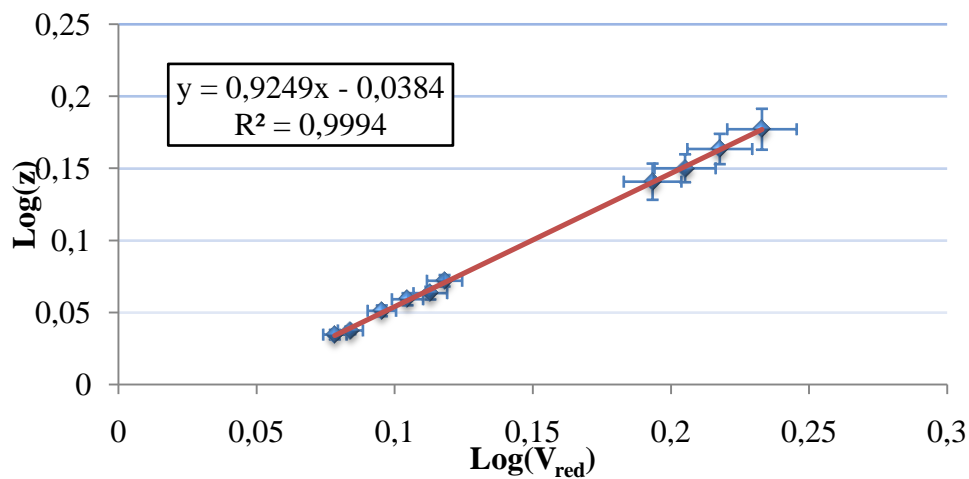
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
51,03	29,1	0,19	0,051
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
10		7	

Aktivitätsverlust

Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
9,93·10 ⁶	5,88·10 ⁶	3,05·10 ⁶	9,96·10 ⁵
<i>in %</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>
13	59	31	10

Tab. 51: Ergebnisse aus Experiment 72.

Experiment Nr.	72	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,006	Kathodenmaterial	Eisen



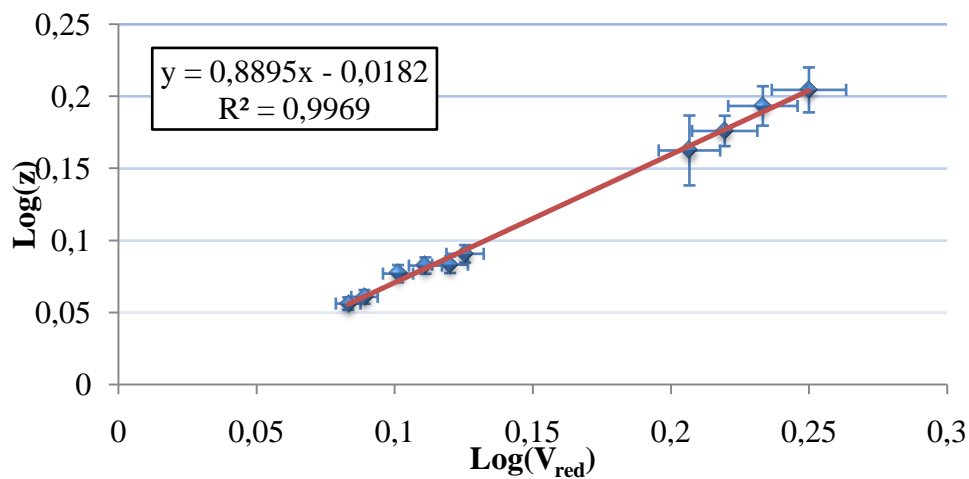
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
51,03	29,1	0,189	0,051
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
13		9	

Aktivitätsverlust

Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
8,80·10 ⁶	4,74·10 ⁶	3,06·10 ⁶	1,00·10 ⁶
<i>in %</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>
10	54	35	11

Tab. 52: Ergebnisse aus Experiment 73.

Experiment Nr.	73	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,012	Kathodenmaterial	Eisen



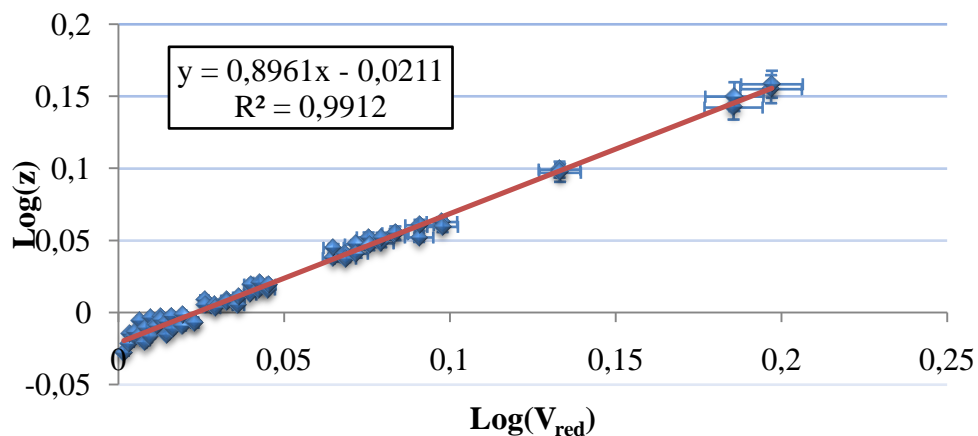
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
51,03	28,9	0,19	0,047
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
9		7	

Aktivitätsverlust

Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
1,01·10 ⁷	6,01·10 ⁶	3,18·10 ⁶	9,43·10 ⁵
<i>in %</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>
13	59	32	9

Tab. 53: Ergebnisse aus Experiment 74.

Experiment Nr.	74	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,014	Kathodenmaterial	Eisen



Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
50,01	2,1	0,19	0,019
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
10		9	

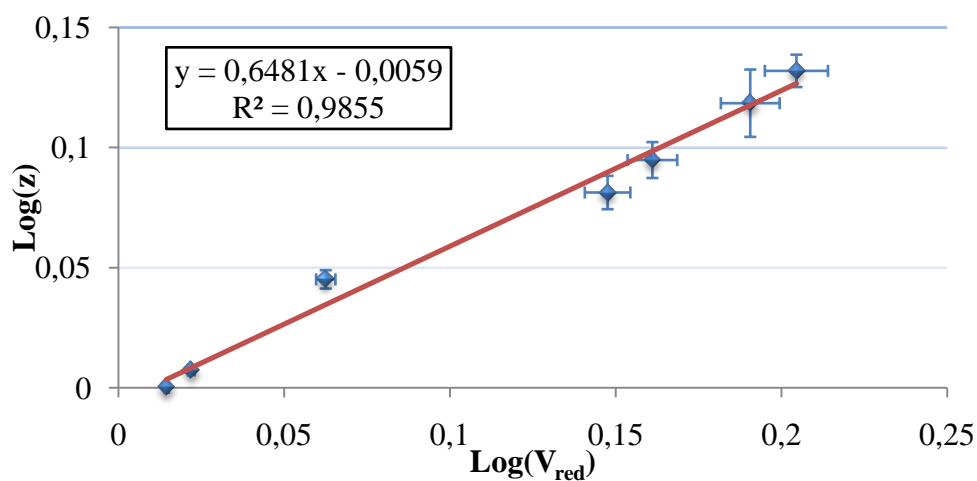
Aktivitätsverlust

Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
2,53·10 ⁵	1,32·10 ⁵	1,10·10 ⁵	1,04·10 ⁴
<i>in %</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>
10	52	44	4

6.10. Ergebnisse der Experimente 75 - 80

Tab. 54: Ergebnisse aus Experiment 75.

Experiment Nr.	75	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	6,054	Kathodenmaterial	Edelstahl



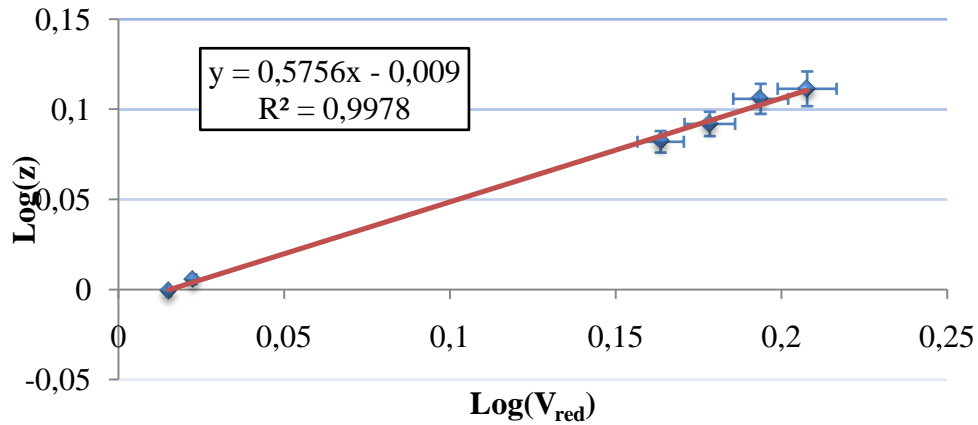
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
25,59	4,8	0,381	0,048
Separationsfaktor β _{raw}		Separationsfaktor β _{korr}	
3		3	

Aktivitätsverlust

Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
3,53·10 ⁷	2,77·10 ⁷	6,83·10 ⁶	8,40·10 ⁵
in %	% von ΣA _{loss}	% von ΣA _{loss}	% von ΣA _{loss}
20	78	19	3

Tab. 55: Ergebnisse aus Experiment 76.

Experiment Nr.	76	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	6,066	Kathodenmaterial	Edelstahl



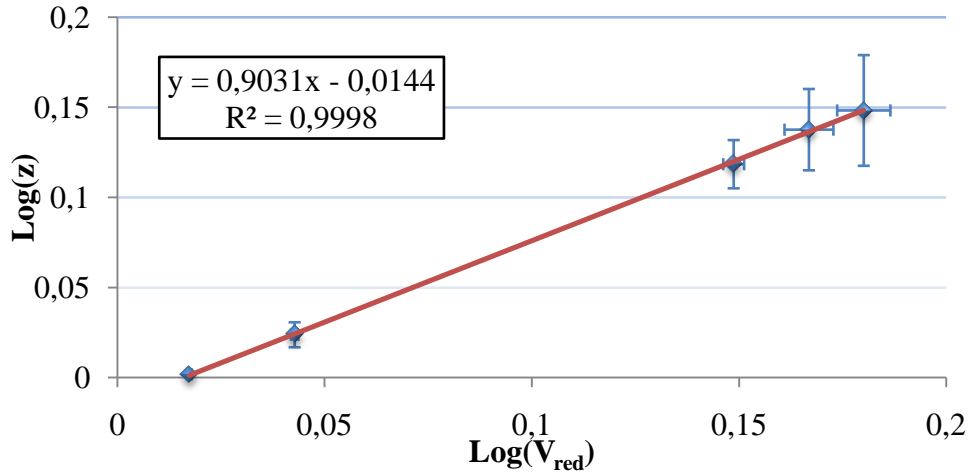
Dauer t / h	Temperatur T / K	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
25,65	6	0,382	0,056
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
2		2	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$3,65 \cdot 10^7$	$2,997 \cdot 10^7$	$5,92 \cdot 10^6$	$8,70 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
23	81	16	3

Tab. 56: Ergebnisse aus Experiment 77.

Experiment Nr.	77	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	6,017	Kathodenmaterial	Edelstahl



Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
23,54	6	0,379	0,052

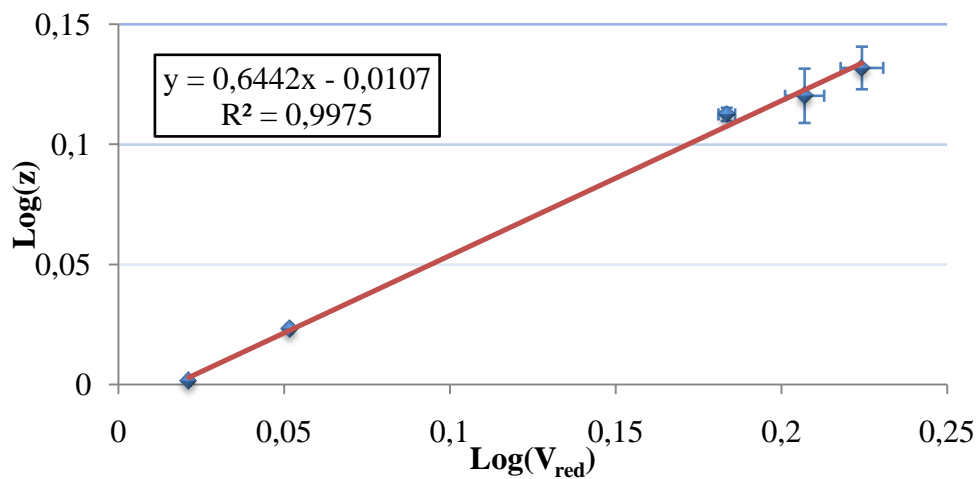
Separationsfaktor β_{raw}	Separationsfaktor β_{korrr}
10	9

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$2,07 \cdot 10^7$	$1,10 \cdot 10^7$	$8,49 \cdot 10^6$	$1,18 \cdot 10^6$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
9	53	41	6

Tab. 57: Ergebnisse aus Experiment 78.

Experiment Nr.	78	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	6,004	Kathodenmaterial	Edelstahl



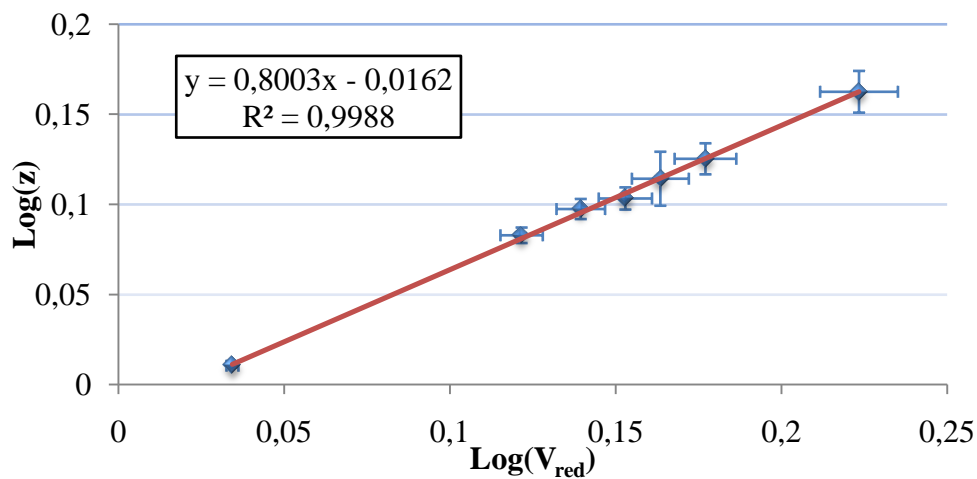
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
23,59	6,7	0,3778	0,054
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
3		3	

Aktivitätsverlust

Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
4,27·10 ⁷	3,35·10 ⁷	8,02·10 ⁶	1,14·10 ⁶
<i>in %</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>
22	78	19	3

Tab. 58: Ergebnisse aus Experiment 79.

Experiment Nr.	79	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	6,048	Kathodenmaterial	Edelstahl



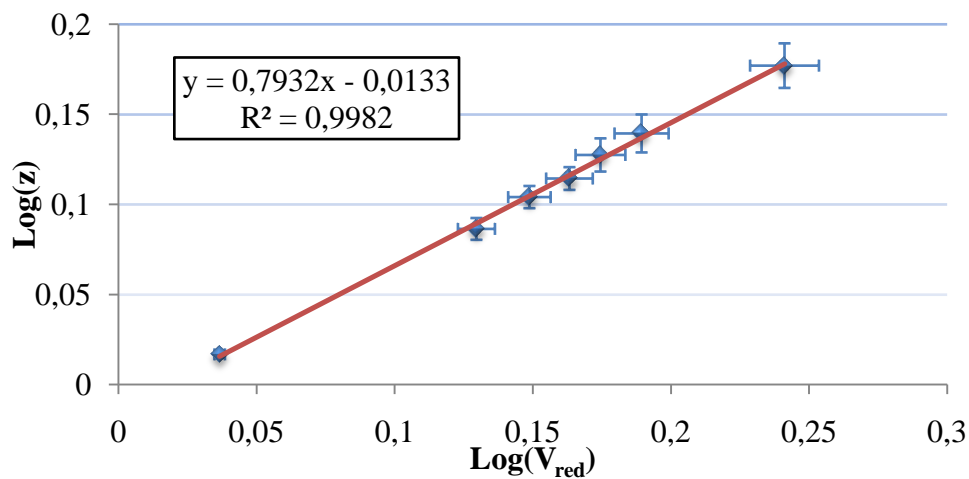
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$
28,2	3,8	0,381	0,046
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
5		5	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$1,25 \cdot 10^7$	$8,37 \cdot 10^6$	$3,68 \cdot 10^6$	$4,34 \cdot 10^5$
in %	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$
16	67	30	3

Tab. 59: Ergebnisse aus Experiment 80.

Experiment Nr.	80	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	6,044	Kathodenmaterial	Edelstahl



Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
28,35	4,5	0,381	0,05
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
5		5	

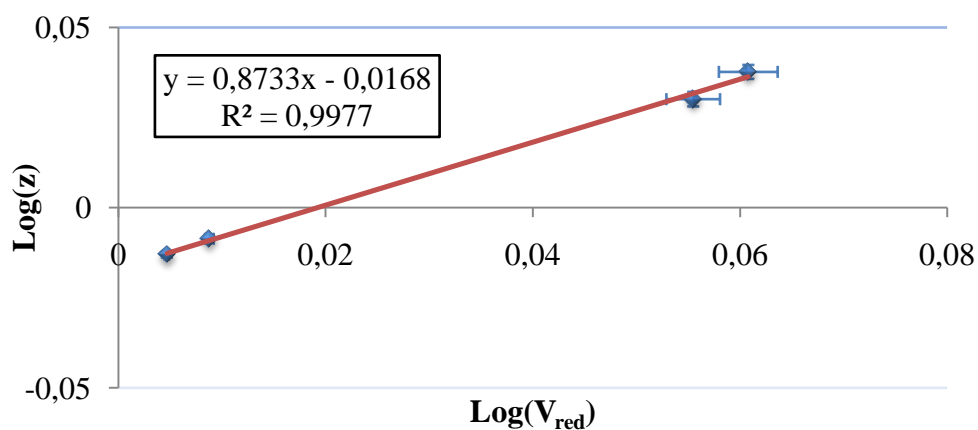
Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$1,38 \cdot 10^7$	$9,32 \cdot 10^6$	$3,92 \cdot 10^6$	$5,16 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
17	68	28	4

6.11. Ergebnisse der Experimente 81 – 86

Tab. 60: Ergebnisse aus Experiment 81.

Experiment Nr.	81	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,004	Kathodenmaterial	Titan



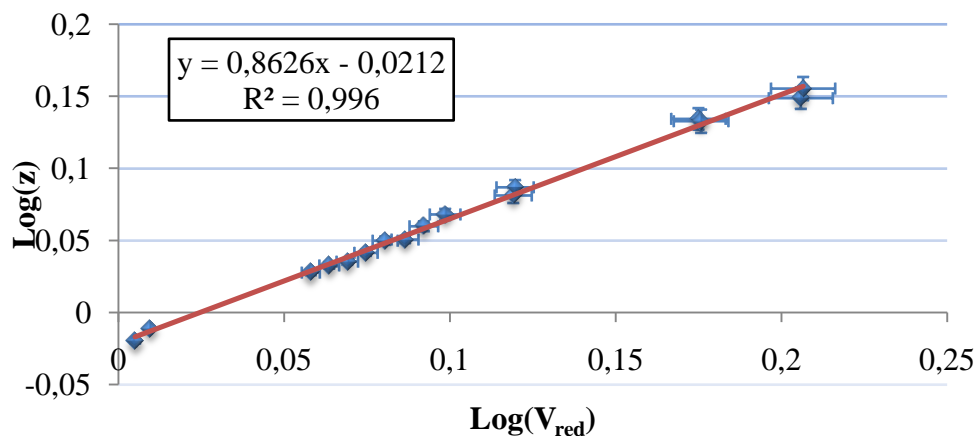
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$
19,27	2,4	0,189	0,014
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
8		7	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$1,69 \cdot 10^6$	$9,99 \cdot 10^5$	$6,47 \cdot 10^5$	$4,47 \cdot 10^4$
in %	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$
3	59	38	3

Tab. 61: Ergebnisse aus Experiment 82.

Experiment Nr.	82	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,008	Kathodenmaterial	Titan



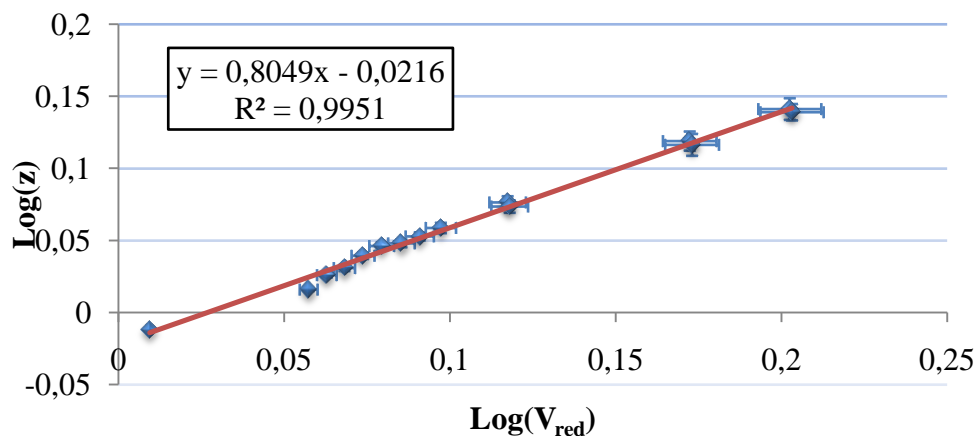
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
51,64	3,3	0,19	0,024
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
7		6	

Aktivitätsverlust

Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
6,00·10 ⁶	3,61·10 ⁶	2,12·10 ⁶	2,65·10 ⁵
<i>in %</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>
12	60	35	5

Tab. 62: Ergebnisse aus Experiment 83.

Experiment Nr.	83	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,008	Kathodenmaterial	Titan



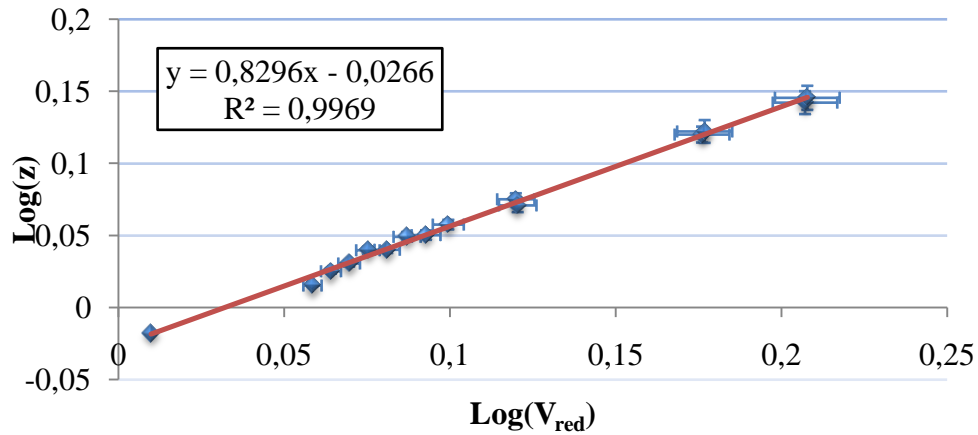
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$
51,63	2,8	0,19	0,016
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
5		5	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$6,98 \cdot 10^6$	$4,54 \cdot 10^6$	$2,27 \cdot 10^6$	$1,77 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
14	65	32	5

Tab. 63: Ergebnisse aus Experiment 84.

Experiment Nr.	84	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,01	Kathodenmaterial	Titan



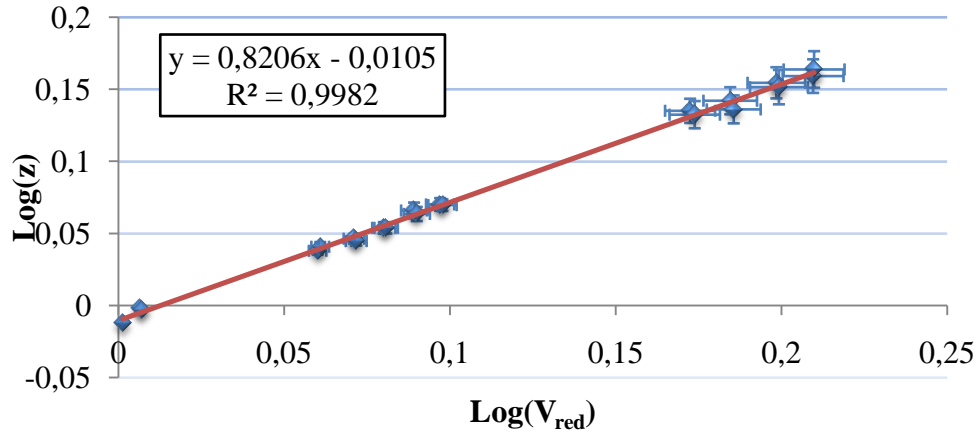
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g} \cdot \text{h}^{-1}$
51,63	4,3	0,19	0,022
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
6		6	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$6,71 \cdot 10^6$	$4,26 \cdot 10^6$	$2,19 \cdot 10^6$	$2,49 \cdot 10^5$
in %	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$	% von $\sum A_{\text{loss}}$
13	63	33	4

Tab. 64: Ergebnisse aus Experiment 85.

Experiment Nr.	85	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,004	Kathodenmaterial	Titan



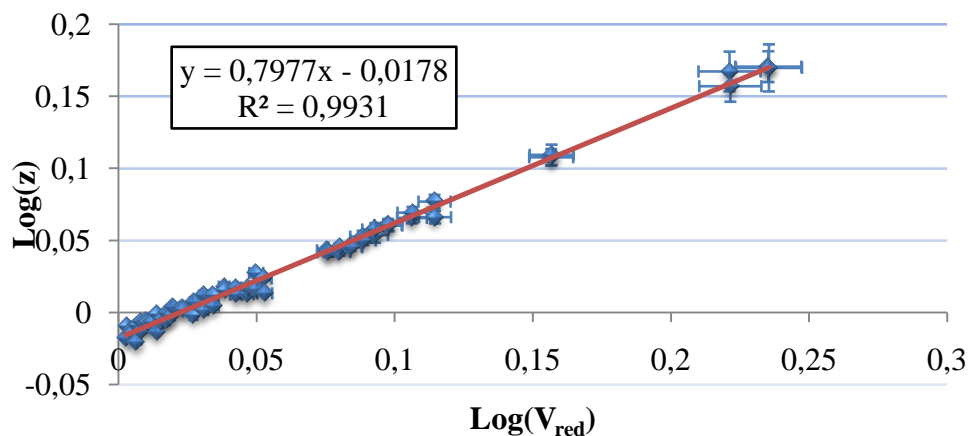
Dauer t / h	Temperatur T / K	Verlustrate $V_{\text{loss}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	Verdunstungsrate $V_{\text{vap}} / \text{g}\cdot\text{h}^{-1}$
49,15	3,1	0,189	0,019
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
6		5	

Aktivitätsverlust

Gesamt $\sum A_{\text{loss}} / \text{dpm}$	Gasphase $A_{\text{loss}}^{\text{gas}} / \text{dpm}$	Austrag $A_{\text{loss}}^{\text{flow}} / \text{dpm}$	Verdunstung $A_{\text{loss}}^{\text{vap}} / \text{dpm}$
$6,74 \cdot 10^6$	$4,33 \cdot 10^6$	$2,20 \cdot 10^6$	$2,13 \cdot 10^5$
<i>in %</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>	<i>% von $\sum A_{\text{loss}}$</i>
14	64	33	3

Tab. 65: Ergebnisse aus Experiment 86.

Experiment Nr.	86	Anodenmaterial	Edelstahl
Stromstärke I / A	3,008	Kathodenmaterial	Titan



Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
50,3	3,6	0,19	0,019
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
5		5	

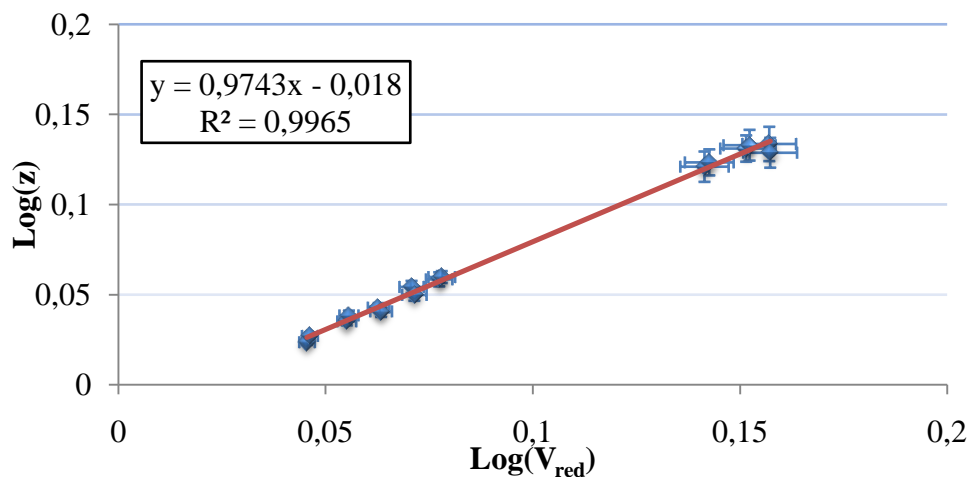
Aktivitätsverlust

Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
3,90·10 ⁵	2,59·10 ⁵	1,19·10 ⁵	1,17·10 ⁴
<i>in %</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>
17	66	31	3

6.12. Ergebnisse der Experimente 87 und 88

Tab. 66: Ergebnisse aus Experiment 87.

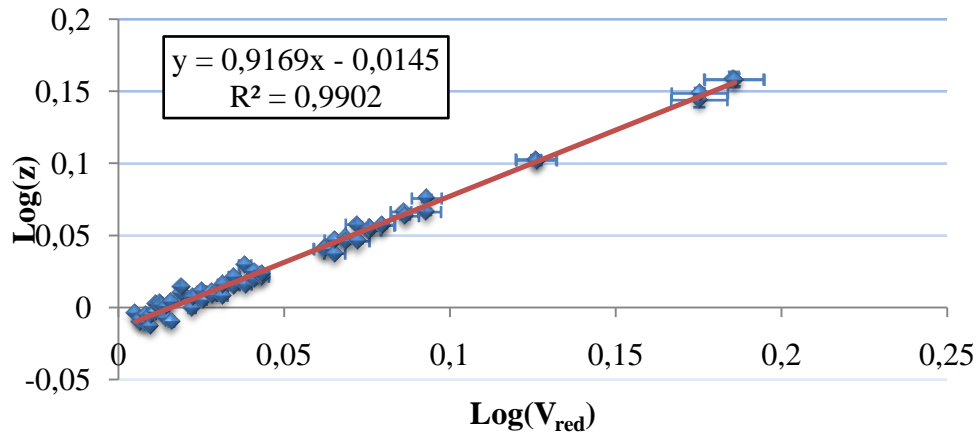
Experiment Nr.	87	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	3,002	Kathodenmaterial	Titan



Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
42,32	2,4	0,189	0,017
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korr}	
39		28	
Aktivitätsverlust			
Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
2,57·10 ⁶	6,71·10 ⁵	1,75·10 ⁶	1,46·10 ⁵
<i>in %</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>
5	26	68	6

Tab. 67: Ergebnisse aus Experiment 88.

Experiment Nr.	88	Anodenmaterial	Eisen
Stromstärke I / A	3,006	Kathodenmaterial	Titan



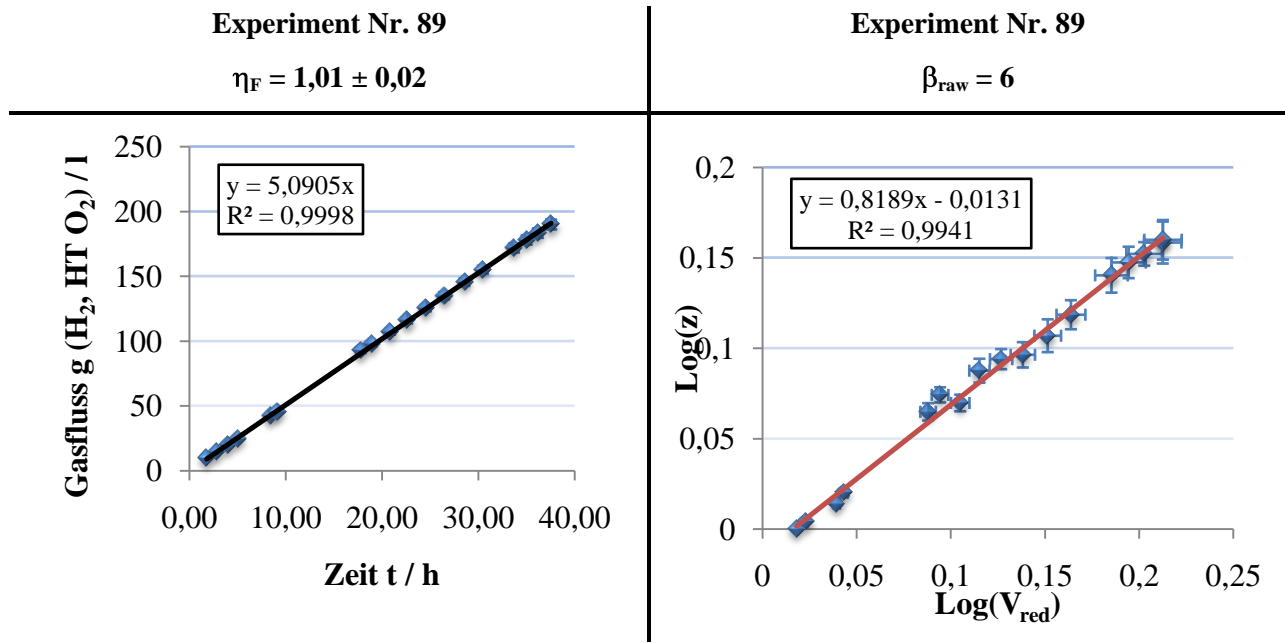
Dauer t / h	Temperatur T / °C	Verlustrate V _{loss} / g·h ⁻¹	Verdunstungsrate V _{vap} / g·h ⁻¹
50,21	2,6	0,189	0,016
Separationsfaktor β_{raw}		Separationsfaktor β_{korrr}	
12		11	

Aktivitätsverlust

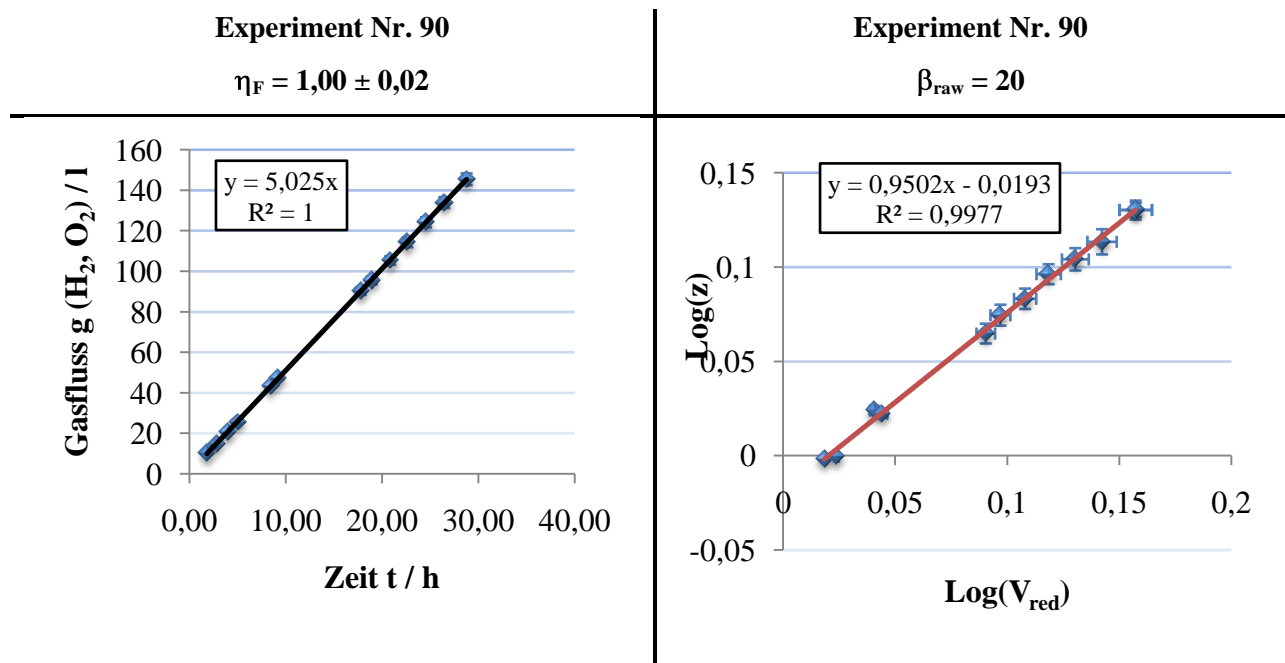
Gesamt ΣA _{loss} / dpm	Gasphase A _{loss} ^{gas} / dpm	Austrag A _{loss} ^{flow} / dpm	Verdunstung A _{loss} ^{vap} / dpm
2,20·10 ⁵	1,03·10 ⁵	1,08·10 ⁵	8,56·10 ³
<i>in %</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>	<i>% von ΣA_{loss}</i>
8	47	49	4

6.13. Ergebnisse der Experimente 89 und 96

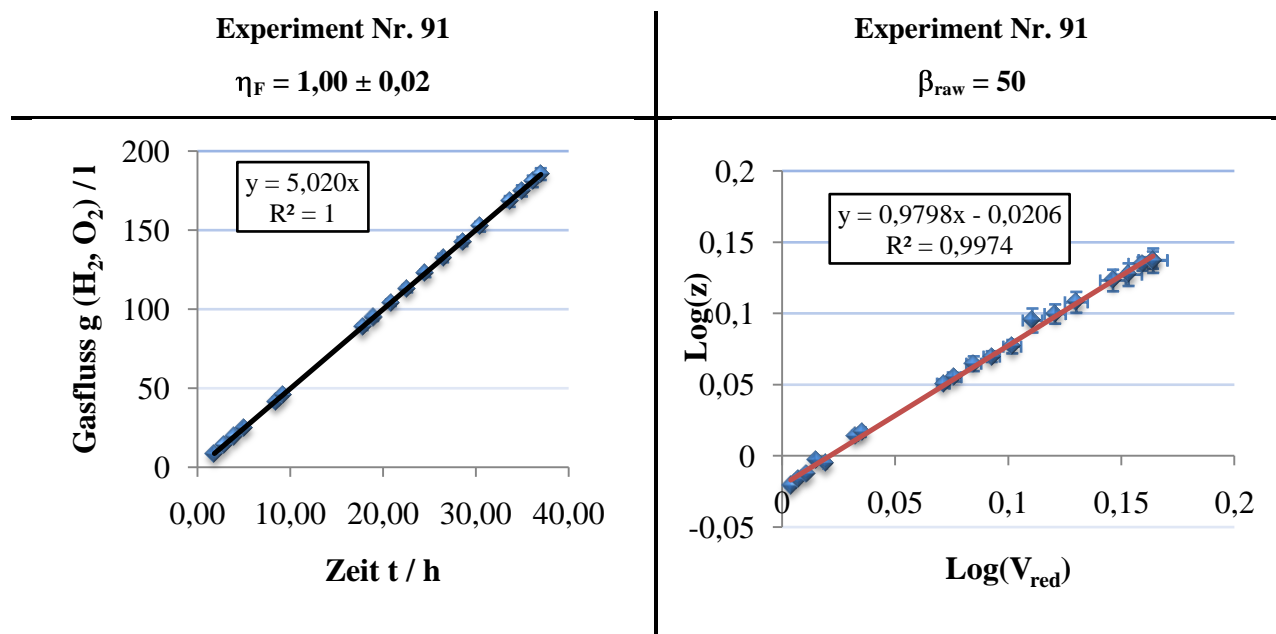
Tab. 68: Graphische Darstellung zur Ermittlung des Faraday-Wirkungsgrades und des Tritium-Separationsfaktors aus den Messungen von Experiment 89.



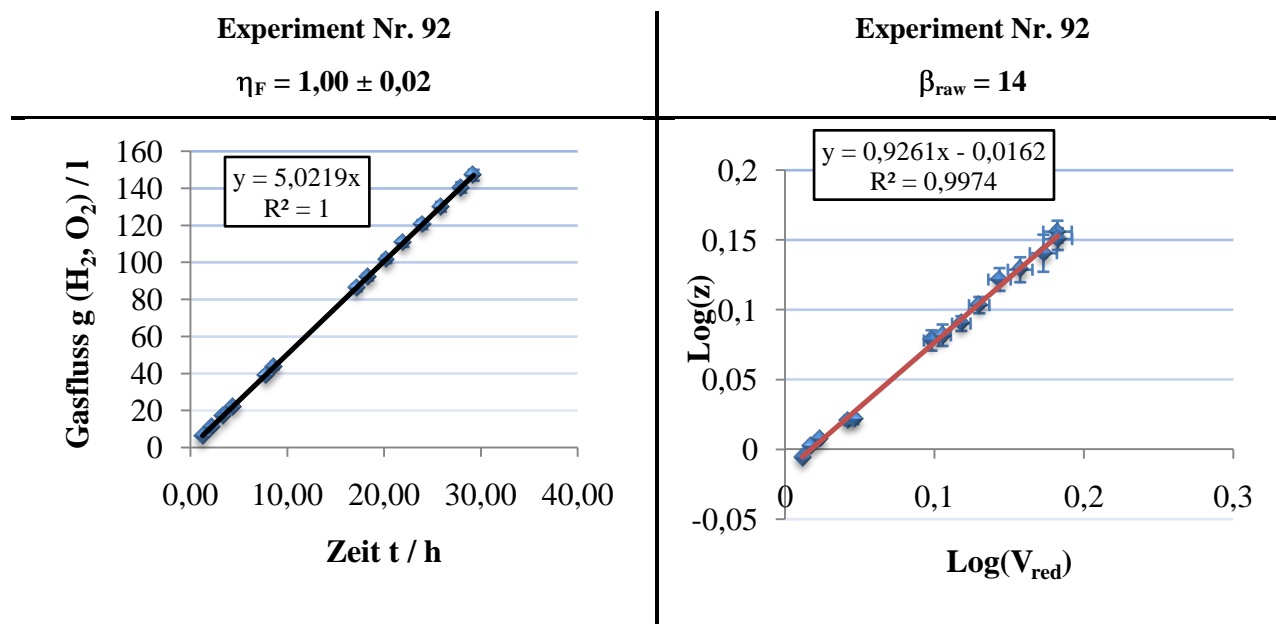
Tab. 69: Graphische Darstellung zur Ermittlung des Faraday-Wirkungsgrades und des Tritium-Separationsfaktors aus den Messungen von Experiment 90.



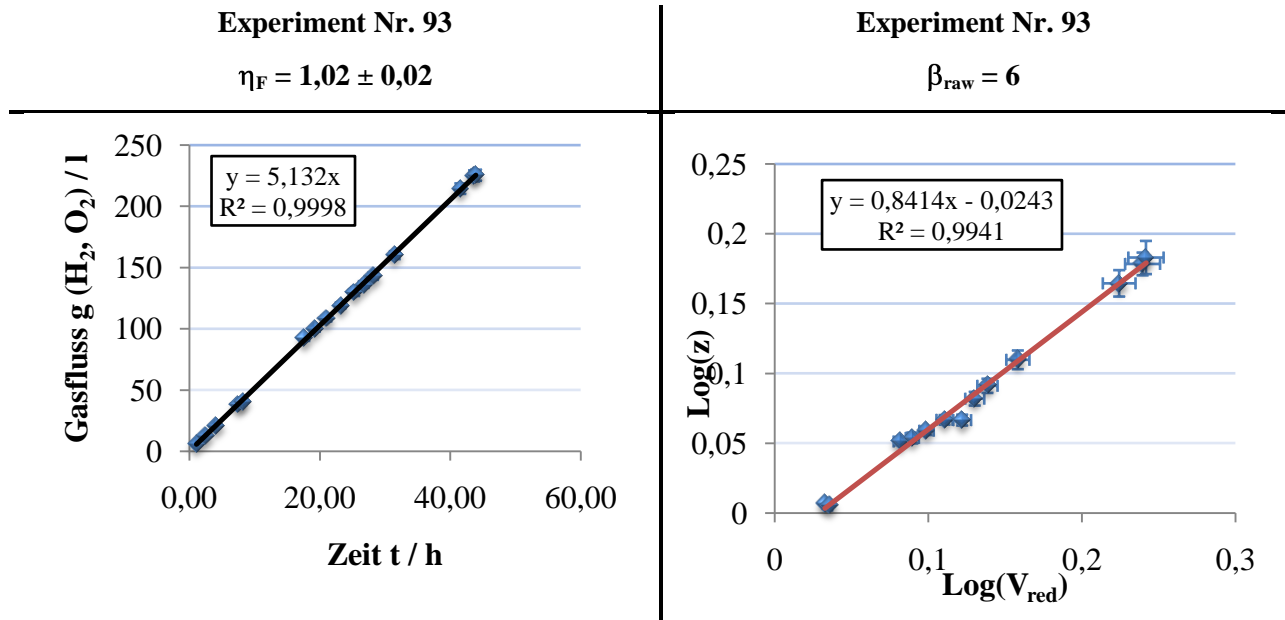
Tab. 70: Graphische Darstellung zur Ermittlung des Faraday-Wirkungsgrades und des Tritium-Separationsfaktors aus den Messungen von Experiment 91.



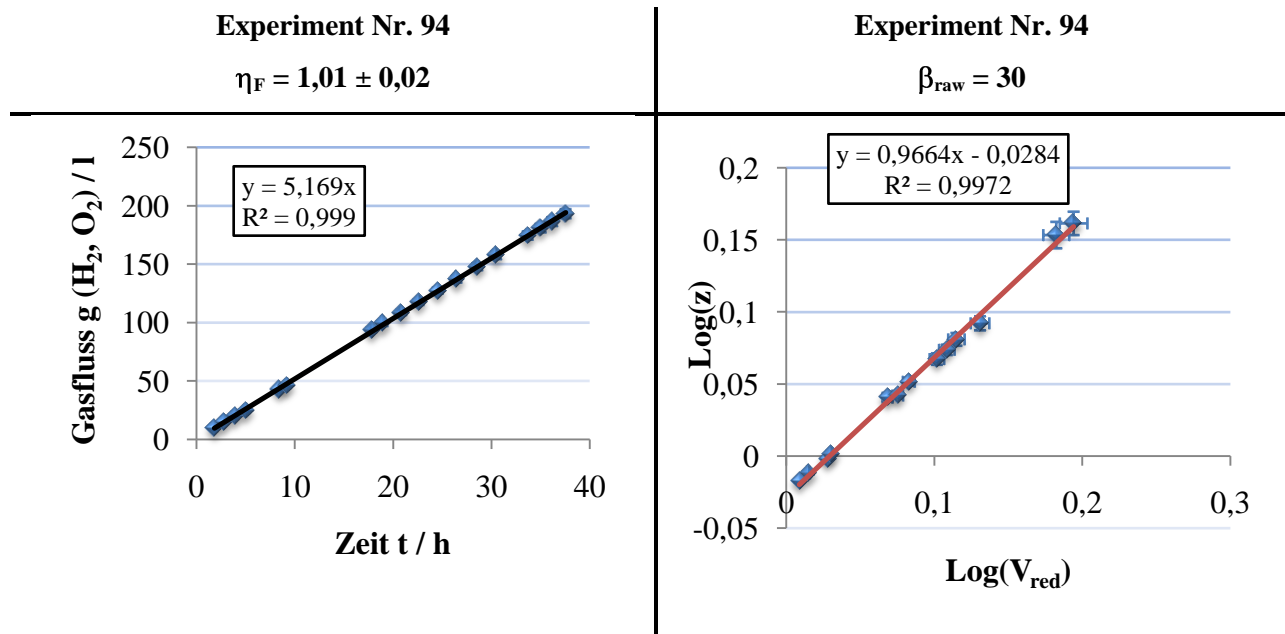
Tab. 71: Graphische Darstellung zur Ermittlung des Faraday-Wirkungsgrades und des Tritium-Separationsfaktors aus den Messungen von Experiment 92.



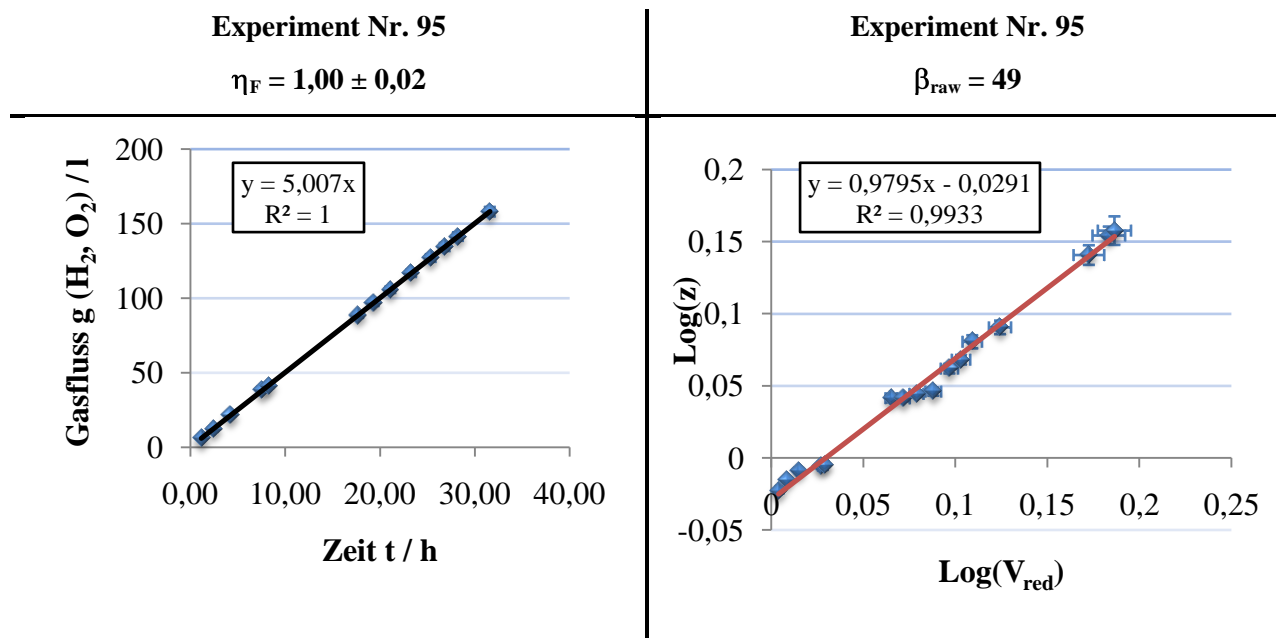
Tab. 72: Graphische Darstellung zur Ermittlung des Faraday-Wirkungsgrades und des Tritium-Separationsfaktors aus den Messungen von Experiment 93.



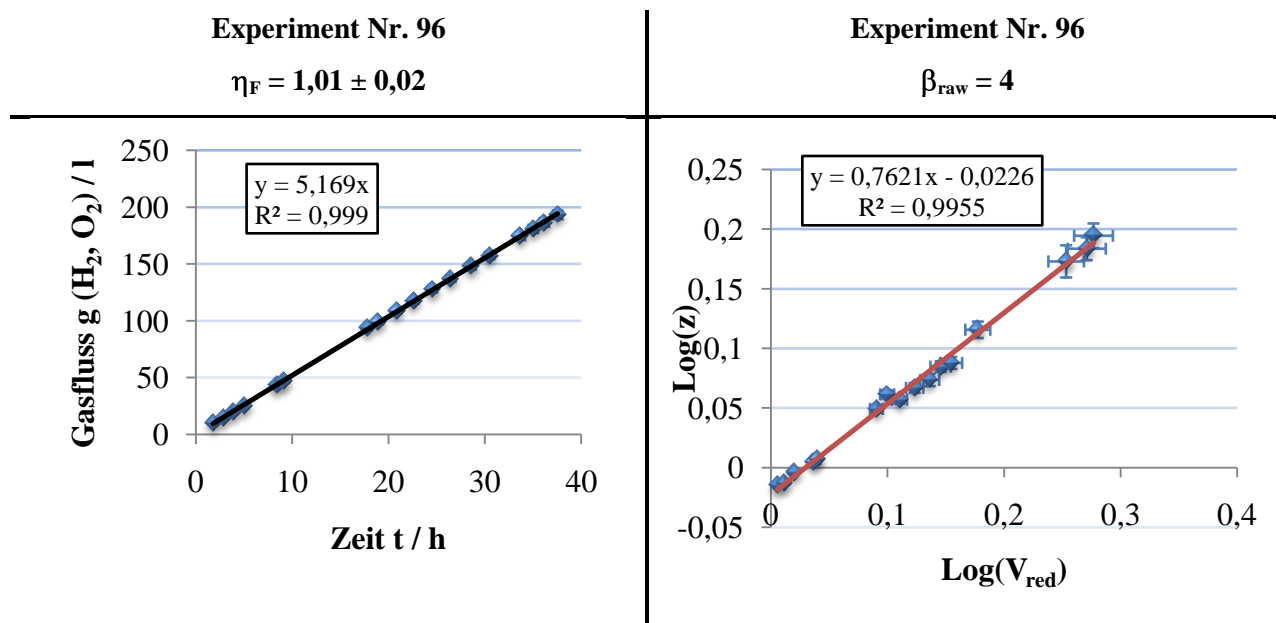
Tab. 73: Graphische Darstellung zur Ermittlung des Faraday-Wirkungsgrades und des Tritium-Separationsfaktors aus den Messungen von Experiment 94.



Tab. 74: Graphische Darstellung zur Ermittlung des Faraday-Wirkungsgrades und des Tritium-Separationsfaktors aus den Messungen von Experiment 95.



Tab. 75: Graphische Darstellung zur Ermittlung des Faraday-Wirkungsgrades und des Tritium-Separationsfaktors aus den Messungen von Experiment 96.



7. Literaturverzeichnis

1. NCRP, *Tritium in the Environment*. 1979: Washington.
2. Bundestag, D., *Stenographischer Bericht*. 2001: Berlin.
3. *Wikipedia*. [cited; Available from: <http://de.wikipedia.org/wiki/Kernkraftwerk>.
4. *Schweizerischen Gesellschaft der Kernfachleute (SGK)*. [cited; Available from: <http://www.sns-online.ch/>.
5. Albenesius, E.L., *Phys.*, 1959. **3**.
6. Albenesius, E.L. and R.S. Ondrejcin, *Nucleonics*, 1960. **18**(9).
7. Lambert, B., *Welsh Tritium*, in *J. Radiol. Prot.* 2001. p. 333-335.
8. Cogema, *Surveillance de l'Environment*, in *Information brochure*. 1996: La Hague.
9. Boyle, R.F. and D.D. Durigon, *Tritium removal and retention device*, U.S. Patent, Editor. 1978, Westinghouse Electric Corp.: United States of America.
10. Brunner, H., et al., *A process for embedding radioactive tritium-containing metal waste in concrete*, P.O. London, Editor. 1981, Nukem GmbH: GB.
11. Brunner, H. and H. Vietzkie, *Process for embedding radioactive, especially tritium containing waste*, U.S. Patent, Editor. 1981, Nukem GmbH: United States of America.
12. Efferding, L.E., *Double-wall tube with tritium barrier*, P.O. London, Editor. 1982, GB.
13. Fabian, H.J. and J. Patay, *Tritium-Filterssystem*, Deutsches Patentamt, Editor. 1988, Kernforschungsanlage Jülich: Deutschland.
14. Hesky, H. and A. Wunderer, *Verfahren zum Anreichern und Abtrennen von Tritium und/oder Tritiumhydrid von Wasser*, Deutsches Patentamt, Editor. 1977, Hoechst AG: Deutschland.
15. Hoechst AG, *Improvements in or relating to the separation of tritium*, P.O. London, Editor. 1981: USA.
16. Iniotakis, N., et al., *Process for separation of hydrogen and/or deuterium and tritium from an inert gas flow and apparatus for effectuation of process in the cooling gas circuit of a gas cooled nuclear reactor*, U.S. Patent, Editor. 1987, Kernforschungsanlage Jülich: USA.
17. Knieper, J., H. Printz, and R. Wölflle, *Verfahren und Vorrichtung zur Endlagerung von Tritium, insbesondere Tritiumabfällen aus Kernkraftwerken, mit der Möglichkeit der Tritiumrückgewinnung*, Deutsches Patentamt, Editor. 1980, Kernforschungszentrum Jülich: Deutschland.
18. Knöchel, A. and D. Carboo, *Verfahren zum Verfestigen von Tritium aus HTO-haltigen Flüssigkeiten*, Deutsches Patentamt, Editor. 1985, Kernforschungszentrum Karlsruhe: Deutschland.
19. Koster, R. and G. Rudolph, *Methode of disposal of tritium containing water wastes*, P.O. London, Editor. 1980, Kernforschungszentrum Karlsruhe: GB.
20. McManus, G.J. and F.J. Weesner, *Continuous aqueous tritium monitoring*, U.S. Patent, Editor. 1987, U.S. DOE: United States of America.
21. Olinger, R. and A. v.d. Bossche, *Process for the removal of tritium from the product solutions obtained by the PUREX process*, U.S. Patent, Editor. 1980, Uhde GmbH: United States of America.
22. Rossmassler, R., et al., *Tritium waste package*, U.S. Patent, Editor. 1994, U.S. DOE: United States of America.

23. Shimizu, M., *Extraction methode of tritium*, U.S. Patent, Editor. 1977, Doryokuro Kakumenryo Kaihatsu Jigyodan: United States of America.
24. Siemens AG, *Removing tritium from tritium containing heavy water*, P.O. London, Editor. 1972, Siemens AG: Germany.
25. Strahlentelex. *Greenpeace legte neuen Bericht zur Verstrahlung in La Hague vor*. 2006 [cited; Available from: <http://www.strahlentelex.de/Umweltradioaktivitaet.htm#Tritium>].
26. *Bundesgesetzblatt Trinkwasserverordnung (TVO)*. 2001, Bund.
27. Strahlentelex. *Tritium im Champagner*. 2006 [cited; Available from: <http://www.strahlentelex.de/Umweltradioaktivitaet.htm#Tritium>].
28. Falbe, J. and M. Regitz, *Roempp Lexikon der Chemie*. 9. Auflage ed. 1998: Thieme Verlag, Stuttgart.
29. Lieser, K.H., *Einführung in die Kernchemie*. 2. Auflage ed. 1980: VCH Verlagsgesellschaft Weilheim.
30. Philipsborn, H., *Strahlenschutz und Strahlenmessung*. 6. Auflage ed. 1998: Bayrisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen.
31. Knoll, G.F., *Radiation Detection and Measurement*. Second Edition ed. 1989: John Wiley & Sons Inc., New York.
32. L'Annunziata, *Radionuclide Tracers*. 1. Auflage ed. 1987: Academic Press, London.
33. Fehrenz, K., *Untersuchungen zur Strahlenexposition des Menschen durch Tritium*. 1982, Universität Saarbrücken.
34. *Tritium in the Environment*. 1972, National Council on Radiation Protection and Measurement (NCRP).
35. Fireman, E.L., J. de Felice, and D. Tilles, *Solar Flare Tritium in a Recovered Satellite*. *Physical Review*, 1961. **123**.
36. Flamm, E., et al., *Tritium and Helium 3 Solar Flares and Loss of Helium from the Earth's Atmosphere*. *Science*, 1962. **138**.
37. Majer, V. and H. Kupsch, *Grundlagen der Kernchemie*. Vol. Hanser Verlag. 182, München.
38. Perevezentsev, A.N., et al., *Development of a Water Detritiation Facility for JET*. *Fusion Engineering and Design*, 2004. **in press**.
39. Fiege, A., *Projekt Kernfusion: Tritium*. 1992, Kernforschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe.
40. Bennet, B.G., *The Radiation Dose Due to Acute Intake of Tritium by Man, Health and Safety*. 1972, USA: TID - 4500 HASL-253.
41. Choppin, G.R. and J. Rydberg, *Nuclear Chemistry*. 1980: Pergamon Press.
42. Brown, R.M., Atomic Energy of Canada Ltd., 1960.
43. Sepall, O. and S. Mason, *Can. J. Chem.*, 1960. **38**.
44. Smith, H.A. and K.R. Fitch, *J. Phys. Chem.*, 1963. **67**.
45. DDR-Standard, *Stabilisotop markierte chemische Elemente und Verbindungen*, ed. TGL14466. 1969, Leipzig: Fachbuchverlag.
46. Krumbiegel, P., *Isotopieeffekte*. 1970: Akademie-Verlag GmbH, Berlin.
47. Kotaka, L., *Equilibrium Constants for Boron Isotope-Exchange Reactions* *Bull. Research Lab. for Nucl. Reactors*, 1977. **2**(13).
48. Ogata, Y., et al., *Tritium Separation by Electrolysis*. *Fusion Science and Technology*, July/Aug. 2005. **48**: p. 136-139.

49. Baumgärtner, F., *Auswirkung von Tritium-Emissionen aus Wiederaufbereitungsanlagen, Teil II*. 1986: Garching.
50. Hamann and Vielstich, *Elektrochemie I*. 1985, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
51. Heinz, E., *Elektrochemie*. 1972, Würzburg: Vofel-Verlag.
52. Selley, N.J., *Experimental Approach to Electrochemistry*. 1977, Gloucester: Unwin Bros. Ltd.
53. IUPAC, *Größen, Einheiten u. Symbole in der Physikalischen Chemie*. 1996, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
54. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. 1994, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
55. Harned, H.S. and B.O. Benton, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. Vol. 3. 1958, New York: Reinhold Book Corporation.
56. Sivertz, V., R.E. Reitmeier, and H.V. Tartar, *Ibid.*, 1940. **62**: p. 1379.
57. Kallman, H., *Phys.*, 1950. **78**.
58. Reynolds, G.T., F.B. Harrison, and G. Salvini, *Phys.*, 1950. **78**.
59. Eggert, F., *Standardfreie Elektronenstrahl- Mikroanalyse mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop*. 2005, Norderstedt.
60. Flegler, Heckman, and Klomparens, *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. 1995: Spektrum Akademischer Verlag.
61. Reimer, L. and G. Pfefferkorn, *Raster - Elektronenmikroskopie*. 1999, Berlin: Springer.
62. Ramey, D.W., et al., *Separation Sci. Technol.*, 1980. **15**: p. 405.
63. *The Tritium Laboratory*. [cited; Available from: <http://www.rsmas.miami.edu/groups/tritium/>].
64. Florkowski, T., *Low level tritium assay in water samples by electrolytic enrichment and liquid scintillation counting in the IAEA Laboratory. Methods of low-level counting and spectrometry*, in *IAEA, Vienna*. 1981. p. 335-351.
65. Metson, P., *A routine method for the determination of tritium by electrolytic concentration before liquid scintillation*, in *Analyst*. 1969. p. 1112-1129.
66. Morgenstern, U., *Improvement of reproducibility and amount of electrolytic tritium enrichment at the IAEA tritium laboratory*. 1990, Institute of Nuclear Science, Lower Hutt, New Zealand.
67. Hartley, P.E., *Design and performance of tritium measurement systems using electrolytic enrichment*. *Nucl. Instrum. Meth.*, 1972. **100**: p. 229.
68. Kaufman, S. and W.F. Libby, *The natural distribution of tritium*. *Phys. Rev.*, 1954. **93**: p. 1337.
69. Kondo, Y., M. Sasaki, and S. Kimura, *Efficiency of tritium enrichment by electrolytic cell with multi-nickel-plate electrode as application to determination of tritium in environmental water*. *Radioisotopes*, 1984. **33**: p. 357.
70. Östlund, H. and E. Werner, *The electrolytic enrichment of tritium and deuterium for natural tritium measurements. Tritium in the physical and biological sciences*, in *IAEA, Vienna*. 1962. p. 95-104.
71. Östlund, H.G. and H.G. Dorsey. *Rapid electrolytic enrichment and hydrogen gas proportional counting of tritium*. in *International Conference on Low Radioactivity Measurements and Applications*. 1975.
72. Takahashi, T., M. Nishida, and T. Hamada, *Improvement in enrichment procedure for analysis of tritium in natural water (II)*. *Radioisotopes*, 1969. **18**: p. 557.

73. Takahashi, T., M. Nishida, and S. Ohno, *Improvement in enrichment procedure for analysis of tritium in natural water*. Radioisotopes, 1968. **17**: p. 357.
74. Taylor, C.B., *Tritium enrichment of environmental waters by electrolysis: development of cathodes exhibiting high isotopic separation and precise measurement of tritium enrichment factors*, in *Proceedings of the International Conference on Low-Radioactivity Measurements And Applications*. 1975. p. 132-140.
75. Zutshi, P.K. and J. Sas-Hzbicko, *A new cathode treatment for the reproducible electrolytic enrichment of tritium*. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 1966. **17**: p. 670.
76. D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Makroskopische chem.-physikal. Eigenschaften*. Vol. 1. 1967: Springer-Verlag.
77. Meyer and Schiffner, *Technische Thermodynamik*, Leipzig: VEB Fachbuchverlag.
78. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*. Vol. 64. 1983-1984, Boca Raton, Florida: CRC Press Inc.
79. Brauner, E. and E. Nann, *Die Wasserstoffentwicklungsreaktion an Titanhydriden*. Werkstoffe und Korrosion, 1974. **25**(7).
80. Züttel, A., *Hydrogen storage methods and material*. 2000, University of Fribourgh.
81. Royston, J.P., *An extension of Shapiro and Wilk's test for normality to large samples*. Appl. Stat., 1982. **31**(2): p. 15 - 24.
82. Shapiro, S.S. and M.B. Wilk, *An analysis of variance test for normality*. Biometrika, 1965. **52**: p. 591-611.
83. Buck, A.L., *New equations for computing vapor pressure and enhancement factor*. J. Appl. Meteorol., 1981. **20**: p. 1527-1532.
84. Elliott, W.P. and D.J. Gaffen, *On the utility of radiosonde humidity archives for climate studies*. Bull. Am. Meteorol. Soc., 1991. **72**: p. 1507-1520.
85. Gibbins, C.J., *A survey and comparison of relationships for the determination of the saturation vapour pressure over plane surfaces of pure water and of pure ice*. Annales Geophys., 1990. **8**: p. 859-886.
86. Hyland, R.W. and A. Wexler, *Formulations for the Thermodynamic Properties of the saturated Phases of H₂O from 173.15K to 473.15K*. ASHRAE Trans, 1983. **89**(2A): p. 500-519.
87. Murray, F.W., *On the computation of saturation vapor pressure*. J. Appl. Meteorol., 1967. **6**: p. 203-204.
88. Sonntag, D. and D. Heinze, *Sättigungsdampfdruck- und Sättigungsdampfdichtetafeln für Wasser und Eis*. 1982: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
89. Petersen, H., *Grundlagen der deskriptiven und mathematischen Statistik, Band 1*. 1991, Landsberg/Lech: ecomed Verlagsgesellschaft mbH.
90. Petersen, H., *Grundlagen der statistischen Versuchsplanung, Band 2*. 1991, Landsberg/Lech: ecomed Verlagsgesellschaft mbH.
91. Pfeifer, T., *Qualitätsmanagement - Strategien, Methoden, Techniken*. 2000, München: Hanser-Verlag.
92. Scheffler, E., *Statistische Versuchsplanung und -auswertung - Eine Einführung für Praktiker*. Vol. 3. 1997, Stuttgart: DVG.
93. Satake, H. and S. Takeuchi, *Electrolytic enrichment of tritium with Fe-Ni and Ni-Ni electrodes and estimation of tritium enrichment factor using Fe-Ni electrodes*, in *Geochemical Journal*. 1991. p. 429-435.

94. Veith, H.-M., *Strahlenschutzverordnung*. Neufassung 2001. 2001, Köln: Bundesanzeiger Verlag.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Dissertation selbständig verfasst und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Jörg Aign