

Die Trennung von $^{14}\text{C}\text{O}_2$ und $^{12}\text{C}\text{O}_2$ mittels Thermodiffusion

Prof. J.Leonhardt, IUT-Medical GmbH

S.Seifert, IUT-Berlin GmbH

Problemstellung

- Kohlenstoff Isotop ^{14}C = radioaktiver Beta-Strahler mit **5730** Jahren Halbwertszeit (mittlere Energie 50 keV)
- Entstehung möglich durch eine n,p-Kernreaktion von Höhenstrahlung mit ^{14}N
Bestrahlung von stickstoffhaltigen Targets
 ^{14}N im Kernreaktor
- Entsorgung/Endlagerung ist problematisch, deshalb Aufarbeitung von Syntheseabfällen durch Wandlung in CO_2 und anschließende Isotopentrennung

Verwendung

- **Es ist das einzige Nuklid, das für elementspezifische Markierung in organischen Molekülen geeignet ist. *H3 Markierung ? / C13 Markierung sind schlechte Alternativen***
- **In der Pharmazie und medizinischen Forschung geben markierte Moleküle Informationen über Synthese- und Abbauege neuer Produkte (+ Diagnostik, z.B. Helio Bacter Pyroli)**

Analytik

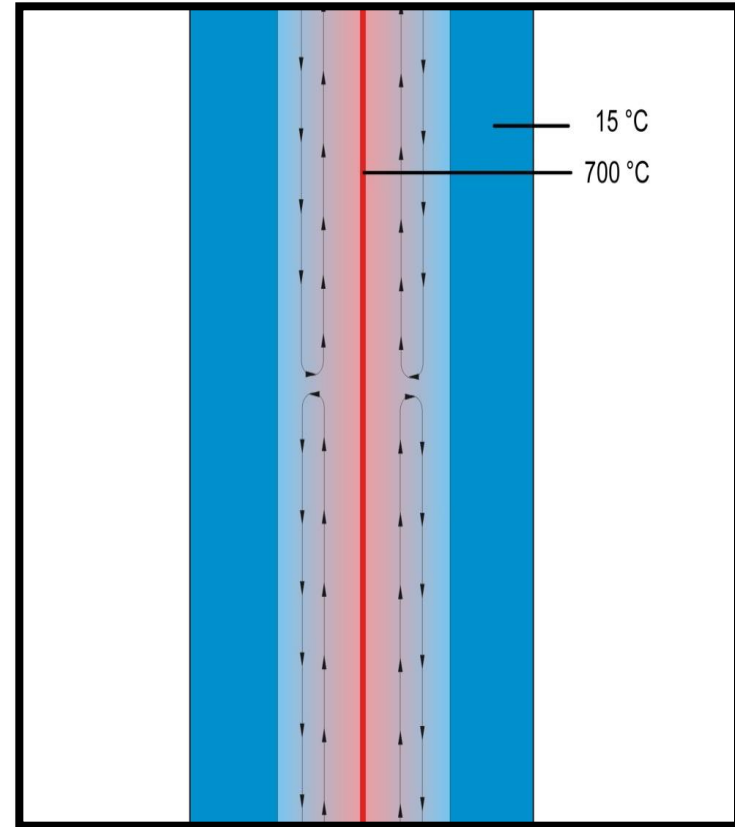
- Verfahren der Wahl: Massenspektrometrie
- Analyt: Kohlenstoffdioxid mit den Massen m/z 44 (^{12}C), 45 (^{13}C), **46 (^{14}C)**
- Berücksichtigung der Massenüberlagerung der Zielmasse 46 m/z ($^{14}\text{CO}_2$) durch Kombinationen der stabilen Kohlenstoffisotope ^{13}C , ^{12}C und des Sauerstoffs ^{18}O , ^{17}O , ^{16}O
- direkte Bestimmung erfolgt mit Hilfe der emittierten Betastrahlung in einer Ionisationskammer (LoD 0,37% $^{14}\text{CO}_2$)

Umwandlung in CO₂

- Auf Konzentrierung der organischen ¹⁴C haltigen Fraktionen durch physikalische/chemische Trennverfahren wie Destillation/Zentrifugation
- Verbrennung im Argon+ Sauerstoffstrom aller C-haltigen Fraktionen und kryotechnische Trennung der Verbrennungsgase
- OPTIONAL: Verbrennung mittels isopenreinem ¹⁶O (Kostengünstig, da Nebenprodukt der ¹⁸O Herstellung durch Tieftemperaturdestillation)

Lösungsansatz durch Thermodiffusion

- Zur Trennung wurde eine bestehende Thermodiffusionsanlage mit einer Trennlänge von 20 m genutzt.
- Der Temperaturgradient beträgt etwa 685 °C
- Leichtere Komponente $^{12}\text{CO}_2$ steigt durch Konvektion nach oben
- Schwere Komponenten $^{13}\text{CO}_2$ und $^{14}\text{CO}_2$ sinken durch gravitation nach unten



Effektivität des Systems

Die Effektivität wird durch den Trennfaktor q wie folgt definiert:

$$\ln(q) = (H/K) \times L \quad (1)$$

L ist die Trennlänge

- H und K sind Anlagenparameter und experimentell bestimmt

Sind die Konzentrationen nach Gleichgewichtseinstellung am schweren oberen Ende (C_s) und leichtem unterem Ende (C_L) bekannt gilt:

$$Q = C_s (1 - C_L) / C_L (1 - C_s) \quad (2)$$

$$q = 135$$

Das Zeitverhalten

- An der Versuchsanordnung waren an den Enden und in der Mitte I-Kammern angebaut, mit deren Hilfe die ^{14}C -Konzentrationen als Zeitfunktionen bestimmt wurden (Abbildung 2)
- Das Gleichgewicht bei 16m Trennrohrlänge wurde nach ca. 500h erreicht.

Zeitverhalten

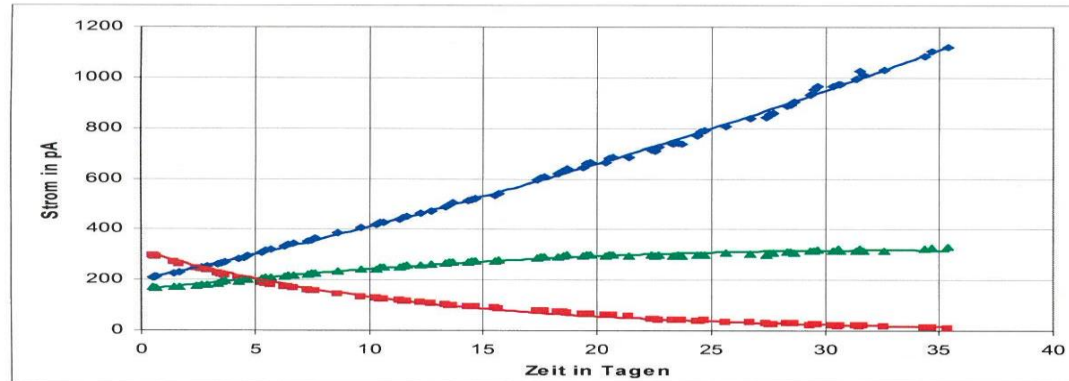


Bild 2: Zeitverlauf der an 3 Kammern gemessenen Ionisationsströme, die den Konzentrationsverhältnissen proportional sind und den Prozessverlauf widerspiegeln

Die charakteristischen Größen der Trennung sind aus der Transportgleichung hergeleitet:

$$\ln(q_e) = \frac{H}{K_c + K_q + K_p} \cdot L \quad (2)$$

$$\ln(q_e) = \frac{H}{K} \cdot L$$

In (2) ist q_e der Trennfaktor bei eingestelltem Gleichgewicht, L die Trennlänge, H/K werden experimentell bestimmt. Sind die Konzentrationen aus schwerem und leichtem Ende der Trennanlage bekannt, so ergibt sich der Trennfaktor aus der Beziehung:

$$q_e = \frac{C_s \cdot (1 - C_l)}{C_l \cdot (1 - C_s)} \quad (3)$$

$$C_s = \frac{q - q^{(1-C_0)}}{q - 1} \quad (4)$$

In diesen Gleichungen ist C_s die Konzentration am schweren, C_l die Konzentration am leichten Ende des Trennrohres und C_0 die Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$.

Die Verteilung der Konzentration entlang eines Trennrohres wird gemäß Gleichung (5) berechnet.

Theoretisches Konzentrationsprofil

Mit den experimentell
bestimmten
Anlagenparametern H und
K wurde ein
Konzentrationsprofil für eine
16m lange Trennstrecke
berechnet.

Edukt: 5 % $^{14}\text{C}\text{O}_2$

Minima: 0,01 % $^{14}\text{C}\text{O}_2$

Maxima: 25 % $^{14}\text{C}\text{O}_2$

Abb.2, Profil

$$C(z) = \frac{\frac{C(z_0)}{1 + \frac{C(z_0)}{1 - C(z_0)}} \cdot \exp\left(\frac{H}{K} \cdot (z - z_0)\right)}{1 + \frac{C(z_0)}{1 - C(z_0)} \cdot \exp\left(\frac{H}{K} \cdot (z - z_0)\right)} \quad (5)$$

In Gl. (5) ist z die Koordinate entlang der Kolonne, mittels Ionisationsstrommessung werden z , C_s und C_l bestimmt.

Berechnung von $C(z)$ nach realen Parametern

Tabelle 2: Berechnete Werte für $C(z)$ mit $z_0 = 2000$ cm

z	$C(z)$	$\frac{H}{K} \cdot (z - z_0)$	$\exp\left(\frac{H}{K} \cdot (z - z_0)\right)$	$\frac{C(2000)}{1 - C(20)}$	Bemerkung
2000	0,250	0	1	0,33	schweres Ende
1600	0,140	-0,70	0,497		
1200	0,079	-1,34	0,262		
800	0,040	-2,08	0,125		
400	0,020	-2,78	0,062		
0	0,010	-3,48	0,031		leichtes Ende

Die aus Tabelle 2 entnommenen Werte für $C(z)$ sind in Abb. 3 dargestellt:

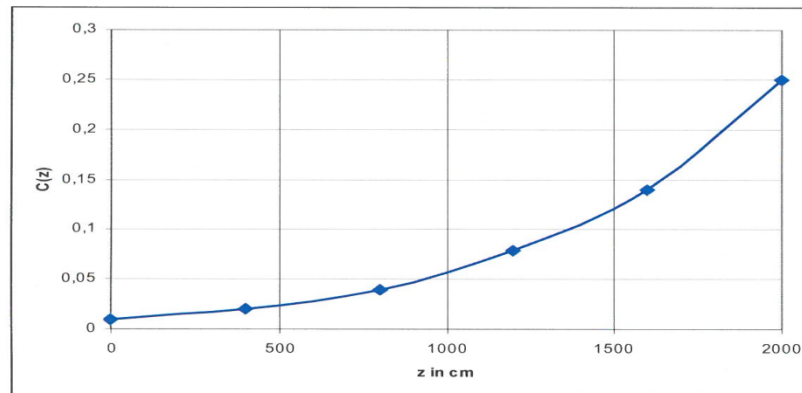


Bild 3: Verlauf von $C(z)$ gemäß Tab. 2

Kostenbewertung

- -Energie: 1,5 kW/h ~ 200 Euro/Monat → 10 Euro/Trennmeter
- Material: LN2 ~ 50 Euro/Monat
- Anlagenkosten zur technischen Realisierung im Industriemaßstab ~ 150.000 Euro

Die Druckabhängigkeit der Anlage

- Der Anlagendruck wurde zwischen 167 mbar und 673 mbar variiert und jeweils der Quotient aus den I-kammerströmen für schweres und leichtes Ende gebildet.
- In Abbildung 3 sind die Ergebnisse dargestellt die zeigen, dass der trenneffekt mit steigendem Druck ansteigt und bei 650 mbar ein Optimum hat.

In Abb. 4 sind die C_s/C_0 -Werte der Einzelrohrmessung als Funktion des Druckes dargestellt.

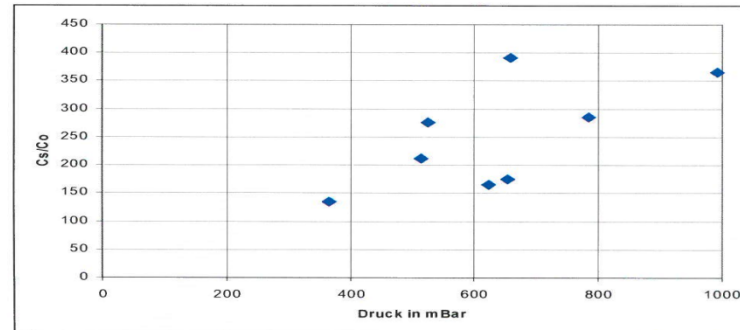


Bild 4: Die C_s/C_0 -Werte in Abhängigkeit vom Druck

Druckabhängigkeit ermöglicht die Berechnung der Koeffizienten im Trennfaktor

$H \sim p^2$

$K_c \sim p^4$

$K_p \sim p^4$

$K_d = \text{konstant}$

Ergebnisse der Anreicherung mit einer optimierten 5-Rohr-Anlage

Drücke: $p_K = 492 \text{ mbar}$ Anfangskonzentration: $C_0 = 5,8 \% = 0,058$
 $p_W = 680 \text{ mbar}$
 $p_V = 450 \text{ mbar}$ Gleichgewicht nach ca 20 Tagen

Inventar: mCi	Cs maximale	Mittlere 1.Rohr	Ausbeute pro 20 tage	Jahresausbeute
140 mCi	0.29	0.17	70 mci/20d	1277,5 mCi

Anlage: 19 Rohr-Anlage ergibt

L,cm	Ln q	q	Cs(.01)	Cs(.05)	Cs(.10)	T,d	CL,%
2000	2,94	18.86	.031	.144	.269	30	
2400	3.53	34.06	.039	.167		36	
3200	4.48	88.23	.044	.203	.365	48	
4000	5.60	270.42	.055	.240	.430	60	
6000	8.40	4447.10	.081	.340	.560	90	0.1
7600	11.17	70969	.106	.420	.670	114	0,001
10000	14.70	2421747	.136	.520	.770	150	0.0001
12000	17.60	4.47E7	.160	.580	.820	180	
15200	22.34	5.1E7	.200	.670	.890	228	

massenspektrometrisch ermittelten

Daten

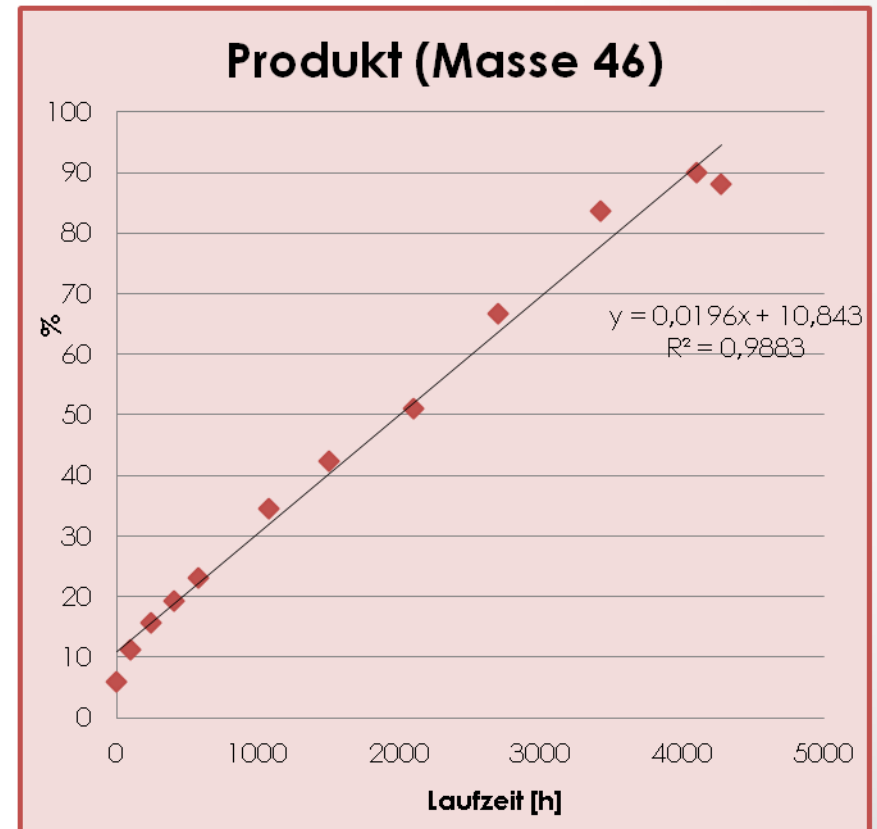
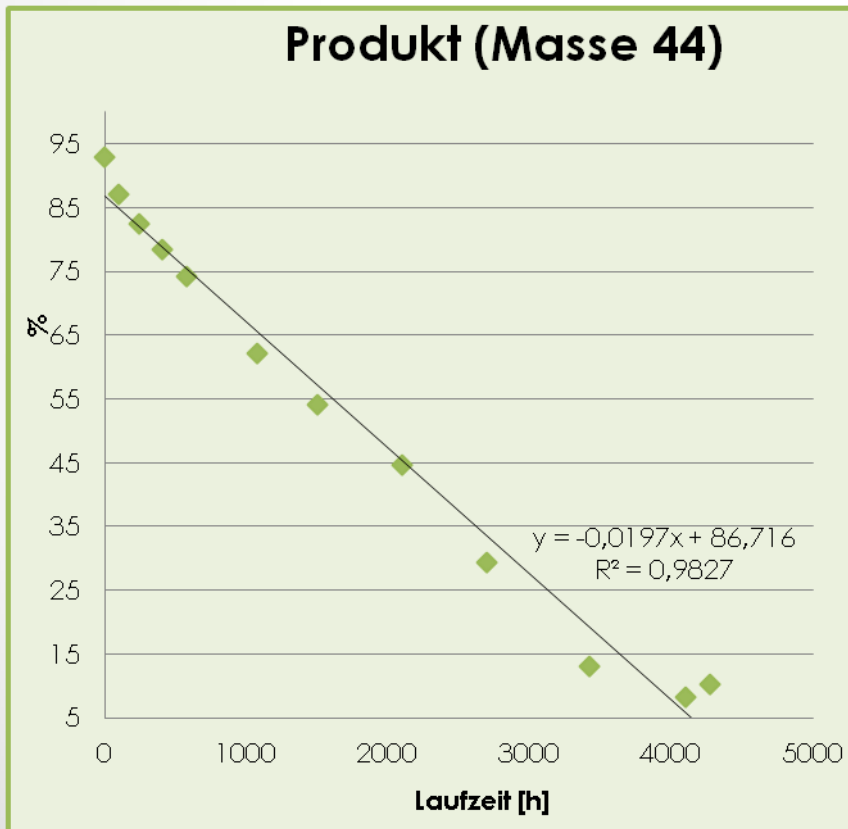
•	Position der Analyse	44	45	46	47	48
•	2,schwer Ende	80,72%	2,16%	16,92%	0,04%	0,16%
•	2,schwer Gesamt	81,70%	2,10%	16,00%	0,04%	0,10%
•	4,halbschw. Gesamt	91,10%	1,50%	7,30%	0,00%	0,10%
•	5 mittel Gesamt	93,88%	1,23%	4,84%	0,00%	0,03%
•	10halbleicht Gesamt	96,08%	0,92%	2,97%	0,00%	0,02%
•	13,leicht gesamt	98,28%	0,61%	1,10%	0,00%	0,01%

- Masse 44 = $12C16O_2$
- Masse 45 = $13C16O_2$
- Masse 46 = $14C16O_2$
- Masse 47 = $13C17O_2$
- Masse 48 = $14C17O_2$

Unteres, Schweres Ende

12C

14C



Schlussfolgerung

- Mit einer 19 Rohranlage und einer Trennröhlänge von 76 Metern wurde ein kleintechnische Anlage realisiert, deren Jahresausbeute bei 4 Curie Produkt liegt.
- Damit wird ein Return of Investment von 3 Jahren möglich.
- Ein Beitrag zur Entsorgung relativ langlebigen Radiokohlenstoffs wird durch Recycling erbracht.