



FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

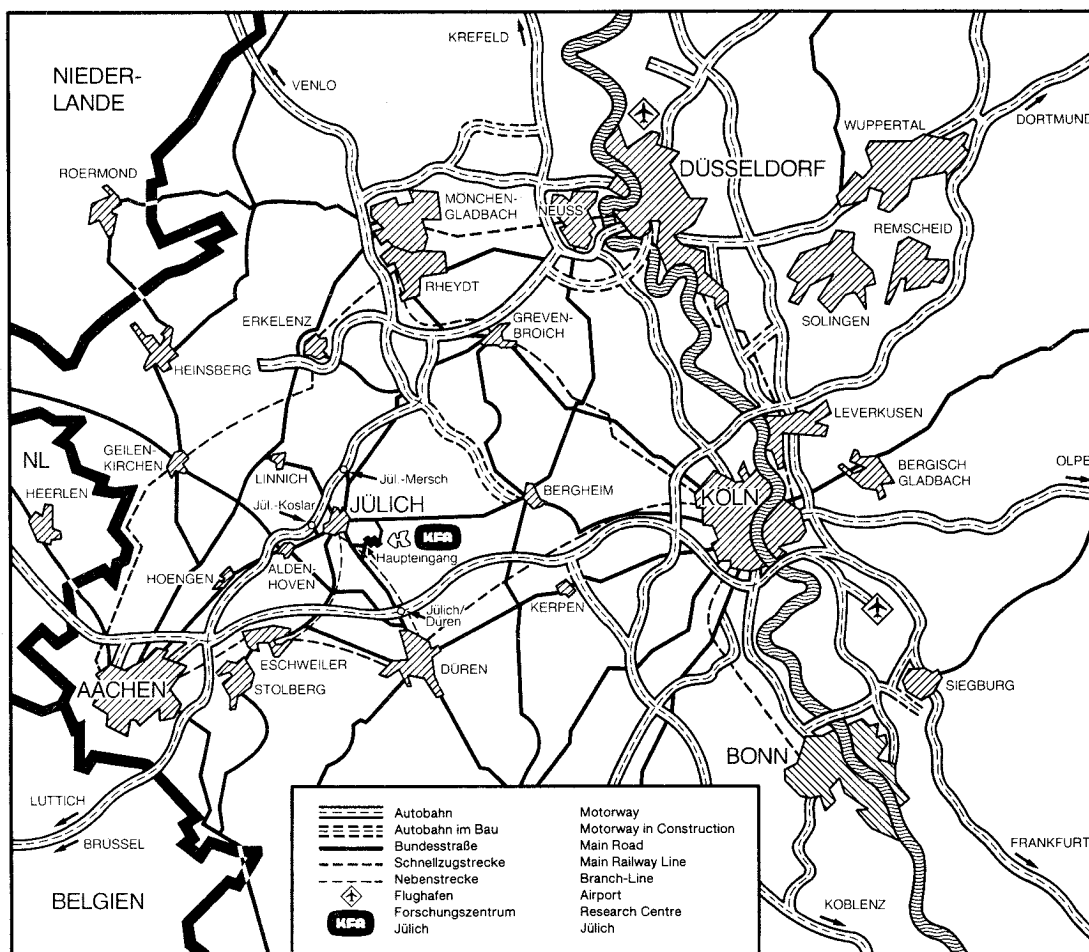
Institut für Chemische Technologie

**Radiolytische Bildung von Wasserstoff
in Proben von homogen zementiertem
Feedklärschlamm**

von

Kornelius Kroth
Herbert Lammertz

Jül-2401
November 1990
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Forschungszentrum Jülich: Berichte Nr. 2401
 Institut für Chemische Technologie Jül-2401

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK · Forschungszentrum Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/61-0 · Telex: 833556-70 kfad · Telefax: 02461/61-6103

Radiolytische Bildung von Wasserstoff in Proben von homogen zementiertem Feedklärschlamm

von

Kornelius Kroth
Herbert Lammertz

Die Arbeit wurde im Rahmen des Vorhabens
**MAW- und HTR-BE-Versuchseinlagerung
in Bohrlöchern** (Projekt MHV)
durchgeführt

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln
des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem
Förderkennzeichen KWA 5302 B6 gefördert. Die Verantwortung für
den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Im Forschungszentrum Jülich (KFA) wird seit 1983 an einem Vorhaben zur „Weiterentwicklung der Bohrlochtechnologie für die Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salz am Beispiel von Feedklärschlamm, Brennelementhülsen, Strukturteilen und HTR-Brennelementen“ gearbeitet. Das Projekt wird vom Bundesminister für Forschung und Technologie unter dem Kennzeichen KWA 5302 B6 gefördert und trägt den Kurztitel **„MAW- und HTR-BE-Versuchseinlagerung in Bohrlöchern“** (Projekt MHV).

Gesamtziel des Vorhabens ist die Entwicklung geeigneter Methoden für die Endlagerung der genannten Abfälle in Bohrlöchern im Salz und deren Erprobung in der Schachtanlage Asse.

Die wissenschaftliche und organisatorische Leitung des Projekts liegt beim **Institut für Chemische Technologie (ICT)** der KFA Jülich.

Das Institut für Tieflagerung (IFT) der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF) ist für die geomechanischen und bergmännischen Arbeiten im Projekt zuständig, es betreut die in situ-Versuche und ist als Eigner der Schachtanlage Asse Antragsteller für die Versuche gegenüber den Genehmigungsbehörden.

Geomechanische Rechnungen werden von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) durchgeführt.

Das Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), die Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), die Deutsche Gesellschaft zum Bau und Betrieb von Endlagern für Abfallstoffe (DBE) sowie das Projekt Hochtemperaturreaktor-Brennstoffkreislauf (HBK) beraten die Projektleitung und tragen dafür Sorge, daß die Randbedingungen der Abfallverursacher und des Abfallbeseitigers (Gorlebenplanung) berücksichtigt werden.

THE RADIOLYTIC FORMATION OF HYDROGEN IN
CEMENT SPECIMENS HOMOGENEOUSLY DOPED
WITH DISSOLVER SLUDGE

by

Kornelius Kroth and Herbert Lammertz

Abstract:

The radiolytic formation of hydrogen in cement specimens doped with dissolver sludge was found to be by a factor of 10-100 less than was expected on the basis of their measured nuclear inventory and a G_{H_2} -value of $0.45 \text{ ml}_{STP}/10^6 \text{ Gy} \times \text{g}$. The radiolytic formation of hydrogen was found to be suppressed by a combination of the two following reaction mechanisms:

Large amounts of hydrogen are chemically bound by hydrogenation of metallic dissolver sludge phases. Dissolver sludge exhibits catalytic features. In the presence of dissolver sludge, hydrogen is oxidized to water as long as sufficient oxygen is available.

As a result of our experimental study, only unimportant amounts of hydrogen are expected to be released from real waste packages with homogeneously cemented dissolver sludge.

RADIOLYTISCHE BILDUNG VON WASSERSTOFF
IN PROBEN VON HOMOGEN ZEMENTIERTEM
FEEDKLÄRSCHLAMM

von

Kornelius Kroth und Herbert Lammertz

Kurzfassung:

Die Radiolyse-Wasserstoff-Produktion von Proben mit homogen zementiertem Feedklärschlamm erwies sich um den Faktor 10-100 kleiner als aufgrund ihres gemessenen Aktivitätsinventars und eines G_{H_2} -Werts von $0,45 \text{ Nml}/10^6 \text{ Gy} \times \text{g}$ zu erwarten war.

Eine Kombination der beiden folgenden Reaktionsmechanismen ist für die Unterdrückung der Radiolyse-Wasserstoff-Produktion verantwortlich:

Große Mengen von Wasserstoff werden von Feedklärschlamm chemisch gebunden; dabei setzen sich metallische Bestandteile des FKS zu Hydriden um.

Feedklärschlamm besitzt außerdem katalytische Eigenschaften; Wasserstoff wird in Anwesenheit von Feedklärschlamm zu Wasser oxidiert, solange genügend Sauerstoff vorhanden ist.

Auf der Basis der gewonnenen Erkenntnisse ist nicht zu erwarten, daß Großgebäude mit homogen zementiertem Feedklärschlamm nennenswerte Mengen Wasserstoff freisetzen.

1. Einleitung

Bei der Auflösung von abgebrannten Kernbrennstoffen in Salpetersäure fällt im Head-End von Wiederaufarbeitungsanlagen neben den BE-Hülsen und BE-Strukturteilen ein unlöslicher Rückstand an, den man als Feedklärschlamm (FKS) bezeichnet. Bevor die Brennstofflösung in den chemischen Prozeßteil eingespeist werden kann, muß der FKS möglichst quantitativ aus der Lösung abgetrennt werden. Die Feedklärung erfolgt durch Zentrifugation und/oder Filtration. Als Abfallprodukt der Feedklärung fällt eine wässrige FKS-Suspension an, die in eine endlagergerechte feste Form überführt werden muß.

Die homogene Verfestigung des FKS in einer hydraulisch abbindenden Verfestigungsmatrix stellt eines der einfachsten und zugleich wirkungsvollsten Konditionierungsverfahren dar. Die bei der Feedklärung anfallende FKS-Suspension wird unmittelbar im Abfallfaß mit Zementleim bzw. -mörtel vermischt. Nach dem Aushärten erhält man ein Gebinde mit einem festen Zementprodukt, das homogen mit FKS dotiert ist.

Der FKS ist für kurze Kühlzeiten äußerst stark radioaktiv. Neben vielen Vorteilen haben Zementprodukte als Fixierungsmatrix für stark radioaktive Abfälle den grundsätzlichen Nachteil, daß sie ungebundenes Wasser enthalten, das im Strahlenfeld einer radiolytischen Zersetzung ausgesetzt ist. Als gasförmiges Endprodukt der Zementradiolyse wird Wasserstoff erzeugt.

Die Freisetzung von Wasserstoff aus Abfallgebinden kann in einem untertägigen Endlager ein schwerwiegendes Sicherheitsproblem darstellen. Aus Gebinden entweichender Wasserstoff kann durch Vermischung mit Luftsauerstoff zur Bildung von explosiblen Gasgemischen in Endlagerstrecken und -bohrlöchern führen. Die Gasentwicklung kann ebenfalls Auswirkungen auf die Langzeitsicherheit des Endlagers haben. Aus diesen Gründen muß die Freisetzung von Wasserstoff aus Endlagergebinden auf noch festzulegende Werte begrenzt werden.

In den letzten Jahren wurden in der KFA Jülich Untersuchungen zur Radiolysegasbildung an 200-l-Gebinden aus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) mit zementierten BE-Struktur-

teilen und BE-Hüllrohrstücken durchgeführt. Entsprechende Ergebnisse liegen vor /1/2/. Die Radiolysegasbildung in Gebinden mit homogen zementiertem Feedklärschlamm kann jedoch nur theoretisch abgeschätzt werden, da entsprechende Großgebäude mit repräsentativem Inhalt bislang nicht zur Verfügung stehen. Ziel unserer Untersuchungen war es, die Radiolysegasbildung in homogen zementiertem Feedklärschlamm an repräsentativen Kleinproben zu untersuchen, und die Ergebnisse auf reale Großgebäude zu extrapolieren.

2. Gewinnung von Feedklärschlamm durch Auflösung von abgebranntem LWR-Brennstoff

Der zur Herstellung der Probenkörper benötigte Feedklärschlamm wurde durch Auflösung von abgebranntem LWR-Brennstoff gewonnen. Die Auflöserversuche wurden in einer der Heißen Zellen der Chemie-Zellen der KFA Jülich durchgeführt. Abb.1 zeigt einen Blick in die Auflösungszelle.

Für die Auflöserversuche stand ca. 1 kg bestrahlter LWR-Brennstoff zu Verfügung. Der Brennstoff wurde von der WAK bezogen. Er bestand aus 36 Brennstabstücken eines Brennstabs aus dem Kernkraftwerk Stade (KKS). Der mittlere Abbrand des Brennstabs betrug 35 523 MWd/tU. Der lokale Abbrand der einzelnen Brennstabstücke war nicht bekannt. Die Kühlzeit des Brennstoffs betrug zum Zeitpunkt der Auflösung bzw. der Probenherstellung ca. fünf Jahre.

Das Auflösen erfolgte chargenweise in einer Glasapparatur, die mit Rückflußkühler, Rührer, Heizung und Aufnahmevorrichtungen für die Brennstabstücke ausgestattet war. Je Auflösecharge wurden vier Stabstücke mit einer mittleren Brennstoffmasse von ca. 110 g in 175-200 ml 3M Salpetersäure gegeben. Die Auflösetemperatur lag bei 90 °C. Die während des Lösevorgangs verbrauchte Säure wurde portionsweise durch Zugabe von 115-150 ml 12 M Salpetersäure ersetzt.

Während des Lösevorgangs wurde Sauerstoff durch das Auflösegefäß geleitet. Die Kr-85-Aktivitätskonzentration des Spülgases wurde kontinuierlich gemessen. Die pro Zeiteinheit anfallende Kr-85-Aktivität ist ein Maß für die Lösegeschwindigkeit.

Nach 4-5 Stunden Lösezeit wurde keine weitere Kr-85-Emission beobachtet; dies ist ein untrügliches Zeichen dafür, daß der Lösevorgang beendet ist.

Nach einer Lösezeit von etwa 6 h wurde der Lösevorgang abgebrochen.

Unter den o.g. Lösebedingungen erhält man eine salpetersaure

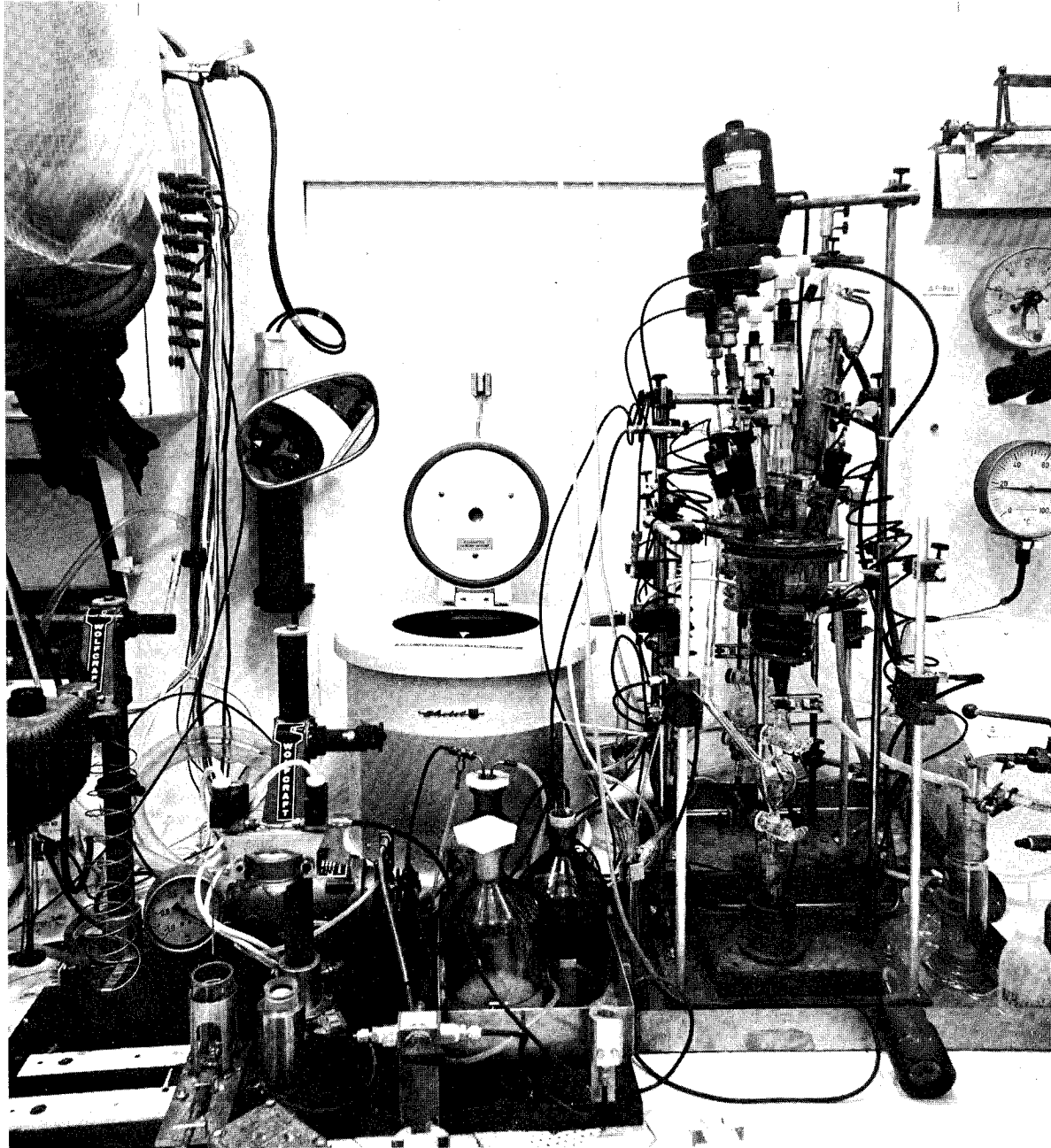


Abb.1: Heißzelleneinrichtung zur Auflösung von Brennstoff und zur Gewinnung von Feedklärschlamm

Brennstofflösung mit einer Säurekonzentration von 2-3 Mol/l und einer U-Konzentration von etwa 1 Mol/l.

Nach einer Abkühlzeit von 12-15 h - außer bei Auflösung Nr.1 - wurde die Brennstofflösung in Teilmengen von je 100 ml nacheinander im selben Glas zentrifugiert, so daß sich am Ende der gesamte Rückstand einer Auflösecharge am Boden des Zentrifugenglases befand. Abgetrennt wurde bei 3000-facher Erdbeschleunigung über 3 Minuten. Nach jedem Zentrifugieren wurde die durchsichtig klare Brennstofflösung über ein 0,1 Mikron-Filter abgesaugt. Zum Schluß wurde der gesamte FKS der jeweiligen Auflösecharge gewaschen, zentrifugiert, getrocknet und im Zentrifugenglas gewogen.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die bei den Auflöserversuchen eingesetzten Brennstoff- und die gewonnenen FKS-Massen.

Auflöse-charge Nr.	Brennstoff-einsatz g	FKS-Masse mg	spez. FKS-Masse mg / 100 g
1	96	277	287
2	96	676	707
3	97	379	392
4	119	1072	902
5	123	1391	1132
6	124	1404	1136
7	107	568	532
8	120	849	706
9	145	2142	1478
10	112	387	347

Tabelle 1: Ergebnisse der zehn Auflöserversuche

Die spezifischen FKS-Massen, die bei den Auflöserversuchen angefallen sind, variieren in dem Bereich von 287-1478 mg FKS/ 100 g Brennstoff. Für die große Spannweite der angefallenen spezifischen FKS-Massen gibt es keine hinreichende Erklärung.

Eine mögliche Ursache könnte darin begründet sein, daß der lokale Abbrand der einzelnen Stabstücke sehr unterschiedlich ist. Im Bereich des BE-Kopfes bzw. des BE-Fußes ist der lokale Stababbrand um den Faktor 10 geringer als in der Stabmitte.

Außerdem wird eine gewisse Korrelation derart festgestellt, daß die spezifische FKS-Masse mit abnehmender Molarität der Säurekonzentration zunimmt. Dies deutet darauf hin, daß der FKS geringe Mengen unaufgelöster Brennstoffpartikel enthalten könnte. Als Mittelwert über die zehn Auflöseversuche ergibt sich eine spezifische FKS-Masse von 8,6 kg FKS/tU. Dieser Wert ist in recht guter Übereinstimmung mit dem Erwartungswert gemäß des FKS-Referenzdatensatzes von PWA /3/.

Die Brennstofflösung der Auflösecharge Nr.1 wurde unmittelbar nach Beendigung der Auflösung, d.h. im heißen Zustand, zentrifugiert. Im Gegensatz zu den übrigen Versuchen war die Lösung nach der Zentrifugation noch leicht getrübt.

3. Herstellung der mit FKS dotierten Zementsteinkörper

Nach Plänen für die Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf war vorgesehen, den Feedklärschlamm, der bei der Auflösung von einer Tonne LWR-Brennstoff anfällt, in einer 330 l fassenden Einsatztrommel eines 400-l-Fasses homogen in Zement zu verfestigen. Bei einem angenommenen FKS-Anfall von 9 kg/t U ergibt sich für diese Verhältnisse ein spezifischer FKS-Gehalt von 24 g FKS / 1 Zementstein /3/. Überträgt man diese Verhältnisse auf Labormaßstab, so müßte ein Probekörper mit einem Volumen von 50 ml mit 1,2 g FKS dotiert werden.

Aus dem Feedklärschlamm, der bei einem Auflöseversuch angefallen war, wurde jeweils ein Zementsteinkörper hergestellt. Hierzu wurde in das Zentrifugenglas, das den FKS einer Auflöscharge enthielt, portionsweise 36 g H_2O und 75 g Portlandzement PZ 35 F zugegeben.

Das Wasser-zu-Zement-Verhältnis des Ansatzes beträgt 0,48. Nach intensivem Durchmischen des Ansatzes mit einem Rührer ergab sich eine dickflüssige Zementpaste, die durch den FKS dunkelgrau gefärbt war.

Zum Aushärten wurde die Zementpaste in ein Glasrohr mit planem Boden umgefüllt. Der Innendurchmesser des Rohres betrug 36 mm. Ungefähr 20% des ursprünglichen Ansatzes verblieben beim Umfüllen in dem Zentrifugenglas. Während des Umfüllvorgangs wurden der Zementpaste jeweils drei Aliquote von 200-500 mg zur gamma-spektrometrischen Analyse der Aktivitätsbestandteile entnommen.

Die in dieser Weise hergestellten Zementsteinkörper wurden in einem geschlossenen Behälter unter gesättigter Wasserdampf-atmosphäre über 7-14 Tage ausgehärtet. Nach dem Abbinden wurden die Zementsteinkörper aus den Glasröhren ausgeformt. Das Wasser-zu-Zement-Verhältnis der Körper wurde durch Zugabe von Wasser exakt auf den Wert von 0,43 eingestellt.

Zur Durchführung der nachfolgend beschriebenen Gasfreisetzungsversuche wurden die Probekörper nach dem Ausformen in gasdichten Meßgefäßen aus Edelstahl verschlossen. Abb.2 zeigt eine Prinzipskizze der Meßgefäße.

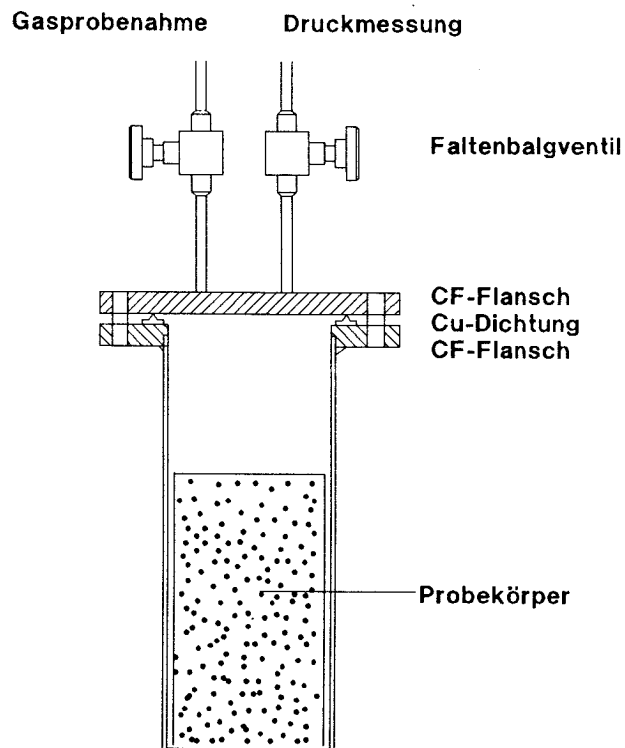


Abb.2: Prinzipskizze der Meßgefäße

Um die während der Versuche aus den Probekörpern freigesetzten Gase möglichst quantitativ erfassen zu können, wurden an die Meßgefäße hohe Anforderungen bezüglich ihrer Gasdichtheit gestellt. Sogenannte CF-Flansche der Firma Leybold-Heraeus GmbH wurden als Verschluß- bzw. Behälterflansche verwendet. Solche CF-Flansche werden üblicherweise in der Ultrahochvakuumtechnik eingesetzt und gewährleisten äußerst geringe Leckraten. Als Dichtelemente wurden Cu-Flachdichtringe eingesetzt.

Nach der Fertigung wurden die Meßbehälter einem He-Dichtheits-test unterzogen. Die integrale Leckrate der Behälter war besser als 10^{-9} mbar l/s.

Der Innendruck der Meßbehälter wurde während der Standversuche kontinuierlich mit Hilfe von Druckaufnehmern registriert. Die Auflösung der Druckaufnehmer lag bei 1,0 mbar. Über den zweiten Gasanschluß wurden während der Standversuche mit Hilfe voreva-

kuiertes Gasmäuse Gasproben zur Analyse der Gasbestandteile aus dem freien Gasvolumen entnommen. Die Gasmäuse hatten ein Volumen von etwa 5 ml. Das freie Gasvolumen in den beladenen Meßbehältern betrug 62-65 ml inklusive des Porenvolumens in den Zementsteinkörpern.

Die beiden Gasanschlüsse zur Gasprobenahme und zur Druckmessung waren mit hochgasdichten ganzmetallischen Faltenbalgventilen ausgestattet, deren Leckrate mit besser 10^{-9} mbar l/s spezifiziert war.

Die Meßbehälter wurden nach ihrer Beladung mit den Probekörpern in der Heißen Zelle fernbedient gasdicht verschlossen. An den beladenen Meßbehältern konnte aus technischen Gründen keine weitere Dichtheitsprüfung durchgeführt werden. Aus den während des Meßbetriebs gemachten Erfahrungen kann aber mit großer Sicherheit gefolgert werden, daß die Leckraten der Behälter so gering waren, daß keine Rückwirkungen auf die Meßergebnisse zu erwarten sind.

4. Gamma-spektrometrische Analyse der Aktivitätsbestandteile

Notwendige Voraussetzung für eine Abschätzung der zu erwartenden Radiolysewasserstoff-Produktionsraten ist die genaue Kenntnis des Aktivitätsinventars der mit Feedklärschlamm dotierten Zementsteinkörper.

Wie im letzten Abschnitt beschrieben, wurden der FKS-Zementleimsuspension beim Gießen der Formkörper jeweils drei Meßproben entnommen. Diese Proben wurden gewogen und zur gamma-spektrometrischen Analyse aus der Heißen Zelle ausgeschleust.

Die gamma-spektrometrischen Messungen erfolgten mit Hilfe eines hochauflösenden GeHP-Detektors in Verbindung mit einem rechnergekoppelten Vielkanalanalysator. Die quantitative Auswertung der Gamma-Spektren wurde auf einem Personal Computer mit Hilfe standardisierter gamma-spektrometrischer Analysesoftware durchgeführt.

Obwohl die FKS-Zementleimsuspension durch Rühren intensiv durchmischt wurde, bestanden gewisse Zweifel, ob auf diesem Weg eine vollständig homogene Suspension des Feedklärschlamm erreicht wird. Insofern erschien es zunächst als problematisch, die an kleinen Aliquoten gemessenen Aktivitätskonzentrationen auf das Gesamtvolumen des Probekörpers zu extrapolieren.

Als Beispiel zeigt Tabelle 2 die Ergebnisse der gamma-spektrometrischen Aktivitätsanalysen an drei Parallelproben des Probekörpers Nr.2. Entgegen den gehegten Bedenken weisen die Einzelergebnisse nur sehr geringe Abweichungen vom Mittelwert auf.

Die entnommenen Aliquote sind demnach mit hoher Wahrscheinlich-

Proben Nr.	Probenmasse	Ru-Rh-106	Sb-125	Cs-Ba-137m	Cs-134	Ag-110m
2.1	568 mg	225	33	1,9	0,58	0,46
2.2	357 mg	200	31	1,8	0,52	0,37
2.3	447 mg	212	32	1,9	0,59	0,43

Tabelle 2: Nuklidspezifische Aktivitätskonzentrationen von drei Zementleimaliquoten der Probe Nr.2; Angaben in MBq/g Zementleim; Bezugszeit: 5,3 Jahre nach Reaktorentnahme

keit bezüglich ihrer Aktivitätskonzentration repräsentativ für die gesamte Suspensionscharge.

In Tabelle 3 werden die Mittelwerte der in dieser Weise analysierten nuklidspezifischen Aktivitätskonzentrationen der Probenkörper aufgeführt. Als Hauptaktivitätsträger des Feedklärschlamms erweist sich erwartungsgemäß das Isotopenpaar Ru-Rh-106 mit einer Halbwertszeit von 368 Tagen /4/. Sb-125 ist ebenfalls originärer Bestandteil des Feedklärschlamms. Die übrigen Isotope resultieren aus einer globalen Kontamination des Feedklärschlamms mit Brennstofflösung bzw. mit unaufgelösten Brennstoffpartikeln.

Für kurze Abklingzeiten wird die Gesamtaktivität des Feedklärschlamms im wesentlichen durch das Isotopenpaar Ru-Rh-106 bestimmt.

Proben-Nr.	Körpermasse g	FKS-Masse g	$\dot{A}_{\text{Ru-Rh-106}}$	$\dot{A}_{\text{Sb-125}}$	$\dot{A}_{\text{Cs-Ba-137m}}$	$\dot{A}_{\text{Cs-134}}$	$\dot{A}_{\text{Ag-110m}}$
MBq/g Zementstein							
1	95	0,238	203	7,3	0,72	0,23	0,17
2	89	0,541	212	32	1,9	0,56	0,42
4	112	1,072	191	40	5,3	1,4	0,24
5	95	1,193	295	61	8,0	2,5	0,44
6	91	1,153	375	71	5,6	1,8	0,49
7	86	0,442	182	33	1,4	0,41	0,15
9	105	2,142	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

Tabelle 3: Nuklidspezifische Aktivitätskonzentrationen der mit FKS dotierten Zementsteinkörper in MBq/g Zementstein; Bezugszeitpunkt: 5,3 Jahre nach Reaktorentnahme

5. Abschätzung der in den Zementsteinkörpern absorbierten Beta/Gamma-Nachzerfallswärme

Basis für die Abschätzung der Radiolyse-Wasserstoffproduktionsraten ist die in den Probekörpern absorbierte Beta/Gamma-Nachzerfallswärmeleistung. Das nuklidspezifische Aktivitätsinventar der Probekörper wurde mit guter Genauigkeit durch gamma-spektrometrische Aktivitätsanalysen ermittelt. Ausgehend von den nuklid-spezifischen Aktivitätsinventaren wurden die in den Probekörpern absorbierten Beta- und Gamma-Nachzerfallswärmeleistungen abgeschätzt.

Zunächst wurden die Beta- und Gamma-Wärmeleistungen berechnet, die pro Zerfall der einzelnen Radionuklide in Form von Beta- und Gamma-Strahlung erzeugt werden. Die Beta- und Gamma-Wärmeleistungen lassen sich auf einfache Weise mit Hilfe bekannter nuklearer Basisdaten /5/, wie mittlerer Beta-Zerfallsenergien, Gamma-Energien, Verzweigungsverhältnisse usw. berechnen.

Von der insgesamt durch Strahlung erzeugten Wärmeleistung wird in den Probekörpern nur ein gewisser Bruchteil absorbiert. Die Beta-Strahlung hat in Zementstein nur eine geringe Reichweite, so daß der überwiegende Teil der Beta-Energie in den Probekörpern absorbiert wird. Nur Beta-Teilchen, die in einer gewissen Schichtdicke in der Nähe der Körperoberfläche durch Beta-Zerfall entstehen, können den Probekörper verlassen.

Gamma-Strahlung ist im Gegensatz zu Beta-Strahlung sehr viel durchdringender. Dies hat zur Folge, daß nur ein geringer Teil der gesamten Gamma-Wärmeleistung in den Probekörpern absorbiert wird.

Der Anteil an der gesamten Beta- bzw. Gamma-Wärmeleistung, der in den Probekörpern absorbiert wird, wurde durch Beta- und Gamma-Absorptionsrechnungen abgeschätzt. Dabei ergeben sich für jedes Radionuklid unterschiedliche Absorptions- bzw. Emissionsfaktoren. Auf die Absorptionsrechnungen wird hier nicht näher eingegangen, da diese in /6/ ausführlich beschrieben sind. Die Tabellen 4+5 zeigen die Ergebnisse der Absorptionsrechnungen für die in dem Feedklärschlamm vorkommenden Radionuklide. In

Tabelle 4 werden die Beta- und Gamma-Gesamtwärmeleistungen pro Bq und die emittierten bzw. absorbierten Anteile getrennt aufgeführt. Die Endergebnisse als Summe über beide Strahlungsarten zeigt Tabelle 5.

Isotop	Beta-Wärmeleistung			Gamma-Wärmeleistung		
	gesamt W/Bq · 10 ⁻¹⁴	emittiert %	absorbiert %	gesamt W/Bq · 10 ⁻¹⁴	emittiert %	absorbiert %
Ru-106	0,16	0,1	100	-	-	-
Rh-106	23	21	79	3,1	92	8
Sb-125	1,4	0,8	99	6,5	91	9
Te-125m	1,5	0,5	99	-	-	-
Cs-137	2,7	2	98	-	-	-
Ba-137m	1,0	9	91	9,5	92	8
Cs-134	2,5	2	98	25	92	8
Ag-110m	1,1	1	99	43	92	8

**Tabelle 4: Nuklidspezifische Beta- und Gamma-Wärmeleistung;
Emissions- und Absorptionsanteil**

Isotop	Beta+Gamma-Wärmeleistung		
	gesamt W/Bq · 10 ⁻¹⁴	emittiert %	absorbiert %
Ru-106	0,16	0,1	100
Rh-106	26	30	70
Sb-125	7,9	75	25
Te-125m	1,5	0,5	99
Cs-137	2,7	2	98
Ba-137m	11	84	16
Cs-134	27	83	17
Ag-110m	44	90	10

**Tabelle 5: Nuklidspezifische Beta+Gamma-Wärmeleistung;
Emissions- und Absorptionsanteil**

Für kurze Kühlzeiten wird die Gesamtaktivität des Feedklärschlamms im wesentlichen durch das Isotopenpaar Ru-Rh-106 bestimmt. Ru-106 ist ein niederenergetischer "nur"-Beta-Strahler. Seine Strahlungsenergie wird demzufolge praktisch vollständig in dem Probekörper absorbiert. Das Tochternuklid Rh-106 ist ein hochenergetischer Beta-Strahler mit begleitenden Gamma-Übergängen. Den Absorptionsrechnungen zufolge wird die hochenergetische Beta-Strahlung des Rh-106 zu etwa 79% in dem Probekörper absorbiert, während die diversen Gammaübergänge im Bereich von 500-600 keV zu 92% den Körper unabsorbiert in Form von Gamma-Strahlung verlassen.

Für die bekannte Zusammensetzung des Feedklärschlamms mit dominierender Ru-Rh-106-Aktivität werden etwa 70% der gesamten Wärmeleistung in den Probekörpern absorbiert und tragen somit zur Wasserradiolyse bei.

6. Abschätzung der in den Zementsteinkörpern durch Radiolyse erzeugten H₂-Produktionsraten

Die Radiolyse von Zementstein war in der Vergangenheit Gegenstand einer größeren Zahl von experimentellen Arbeiten /7/8/9/10/. Die in unserem Zusammenhang interessierenden Ergebnisse dieser Arbeiten sollen hier kurz zusammengefaßt werden:

1. Zementsteinproben, die Beta- und Gamma-Strahlung ausgesetzt wurden, ergaben H₂-Produktionsraten von 0,2-0,5 Nml pro kJ absorbierte Strahlungsenergie /8/.
2. Zementsteinproben, die durch Dotierung mit Aktiniden Alpha-Strahlung ausgesetzt wurden, lieferten H₂-Produktionsraten von 0,6-0,7 Nml pro kJ absorbierte Strahlungsenergie /9/.
3. Durch Gamma-Radiolyse von Zementstein wird kein Sauerstoff erzeugt; im Gegenteil, ursprünglich vorhandener Sauerstoff wird rasch verbraucht /7/8/9/.
4. Durch Alpha-Radiolyse von Zementstein wird Sauerstoff erzeugt /7/9/.

Für die hier zu betrachtenden Kühlzeiten von etwa 5-6 Jahren kann der Beitrag der Alpha-Strahlung zu der in den Probekörpern absorbierten Wärmeleistung vernachlässigt werden /4/. Erst wenn der Hauptaktivitätsträger Ru-Rh-106 ($T_{1/2} = 368$ d) weitgehend abgeklungen ist, bringt die Alpha-Strahlung einen nicht mehr zu vernachlässigenden Beitrag. In dem hier vorliegenden Fall haben wir es also fast ausschließlich mit Beta/Gamma-Radiolyse zu tun.

Unter Berücksichtigung des in den Probekörpern eingestellten W/Z-Werts von 0,43 wird bei der Abschätzung der zu erwartenden H₂-Produktionsraten von einem G_{H2}-Wert für beta/gamma-Radiolyse von:

$$G_{H_2} = 0,45 \text{ Nml H}_2 \text{ pro kJ} = 0,45 \text{ Nml H}_2 \text{ pro } 10^6 \text{ Gy pro g}$$

ausgegangen. Dieser Wert stellt ein "best estimate" über die aus der Literatur bekannten G_{H_2} -Werte für die Beta/Gamma-Radiolyse von Zementstein dar.

Die in den Probekörpern in Form von Beta/Gamma-Strahlung absorbierte Wärmeleistung läßt sich aus ihrem Aktivitätsinventar A_i (siehe Tab.3) und den Absorptionsfaktoren F_i (siehe Tab.5) berechnen. Aus der absorbierten Wärmeleistung kann mit Hilfe des obigen G_{H_2} -Werts die für die Probekörper zu erwartende H_2 -Produktionsrate abgeschätzt werden. Ebenso kann aus der absorbierten Wärmeleistung die mittlere Dosisleistung, die im Inneren der Probekörper herrscht, berechnet werden.

Tabelle 6 faßt die Ergebnisse dieser Abschätzung zusammen. An den Probekörpern Nr.1, Nr.6 und Nr.7 wurde die nukleare Wärmeleistung kalorimetrisch mit Hilfe eines totalabsorbierenden Wärmeflußkalorimeters ermittelt /11/. Die Messungen wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe von Herrn Dr. Kapulla, Hauptabteilung Ingenieurtechnik, durchgeführt.

Pr. Nr.	FKS- Masse mg	Wärmeleistung ¹⁾		Innere ¹⁾ Dosisleistung Gy/h	H ₂ -Produktions ¹⁾ rate Nml/Tag
		Kal.	mW gamma		
1	238	4,9	4,0 (2,8)	104	0,11
2	541	—	4,5 (3,0)	124	0,12
4	1072	—	6,8 (4,6)	147	0,18
5	1193	—	6,9 (4,6)	174	0,18
6	1153	8,0	8,3 (5,6)	219	0,22
7	442	4,6	3,9 (2,6)	107	0,10
9	2142	—	5,0 (3,4)	110	0,13

1) Bezugszeitpunkt: 30.6.89 ± 5,3 a

Tabelle 6: Ergebnisse der Abschätzung der H_2 -Produktionsraten

Die kalorimetrisch ermittelten Wärmeleistungen sind mit denen zu vergleichen, die wie oben beschrieben aus der gamma-spektrometrischen Analyse des Aktivitätsinventars der Probekörper abgeleitet worden sind. Die auf unterschiedlichen Wegen ermittel-

ten Wärmeleistungen sind in guter Übereinstimmung. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß andere Radionuklide, die gamma-spektrometrisch nicht nachweisbar sind, hinsichtlich der Wärmeleistung für kurze Kühlzeiten keine Rolle spielen.

Die in Klammern aufgeführten Werte geben den Anteil an der Gesamtwärmeleistung an, der gemäß der Absorptionsrechnung in den Körpern absorbiert wird. Der Rest verläßt die Körper hauptsächlich in Form von Gamma-Strahlung.

Die Dosisleistungen, die im Inneren der Probekörper herrschen, belaufen sich auf etwa 100-200 Gy/h. Die Dosisleistung wird fast ausschließlich durch Absorption der hochenergetischen Beta-Teilchen des Rh-106 verursacht.

Die in den Probekörpern infolge der Radiolyse des Zementsteins zu erwartenden H_2 -Produktionsraten belaufen sich auf etwa 0,1-0,2 Nml/Tag. Diese Angaben beziehen sich auf eine Abkühlzeit von 5,3 a. Die H_2 -Produktionsraten sollten der Theorie entsprechend in gleicher Weise zeitlich abnehmen wie die absorbierte nukleare Wärmeleistung. Die nukleare Wärmeleistung wird, wie vorher erwähnt, fast ausschließlich durch den Aktivitätsgehalt der Probekörper an Ru-Rh-106 bestimmt. Insofern kann zur Auswertung der Versuche näherungsweise angenommen werden, daß die H_2 -Produktionsraten mit der Halbwertszeit des Ru-106 von $T_{1/2} = 368$ d abnehmen.

7. Experimentelle Ermittlung der H_2 -Produktionsraten

Zur Ermittlung der durch Radiolyse verursachten H_2 -Produktionsraten wurden die Zementsteinkörper Nr.2 und Nr.5 in den vorher beschriebenen Meßbehältern fernbedient gasdicht verschlossen. Die Meßbehälter wurden in eigens zu diesem Zweck gefertigten Abschirmbehältern verpackt, dekontaminiert und aus der Heißen Zelle ausgeschleust. Die nachfolgenden Standversuche wurden im Labor durchgeführt.

Das Leervolumen der Behälter wurde durch Auslitern ermittelt. Das Leervolumen für Probe Nr.2 betrug 65 ml, bzw. 63 ml für Probe Nr.5.

Das Leervolumen der Behälter war beim Verschließen mit Luft atmosphärischer Zusammensetzung befüllt. Der Anfangsdruck entsprach Atmosphärendruck, also ca. 1013 mbar.

Auf der Basis der vorher gemachten Abschätzung (siehe hierzu Abschnitt 6.) wäre zu erwarten, daß der Behälterdruck infolge der Radiolyse-Wasserstoff-Produktion um ca. 2-3 mbar pro Tag zunehmen würde. Entsprechend sollte die H_2 -Konzentration des Behältergases um ca. 0,2-0,3 % pro Tag ansteigen.

Abb. 3 zeigt den gemessenen Behälterdruck als Funktion der Verschußzeit für die Probe Nr.5. Anstatt der erwarteten Druckzunahme infolge der Radiolyse-Wasserstoff-Produktion zeigte sich eine kontinuierliche Abnahme des Behälterdrucks. Nach einer Standzeit von 48 d, 199 d und 309 d wurden aus dem Meßbehälter Gasproben mit Hilfe vorevakuierten Gasmäuse entnommen. Die Gasmäuse hatten ein Volumen von etwa 5 ml. Durch die Entnahme der Gasproben nimmt der Behälterdruck jeweils sprunghaft um etwa 100 mbar ab. In Abb. 3 werden ebenfalls die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse der entnommenen Gasproben aufgeführt.

Die Ursache für die kontinuierliche Abnahme des Behälterdrucks liegt darin, daß der mit der Probe eingeschlossene Luftsauerstoff (21% der ursprünglichen Gasfüllung) im Laufe der Standzeit verbraucht bzw. chemisch umgesetzt wird.

Entgegen den Erwartungen werden in dem Behältergas nur sehr geringe H_2 -Konzentrationen nachgewiesen. Zwar nimmt die H_2 -Kon-

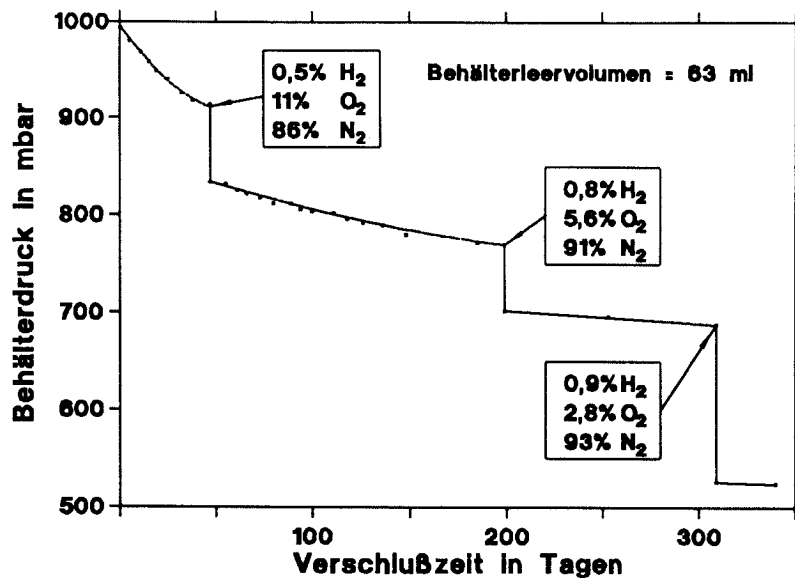


Abb.3: Behälterdruck als Funktion der Standzeit für Probe Nr.5

zentration im Laufe der Verschlußzeit langsam zu, erreicht aber nach 309 d nur eine Konzentration von 0,9%. Dies entspricht einem insgesamt produzierten H₂-Volumen von 0,43 Nml. Wenn man überhaupt von einer H₂-Produktion sprechen kann, so ist diese sehr gering und entspricht in keiner Weise den theoretischen Erwartungen.

In Tabelle 7 wird die innerhalb gewisser Verschlußzeiten gemessene H₂-Produktion mit der verglichen, die theoretisch auf der Basis eines G_{H₂}-Werts von 0,45 zu erwarten gewesen wäre. Bei der Abschätzung der theoretisch innerhalb gewisser Zeiträume zu

Proben-Nr.	Verschlußzeit Tage	H ₂ -Produktion Nml	
		gemessene	erwartete ¹⁾
2	48	0,52	5,5
5	48	0,29	8,3
5	199	0,40	30
5	309	0,43	42

1) Basis: G_{H₂} = 0,45 Nml H₂ pro 10⁶ Gy und g Zementstein

Tabelle 7: Vergleich der gemessenen und der theoretisch erwarteten H₂-Produktion für die Probekörper Nr.2 und Nr.5

erwartenden H_2 -Produktion wurde unterstellt, daß die H_2 -Produktionsrate (siehe Tabelle 6) exponentiell mit der Halbwertszeit des Ru-106 von $T_{1/2} = 368$ d abnimmt. Die zu erwartende H_2 -Produktion wurde dann durch Integration berechnet.

Der Vergleich zeigt, daß für eine kurze Verschußzeit von 48 d die gemessene H_2 -Produktion um mindestens eine Größenordnung hinter der theoretisch zu erwartenden H_2 -Produktion zurückbleibt. Für längere Verschußzeiten wird die Diskrepanz noch größer.

Es bleibt also festzustellen, daß die gemessene H_2 -Produktion, sehr gering und in keiner Weise mit den bekannten Radiolyse-
daten für Zementstein erklärbar ist. Eine Verfälschung dieses Ergebnisses infolge von Behälterleckagen kann praktisch ausgeschlossen werden.

8. Reaktionen von Wasserstoff mit Feedklärschlamm

Grundsätzlich gibt es zwei alternative, bzw. sich ergänzende Interpretationsansätze, um die eben festgestellte Diskrepanz zu erklären:

1. Die Rekombination der primär durch die Radiolyse von Zementstein gebildeten Radikale wird durch die Anwesenheit des FKS so beeinflusst, daß Wasserstoff als stabiles Radiolyseprodukt nicht in Erscheinung tritt.
2. Die Radiolyse von Zementstein führt zwar zur Bildung von Wasserstoff als gasförmigem Radiolyseprodukt; der erzeugte Wasserstoff wird aber in der Matrix oder an Bestandteilen des FKS chemisch gebunden und tritt deshalb in der Gasphase nicht in Erscheinung.

Die in den nächsten Abschnitten beschriebenen Experimente dienten dazu, den zweiten Interpretationsansatz näher zu beleuchten:

a) Umsetzung von extern angebotenem Wasserstoff in Probekörper Nr.2

Die Gasatmosphäre des Meßbehälters mit Probekörper Nr.2 wurde gegen reinen Wasserstoff ausgetauscht. Dazu wurde der Meßbehälter mehrfach evakuiert und jeweils mit Wasserstoff befüllt. Dabei wurde darauf geachtet, daß der Probe beim Evakuieren möglichst wenig Feuchte entzogen wurde.

Nachfolgend wurde der Wasserstoffdruck in dem Meßbehälter kontinuierlich registriert. Die Ergebnisse des Standversuchs unter H_2 -Atmosphäre zeigt Abb. 4.

Beginnend bei einem Fülldruck von 1016 mbar nahm der H_2 -Druck innerhalb von 48 h kontinuierlich auf 642 mbar ab. Danach wurde Wasserstoff in den Meßbehälter bis auf einen Druck von 1081 mbar nachgefüllt, um das H_2 -Angebot für die Probe zu erhöhen. Der H_2 -Druck nahm weiterhin, wenn auch mit einer verlangsamten Rate, ab.

Die Auswertung des Standversuchs ergab, daß die Probe Nr. 2 bei Raumtemperatur innerhalb von 100 d 48 Nml H_2 aus der Gasphase aufgenommen hatte. Der überwiegende Teil der H_2 -Aufnahme erfolgte dabei in den ersten wenigen Tagen.

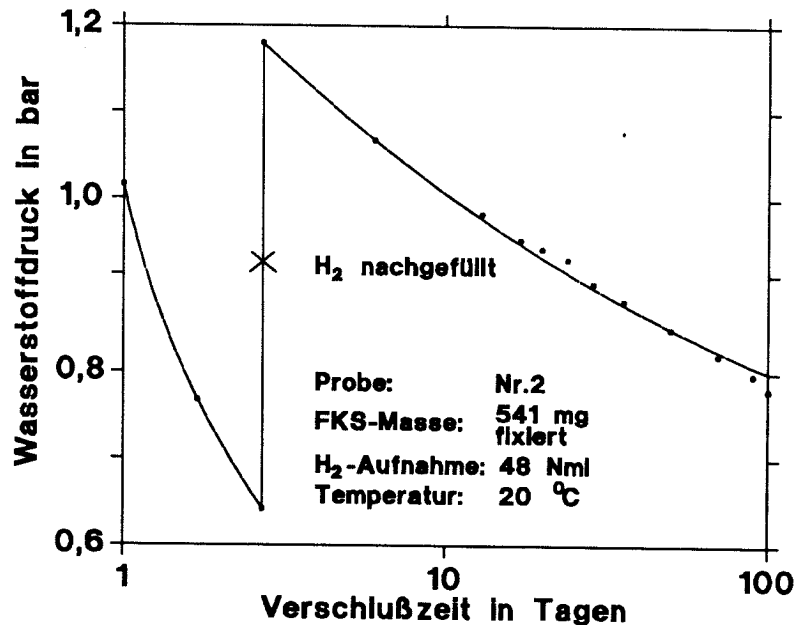


Abb. 4: Druckstandversuch mit Probe Nr.2 unter reiner H_2 -Atmosphäre

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde ein Kontrollexperiment mit einem Zementsteinkörper, der nicht mit FKS dotiert war, durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die H_2 -Aufnahme eines reinen Zementsteinkörpers, wie zu erwarten, zu vernachlässigen ist. Auch kann ausgeschlossen werden, daß der Meßbehälter aus Edelstahl Wasserstoff aus der Gasphase bindet bzw. chemisch umsetzt.

Der Standversuch mit dem Probekörper Nr. 2 beweist zweifelsfrei, daß der in dem Zementstein enthaltene FKS größere Mengen an Wasserstoff aus der Gasphase bindet bzw. chemisch umsetzt. Andere Ursachen für die beobachtete Abnahme des H_2 -Drucks, wie z.B. Behälterleckagen, können praktisch ausgeschlossen werden.

b) Umsetzung von Wasserstoff durch unfixierten FKS

Die Ergebnisse des im letzten Abschnitt beschriebenen Druckstandversuchs zeigen, daß in Zementstein fixierter FKS eine starke Affinität zur Aufnahme von Wasserstoff besitzt. In einem weiteren Experiment sollte untersucht werden, ob FKS auch in unfixierter Form Wasserstoff bindet.

Dazu wurde die FKS-Probe Nr.3, die aus der Auflösecharge Nr.9 stammte (siehe Tabelle 1), in eines der bekannten Meßgefäße gasdicht verschlossen. Das Leervolumen des Behälters betrug 118 ml. Der Behälter wurde evakuiert und mit reinem Wasserstoff bei Raumtemperatur auf einen Druck von 953 mbar befüllt. Abb. 5 zeigt den sich ergebenden H_2 -Druck über der FKS-Probe als Funktion der Verschußzeit.

Die FKS-Probe nimmt, wie erwartet, den angebotenen Wasserstoff begierig auf, was sich durch eine entsprechende Abnahme des Behälterdrucks bemerkbar macht. Nach einer Verschußzeit von 22 h wurde ein Behälterdruck von 243 mbar erreicht. Der H_2 -Druck wurde darauf auf 993 mbar ergänzt und nach weiteren 4,5 h nochmals auf 1918 mbar aufgefüllt.

Nach einer Reaktionszeit von etwa 50 h bleibt der Behälterdruck nahezu konstant; die FKS-Probe nimmt keinen weiteren Wasserstoff mehr auf. Die Probe ist offensichtlich mit Wasserstoff bei Raumtemperatur gesättigt. Insgesamt wurde von der FKS-Probe während des Standversuchs über 42 d ein H_2 -Volumen von 152 Nml aufgenommen.

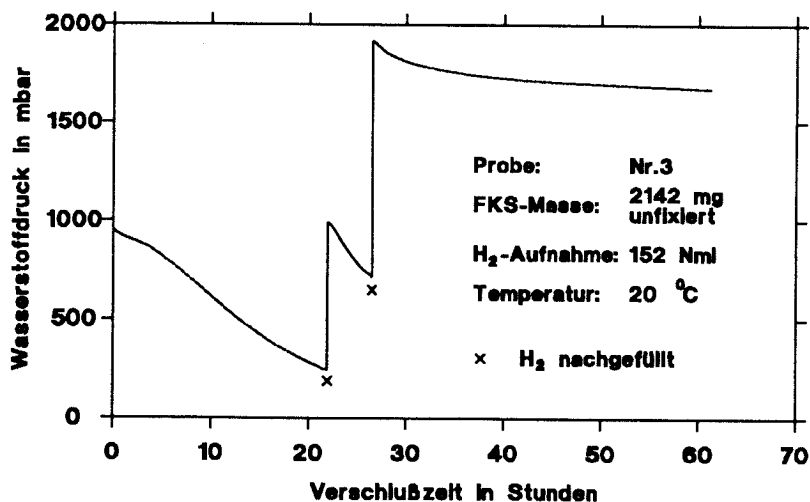


Abb. 5: Druckstandversuch mit FKS-Probe Nr. 3 unter reiner H_2 -Atmosphäre

c) Sorptions- und Desorptionsverhalten von Wasserstoff an FKS bei erhöhten Temperaturen

In den letzten beiden Abschnitten wurde festgestellt, daß Wasserstoff in erheblichen Mengen von FKS gebunden wird. Zu fragen ist nach den physikalisch-chemischen Ursachen für die starke Affinität des FKS zur Aufnahme von Wasserstoff.

Aus Arbeiten, die im Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) durchgeführt worden sind /12/, ist bekannt, daß FKS sowohl aus oxidischen als auch aus metallischen Phasen besteht. Bei den oxidischen bzw. oxidhydratischen Phasen handelt es sich um sogenannte Nachfällungen; bestimmte Spaltprodukte, die bei der Auflösung des Brennstoffs in heißer Salpetersäure in Lösung gegangen sind, fallen nach dem Abkühlen der Säure wegen Überschreitung des Löslichkeitsprodukts wieder aus.

Die metallischen Phasen sind Spaltproduktausscheidungen, die sich im Laufe der Reaktorbestrahlung durch Agglomeration in dem UO_2 -Gitter gebildet haben. Diese Primärpartikel sind in Salpetersäure nur schlecht löslich und fallen daher bei der Auflösung des Brennstoffs als fester Rückstand an. Die metallischen Phasen bestehen im wesentlichen aus Mischmetallen der Spaltprodukte Zr, Mo, Tc, Ru, Rh und Te und den Aktiniden U und Pu. Von den meisten dieser Metalle ist bekannt, daß diese unter Aufnahme von Wasserstoff zur Hydridbildung neigen /12/.

Zur Erklärung der beobachteten H_2 -Umsetzung ist es naheliegend zu vermuten, daß die metallischen Bestandteile des FKS unter Aufnahme von Wasserstoff zu Metallhydriden reagieren. Dem steht entgegen, daß die Beladung der oben aufgeführten Metalle mit Wasserstoff im allgemeinen nur bei erhöhten Temperaturen abläuft /13/. Andererseits handelt es sich bei den metallischen FKS-Phasen um komplexe Mischmetalle, auf die das bekannte Hydrierungsverhalten der reinen Metalle nicht übertragbar sein muß. Zudem ist wegen des extrem feinen Kornspektrums des FKS zu erwarten, daß Hydrierungsreaktionen beschleunigt und möglicherweise bei niedrigeren Temperaturen ablaufen.

Der in Metallhydriden gespeicherte Wasserstoff läßt sich im allgemeinen bei hohen Temperaturen aus diesen wieder austreiben /13/. Die Bildung von Metallhydriden ist also ein reversibler chemischer Prozeß.

Mit dem in der Folge beschriebenen Experiment wurden zwei Zielsetzungen verfolgt:

1. Einerseits sollte eine FKS-Probe hergestellt werden, die vollständig mit Wasserstoff gesättigt ist.
Die so vorbehandelte Probe dürfte nach der Zementierung keine weitere Aufnahmekapazität für Wasserstoff mehr haben; ein Zementsteinkörper mit wasserstoff-gesättigtem FKS sollte daher eine H_2 -Produktionsrate aufweisen, die den theoretischen Erwartungen entspricht. (siehe hierzu Abschnitt d))
2. Daneben sollte gezeigt werden, daß die Aufnahme von Wasserstoff ein reversibler chemischer Vorgang ist, der dem bekannten Verhalten von Metallhydriden ähnelt.

Im ersten Experimentschritt wurde die FKS-Probe Nr.4 mit einer Masse von 1,072 g bei Raumtemperatur wie vorher beschrieben mit Wasserstoff beladen. Dabei nahm die Probe innerhalb von etwa 2 h insgesamt 280 Nml H_2 auf.

Anschließend wurde die Probe unter Wasserstoffatmosphäre bis auf etwa 400 °C aufgeheizt. Dabei wurde der vorher bei Raumtemperatur aufgenommene Wasserstoff wieder in die Gasphase des Meßbehälters freigesetzt. Während des Abkühlvorgangs nahm die Probe 460 Nml H_2 des im Überschuß angebotenen Wasserstoffs auf. Es kann davon ausgegangen werden, daß die so vorbehandelte Probe mit Wasserstoff bis zur Sättigung beladen ist.

Im dritten Experimentschritt wurde der Meßbehälter zunächst bis auf einen H_2 -Restdruck von etwa 330 mbar evakuiert. Beim Evakuieren wurde keine Desorption von Wasserstoff beobachtet. Anschließend wurde die Temperatur der Probe, beginnend bei Raumtemperatur, schrittweise bis auf 450 °C erhöht. Nach jeder Temperaturerhöhung wurde solange abgewartet, bis sich ein Gleichgewichtsdruck in dem Meßgefäß eingestellt hatte. Abb. 6 zeigt

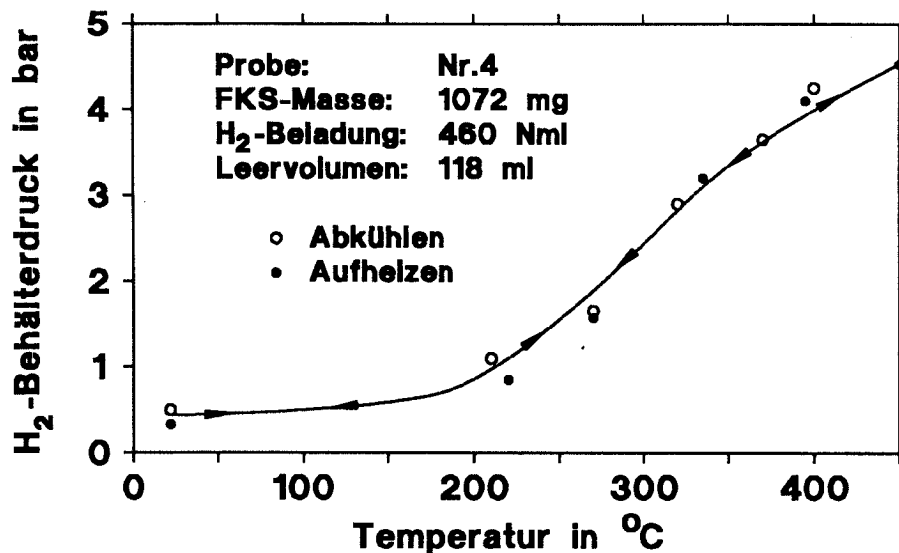


Abb. 6: H₂-Gleichgewichtsdruck als Funktion der Temperatur für FKS-Probe Nr. 4

den in dieser Weise gemessenen H₂-Gleichgewichtsdruck als Funktion der Probentemperatur.

Unterhalb von etwa 200 °C nimmt der Behälterdruck nur geringfügig zu. Bis zu dieser Temperatur wird praktisch kein Wasserstoff von der Probe desorbiert. Die leichte Druckzunahme kann durch die thermische Expansion des Restgases erklärt werden. Ab 200 °C nimmt der Behälterdruck infolge fortschreitender Desorption des vorher aufgenommenen Wasserstoffs stetig zu. Bei 450 °C ist der Wasserstoff fast vollständig von der Probe desorbiert. Fast der gesamte von der Probe aufgenommene Wasserstoff befindet sich in der Gasphase des Behälters.

Beim Abkühlen wird der während des Aufheizvorgangs desorbierte Wasserstoff von der Probe wieder aufgenommen. Dabei stellen sich näherungsweise die gleichen H₂-Drücke wie beim Aufheizen ein. Bei Raumtemperatur wird der Ausgangsdruck nahezu wieder erreicht.

Die Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff durch FKS ist also ein reversibler Prozeß, der dem bekannten Sorptions- und Desorptionsverhalten von Metallhydriden entspricht.

d) H_2 -Produktion in Zementsteinkörpern mit vorhydriertem FKS

In den Abschnitten 8b) und 8c) wurde festgestellt, daß FKS, ob in zementierter Form oder als unfixiertes Material, eine hohe Aufnahmekapazität für Wasserstoff besitzt. Die Diskrepanz zwischen den gemessenen und den theoretisch zu erwartenden H_2 -Produktionsraten könnte dadurch erklärt werden, daß der durch Radiolyse erzeugte Wasserstoff während der Standversuche von dem FKS chemisch gebunden und damit der Gasphase entzogen wird bzw. diese erst gar nicht erreicht.

Wenn dies so ist, sollten Probekörper, deren FKS-Gehalt z.B. durch externe Beladung mit Wasserstoff gesättigt ist, die theoretisch zu erwartende H_2 -Produktionsrate in voller Höhe aufweisen. Um dies experimentell zu überprüfen, wurden Standversuche mit zwei Probekörpern durchgeführt, deren FKS vorab mit Wasserstoff gesättigt worden war.

Die Zementierung der beiden "vorhydrierten" FKS-Proben erfolgte unmittelbar in den Edelstahlgefäßen, in denen die Wasserstoffbeladung des FKS durchgeführt worden ist. Das Verfahren unterscheidet sich insofern von dem in Kapitel 3 beschriebenen.

Um mögliche spontane Reaktionen des "hydrierten" FKS mit Luft zu vermeiden, wurden in die evakuierten Gefäße vorab 36 ml Wasser per Unterdruck hineingesaugt. Nach dem Öffnen der Gefäße wurden unter Rühren jeweils 75 g Zement portionsweise der wässrigen FKS-Suspension zugesetzt. Unmittelbar danach wurden die Gefäße wieder verschlossen. Die Aushärtung der Probekörper erfolgte also in den gasdicht verschlossenen Meßbehältern.

In der Folge wird der Probekörper Nr.3 mit dem bei Raumtemperatur gesättigten FKS (vergleiche Abschnitt 8b)) als "kalt-hydrierte" Probe angesprochen. Entsprechend wird der Probekörper Nr.4, der den bei erhöhten Temperaturen beladenen FKS enthält (vergleiche Abschnitt 8c), als "heiß-hydrierte" Probe bezeichnet.

Abb. 7 zeigt die Ergebnisse des Druckstandtests mit der "kalt-hydrierten" Probe Nr.3. Der Meßbehälter enthielt zu Beginn des

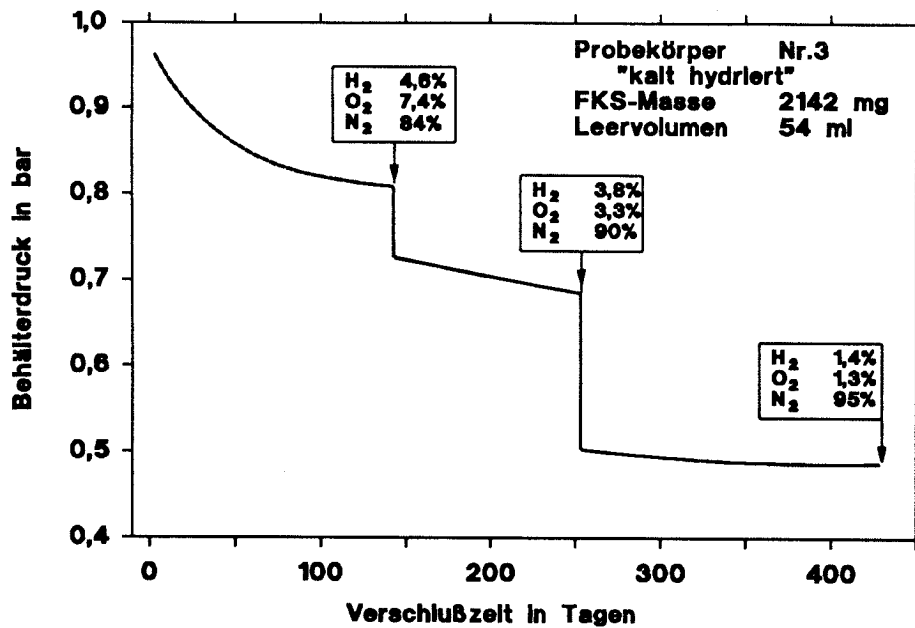


Abb. 7: Druckstandversuch mit dem Probekörper Nr. 3; dotiert mit "kalt-hydriertem" FKS

Versuchs Luft atmosphärischer Zusammensetzung bei Normaldruck. In der Anfangsphase, bis zur ersten Gasprobenahme nach 143 Tagen, nimmt der Behälterdruck exponentiell bis auf einen Druck von etwa 840 mbar kontinuierlich ab. Dies liegt in erster Linie daran, daß der Sauerstoff der ursprünglichen Luftfüllung verzehrt wird. Gleichzeitig erreicht die H₂-Konzentration nach 143 Tagen Standzeit einen Wert von 4,6%. Dies entspricht einem freigesetzten H₂-Volumen von 2 Nml. In den beiden nachfolgenden Zeitabschnitten nimmt überraschenderweise die H₂-Konzentration wieder ab. Nach einer Standzeit von ca. 430 Tagen erreichen die H₂- und O₂-Konzentrationen Werte von etwa 1%. Das Behältergas besteht praktisch vollständig aus inertem Stickstoff. Der Behälterdruck ist konstant.

Die Interpretation der Ergebnisse des Standversuchs ist schwierig und führt zu keinen eindeutigen Erkenntnissen über die ablaufenden Gasbildungsprozesse.

Es hat den Anschein, daß es sich bei der Freisetzung von Wasserstoff im ersten Zeitabschnitt um einen Anfangseffekt handelt. Die Ursache hierfür könnte z.B. darin bestehen, daß eine geringe Menge des vorher aufgenommenen Wasserstoffs bei der Ze-

mentierung oder beim Abbinden aus dem FKS freigesetzt worden ist. Über längere Zeiten wird der freigesetzte Wasserstoff jedoch von dem FKS wieder aufgenommen oder durch Katalyse mit dem verbliebenen Sauerstoff zu Wasser rekombiniert. Siehe hierzu Kapitel 9. Auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse kann nicht entschieden werden, welcher der beiden Effekte hier überwiegt. Es bleibt aber festzuhalten, daß der Zementsteinkörper Nr. 3 mit "kalt-hydriertem" FKS entgegen den gehegten Erwartungen über Zeiten von mehr als einem Jahr nicht in der Lage ist, den durch Radiolyse in seinem Inneren erzeugten Wasserstoff an die Gasphase abzugeben. Ob dies auf eine noch vorhandene Restkapazität des FKS zur Aufnahme von Wasserstoff zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden.

Um die bei dem Probekörper Nr.3 aufgetretenen Interpretationsschwierigkeiten zu vermeiden, wurde der Druckstandversuch mit der "heiß-hydrierten" Probe Nr.4 unter reiner Ar-Atmosphäre durchgeführt.

Zur Entfernung der Luft aus den Zementporen wurde der Meßbehälter mehrmals evakuiert und mit Argon bis auf 2 bar befüllt. Zu Beginn des Standversuchs betrug der Ar-Druck etwa 2050 mbar.

Abb. 8 zeigt die Ergebnisse des Druckstandversuchs mit der

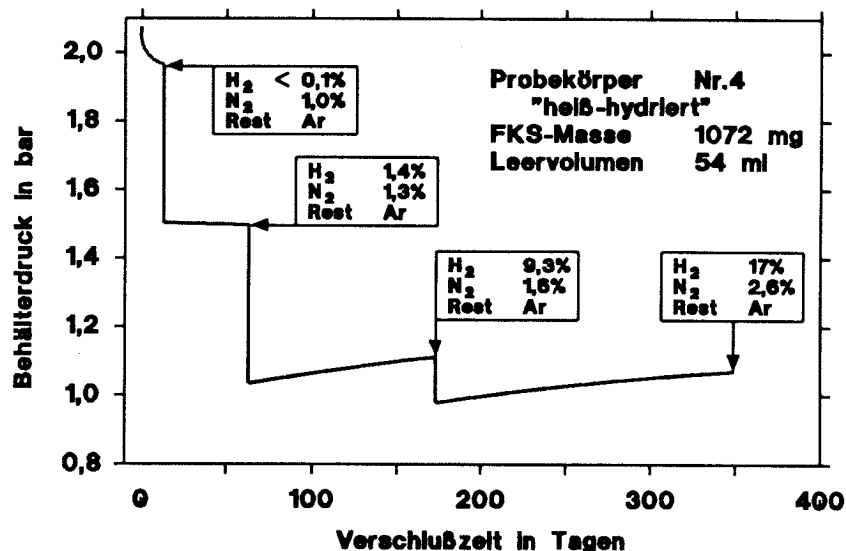


Abb. 8: Druckstandversuch mit dem Probekörper Nr.4; dotiert mit "heiß-hydriertem" FKS

"heiß-hydrierten" Probe Nr.4. In den ersten Versuchstagen wird eine Abnahme des Behälterdrucks um etwa 100 mbar beobachtet. Diese wird dadurch verursacht, daß sich zwischen dem freien Gasraum des Meßbehälters und dem Porensystem des Zementsteins ein Druckgleichgewicht einstellt. Ab einer Standzeit von 63 Tagen wird eine langsame, aber stetige Zunahme des Behälterdrucks beobachtet. Diese rührt daher, daß aus dem Probenkörper stetig Wasserstoff in den freien Gasraum des Behälters freigesetzt wird. Die Ergebnisse der Gasanalysen zeigen eine zeitliche Zunahme der H_2 -Konzentration des Behältergases. Der beobachtete Druckanstieg kann durch die Zunahme der H_2 -Konzentration vollständig erklärt werden. Die parallel dazu verlaufende Zunahme der N_2 -Konzentration von 1,0% auf 2,6% rührt daher, daß in dem Porensystem des Zementsteins nach der Spülung mit Ar noch gewisse Restmengen Luft vorhanden waren. Im Laufe der Standzeit geraten diese durch Diffusion in den freien Gasraum.

Der mit "heiß-hydriertem" FKS dotierte Zementsteinkörper Nr.4 produziert also tatsächlich in Einklang mit unseren Erwartungen gewisse Mengen an Radiolyse-Wasserstoff. Zu fragen bleibt aber, ob sich die gemessenen H_2 -Produktionsraten in Übereinstimmung mit unseren theoretischen Abschätzungen befinden.

Probekörper Nr.	Verschluß- zeit Tage	gemessene erwartete ¹⁾ H ₂ -Produktion Nml	
Nr.3 "kalt hydriert"	143	2,0	16
	253	1,6	26
	429	0,9	38
Nr.4 "heiß hydriert"	13	< 0,1	2,0
	63	1,1	9,3
	173	5,9	23
	349	11	40

1) Basis: $G_{H_2} = 0,45 \text{ Nml } H_2 \text{ pro } 10^6 \text{ Gy und g Zementstein}$

Tabelle 8: Vergleich der gemessenen und der theoretisch erwarteten H_2 -Produktion für die Probekörper Nr.3 und Nr.4

In Tabelle 8 werden die innerhalb der verschiedenen Versuchsschnitte produzierten H_2 -Volumina mit denen verglichen, die auf der Basis des bekannten Inventars und eines G_{H_2} -Werts von 0,45 zu erwarten gewesen wären. Der Vergleich zeigt, daß für die "kalt-hydrierte" Probe Nr.3 nach einer Verschußzeit von 429 Tagen nur etwa 2% des erwarteten Wasserstoffs im Gasraum nachweisbar waren. Dagegen wurden bei der "heiß-hydrierten" Probe für Verschußzeiten von 173 bzw. 349 Tagen 25-30% des theoretisch erwarteten Wasserstoffs im Gasraum des Behälters nachgewiesen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die "kalt-hydrierte" Probe über Zeiten von mehr als einem Jahr, oder mindestens solange noch Luftsauerstoff vorhanden war, praktisch keinen Radiolyse-Wasserstoff produziert.

Die "heiß-hydrierte" Probe weist dagegen unter Inertgasatmosphäre eine deutlich höhere H_2 -Produktionsrate auf; sie ist um den Faktor 3-4 geringer als die theoretisch erwartete.

9. Katalytische Rekombination von Sauerstoff und Wasserstoff

Wie in Kapitel 8c) bereits dargelegt, enthält FKS in nennenswerten Mengen die Platin-Elemente Pd, Rh und Ru. Diese Elemente sind wegen ihrer katalytischen Eigenschaften bekannt. Außerdem liegt der FKS in der Zementsteinmatrix in einer hochdispersen, die Katalyse begünstigenden Form vor.

Man könnte deshalb mutmaßen, daß der FKS wegen seiner katalytischen Wirksamkeit in den Rekombinationsprozeß der primär entstandenen Radikale eingreift und auf diesem Wege die Bildung bzw. Freisetzung von Radiolyse-Wasserstoff unterdrückt. Ebenso ist denkbar, daß der Radiolyse-Wasserstoff zwar erzeugt, aber in Anwesenheit von Luftsauerstoff durch Katalyse zu Wasser re-kombiniert wird.

Um dieser Frage nachzugehen, wurde der Probekörper Nr.2, der mit 541 mg FKS dotiert war, in einem der bekannten Meßbehälter mit Gasgemischen knallgasähnlicher Zusammensetzung beaufschlagt. Bei einem Teil der Umsetzversuche wurde das Knallgas mit Argon verdünnt, um eine spontane Umsetzung zu vermeiden. Abb. 9 zeigt die Ergebnisse eines solchen Umsetzversuchs. Das Füllgas bestand zu 88% aus O_2 und H_2 ; der Rest waren inerte Gas-komponenten. Ausgehend von einem Fülldruck von etwa 1900 mbar

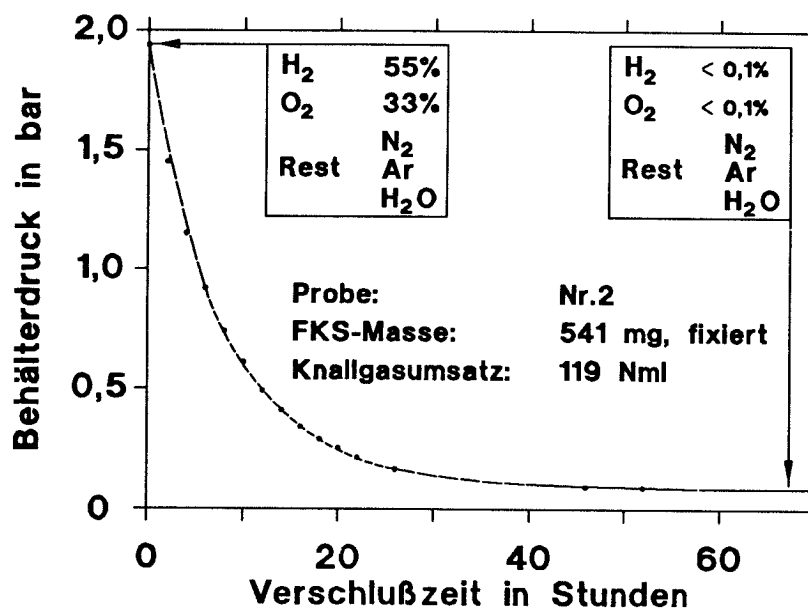


Abb. 9: Druckstandversuch mit Probekörper Nr. 2 unter Knallgas-atmosphäre

nimmt der Behälterdruck innerhalb von etwa 30 h bis auf einen geringen Restdruck ab. Das angebotene Knallgas wird offensichtlich in Anwesenheit des FKS zu Wasser umgesetzt. Die Analyse einer am Ende des Versuchs entnommenen Gasprobe zeigt, daß sich die Knallgaskomponenten vollständig umgesetzt haben. Der Restdruck besteht aus inerten Gaskomponenten.

Die Versuche wurden insgesamt viermal mit demselben Probekörper unter ähnlichen Versuchsbedingungen wiederholt, ohne daß eine Verlangsamung der Reaktionskinetik festzustellen gewesen wäre. Bei den Versuchen wurden insgesamt 350 Nml Knallgas von der Probe umgesetzt.

Zur Absicherung dieses Ergebnisses wurden noch folgende Kontrollexperimente durchgeführt:

1. Ein reiner Zementsteinkörper ohne FKS wurde in einem der Meßbehälter mit Knallgas beaufschlagt. Eine nennenswerte Umsetzung von Knallgas wurde dabei nicht beobachtet.
2. Ein mit Knallgas befüllter Meßbehälter, der einen inaktiven Zementsteinkörper enthielt, wurde über 48 h einer externen Gamma-Bestrahlung mit einer Dosisleistung von etwa 100 Gy/h ausgesetzt. Die Dosisleistung entspricht ungefähr der, die im Inneren eines aktiven Probekörpers herrscht. Vergleiche hierzu Tabelle 6.

Unter externer Bestrahlung wurde ebenfalls keine Umsetzung von Knallgas festgestellt.

Die Kontrollexperimente belegen zweifelsfrei, daß der in der Zementmatrix gebundene FKS die wirksame Komponente ist, die die chemische Reaktion der O_2 - H_2 -Gemische bewirkt. Der Zementkörper und das Metallgefäß sind chemisch inaktiv. Eine Umsetzung durch Wirkung des Strahlenfelds kann ebenfalls ausgeschlossen werden.

10. Übertragung der Ergebnisse auf Großgebände mit homogen zementiertem Feedklärschlamm

In der Folge soll der Versuch unternommen werden, die gewonnenen Erkenntnisse auf Großgebände mit homogen zementiertem FKS zu übertragen.

Gemäß den Wiederaufarbeitungsverträgen, die zwischen deutschen Elektrizitätsversorgungsunternehmen und BNFL abgeschlossen worden sind, müssen die bei der Wiederaufarbeitung in Sellafield anfallenden Abfälle wieder zurückgenommen und in der Bundesrepublik endgelagert werden. Unter diesen Abfallgebänden befinden sich auch solche mit homogen zementiertem FKS. Wegen der möglichen Konsequenzen für die Zwischen- und Endlagerung ist die Gasbildung dieser Gebände von Interesse.

In Tabelle 9 werden die Spezifikationen der BNFL für die 500-l-Gebände mit homogen zementiertem FKS aufgeführt, soweit diese hier von Bedeutung sind /14/. Gemäß den Spezifikationen von BNFL muß für die ersten 50 a, abhängig vom Zeitpunkt der Wiederauf-

Matrix	Hochofenasche + Portlandzement 10 : 1 W/Z = 0,35
FKS-Masse	12 kg
Wärmeleistung T ₀ = 5 a ²⁾ T ₀ = 7 a T ₀ = 10 a	50 Watt 13 Watt 3,5 Watt
H ₂ -Produktion ¹⁾ T ₀ = 5 a ²⁾ T ₀ = 7 a T ₀ = 10 a	0,47 Nm ³ 0,25 Nm ³ 0,16 Nm ³

Tabelle 9: Spezifikationen der BNFL für 500-l-Gebände mit homogen zementiertem FKS aus /14/

1) Integrierte H₂-Produktion in den ersten 50 a nach Bestrahlungsende

2) T₀: Zeit zwischen Bestrahlungsende und Wiederaufarbeitung

arbeitung, mit einer integrierten H_2 -Produktion von 0,16-0,47 Nm^3 gerechnet werden.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß die Freisetzung von Radiolyse-Wasserstoff aus Proben von homogen zementiertem FKS aufgrund von zwei unabhängig voneinander ablaufenden Reaktionsmechanismen stark reduziert wird.

- 1) Der im Porenraum der Verfestigungsmatrix vorliegende Wasserstoff wird von FKS chemisch gebunden. Die Aufnahmefähigkeit des FKS für Wasserstoff ist begrenzt.
- 2) Gasgemische aus O_2 und H_2 sind im Porenraum der Verfestigungsmatrix auf Dauer nicht existenzfähig. Beide Komponenten werden von dem FKS katalytisch zu Wasser rekombiniert. Im Prinzip ist die H_2 -Umsetzkapazität unbegrenzt, solange genügend Sauerstoff in den Poren vorliegt.

Zunächst soll diskutiert werden, ob und in welchem Maße eine Reduzierung der zu erwartenden Freisetzung von Wasserstoff aus Großgebinden aufgrund des ersten der beiden genannten Reaktionsmechanismen zu erwarten ist.

Proben-Nr.	Reaktionszeit Tage	Umgesetztes H_2 -Volumen Nml	H_2 -Umsetzkapazität Nml/g FKS	Versuchsbedingungen
2	4	48	90	fixiert, RT
3	2,5	152	71	unfixiert, RT
4	Stunden	460	430	unfixiert, 450°C

Tabelle 10: H_2 -Umsetzkapazität von FKS; vergleiche Kapitel 8

In Tabelle 10 werden die H_2 -Aufnahmekapazitäten von FKS, die unter verschiedenen experimentellen Randbedingungen ermittelt worden sind (siehe Kapitel 8), zusammenfassend dargestellt. Bei Raumtemperatur besitzt der FKS eine H_2 -Aufnahmekapazität von 71-90 Nml H_2 /g FKS, die in sehr kurzen Zeiten ausschöpfbar ist. Dies ist unabhängig davon, ob der FKS in fixierter oder unfi-

xierter Form vorliegt. Bei hohen Temperaturen bis zu 450 °C ist die Aufnahmekapazität noch um den Faktor fünf höher.

Gehen wir konservativerweise davon aus, daß langfristig (z.B. in den ersten 50 a) eine Aufnahmekapazität von nur 100 Nml/g FKS für Wasserstoff verfügbar ist, so besitzt ein BNFL-Gebinde mit 12 kg FKS ein H₂-Aufnahmepotential von 1,2 Nm³. Dieses Potential ist groß verglichen mit den von BNFL spezifizierten H₂-Produktionsraten (siehe Tabelle 9).

Für gasdicht verschlossene Gebinde wäre demnach zu erwarten, daß mindestens der Radiolyse-Wasserstoff der ersten 50 a von dem FKS aufgenommen wird. BNFL sieht jedoch vor, die Gebinde nicht gasdicht zu verschließen. In den Behälterdeckel wird ein gasdurchlässiges Filterelement eingesetzt.

Unter diesen Bedingungen ist nicht auszuschließen, daß ein Teil des produzierten Wasserstoffs durch Diffusion oder durch äußere Luftdruckschwankungen aus der Abfallmatrix entweicht, ohne von dem FKS absorbiert worden zu sein.

Solange nicht gasdicht verschlossene Gebinde in Luft gelagert werden, ist davon auszugehen, daß im Porensystem des Fixierungsmaterials ein gewisser O₂-Partialdruck vorhanden ist. Liegt in den Poren gleichzeitig radiolytisch erzeugter Wasserstoff vor, so werden beide Gaskomponenten in Kontakt mit dem FKS katalytisch zu Wasser reagieren. Verbrauchter Sauerstoff kann durch Diffusion aber auch durch "Atmen" in das Porensystem nachgeliefert werden. Entscheidend hierfür ist das Diffusionsverhalten von Sauerstoff und die Gasdurchlässigkeit des Fixierungsmaterials.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß es zwei voneinander unabhängige Reaktionsmechanismen gibt, die die prognostizierte Freisetzung von Radiolyse-Wasserstoff aus BNFL-Gebinden mit homogen zementiertem FKS stark reduzieren oder vollständig verhindern. Zur Absicherung ist es aber angezeigt, diese Erkenntnis durch ein Meßprogramm mit realen BNFL-Gebinden zu erhärten, sobald solche verfügbar sind.

11. Freisetzung von Kr-85 aus homogen zementiertem Feed- klärschlamm

Hauptgegenstand unserer Untersuchungen war die Bildung bzw. Freisetzung von Radiolyse-Wasserstoff aus Proben mit homogen zementiertem Feedklärschlamm. Die während der diversen Standversuche aus den Meßbehältern entnommenen Gasproben wurden nicht nur bezüglich ihrer H_2 -Konzentration, sondern auch hinsichtlich ihres Gehalts an flüchtigen Radionukliden wie H-3, C-14 und Kr-85 untersucht. Der Nachweis der gasförmigen Radionuklide erfolgte radio-gaschromatographisch.

H-3 oder C-14 waren mit einer Ausnahme bei keiner der entnommenen Gasproben nachweisbar. Die untere Nachweisgrenze des Chromatographen lag für diese beiden Isotope bei etwa 10-20 Bq/ml. Bei den meisten Gasproben wurden jedoch erhebliche Kr-85-Aktivitätskonzentrationen festgestellt. Die Ergebnisse der Kr-85-Aktivitätsanalysen sollen in diesem Abschnitt zusammengestellt werden.

Es muß vorausgeschickt werden, daß die FKS-Proben nach ihrer Herstellung bei Temperaturen bis zu 150 °C über ca. 20 h an Luft getrocknet wurden. Es ist nicht auszuschließen, daß ein Teil des in dem FKS gebundenen Kr-85 bei der Temperaturbehandlung entwichen ist.

In der Folge beschränken wir uns auf die Kr-85-Freisetzung aus den Probekörpern Nr.3 und Nr.5, da für diese Proben die meisten Freisetzungsdaten vorliegen.

Der in dem Probekörper Nr.3 enthaltene FKS wurde bei Raumtemperatur mit Wasserstoff bis zur Sättigung beladen. (siehe hierzu Kapitel 8b). Nach dieser Vorbehandlung wurde mit dem so vorhydrierten FKS der Probekörper Nr.3 hergestellt. Dieser wurde unter Luft über etwa 430 Tage gasdicht verschlossen (siehe hierzu die Ergebnisse des Druckstandversuchs in Abb. 7).

Der in dem Probekörper Nr.5 enthaltene FKS wurde dagegen keiner Vorbehandlung ausgesetzt. Der Körper wurde ebenfalls unter Luft verschlossen. Die Ergebnisse des Druckstandversuchs mit Körper Nr.5 zeigt Abb.3.

In Abb.10 wird die durch Analyse der entnommenen Gasproben er-

mittelte Kr-85-Aktivität im Gasraum der beiden Meßbehälter als Funktion der Verschußzeit dargestellt. Die Kr-85-Aktivität im Gasraum der Behälter wächst stetig an. Bei Körper Nr.3 ist eine gewisse Tendenz zur Sättigung zu beobachten. Die innerhalb des

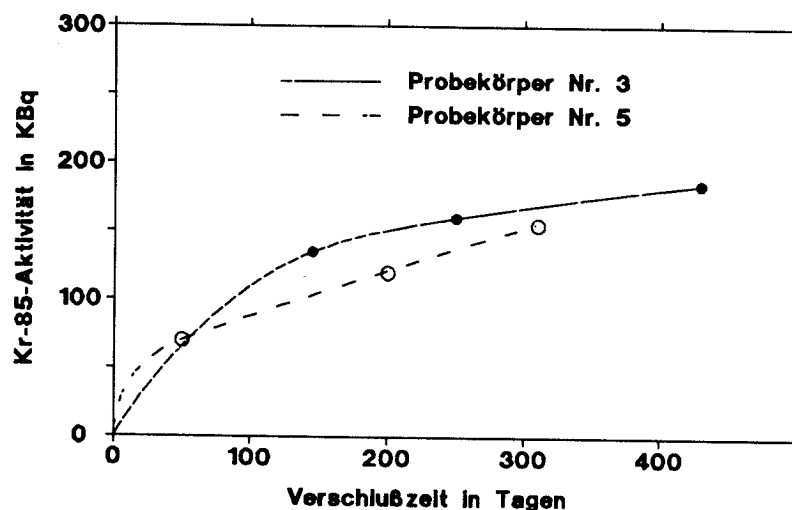


Abb. 10: Kr-85-Freisetzung aus Probekörper Nr. 3+5 als Funktion der Verschußzeit

ersten Jahres aus den Körpern freigesetzten Kr-85-Aktivitäten bewegen sich in dem Bereich von 100-200 kBq.

Die FKS-Probe Nr.4 wurde bei Temperaturen bis zu 450 °C unter Wasserstoff in einem verschlossenen Meßbehälter thermisch behandelt (siehe hierzu Kapitel 8c). Die während dieser Temperaturbehandlung aus der FKS-Probe freigesetzte Kr-85-Aktivität wurde durch Analyse einer entnommenen Gasprobe ermittelt. Bei dem Versuch wurden 1,3 MBq Kr-85 aus der Probe freigesetzt. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß das theoretisch freisetzbare Kr-85-Potential erheblich größer ist als die gemessenen Freisetzungen in Abb. 10.

12. Zusammenfassung

Der Bericht beschreibt experimentelle Untersuchungen zur Bildung von Radiolyse-Wasserstoff in Kleinproben von homogen zementiertem Feedklärschlamm.

Der für die Untersuchungen benötigte Feedklärschlamm wurde durch Auflösung von hochbestrahltem LWR-Brennstoff gewonnen. Aus dem Untersuchungsmaterial wurden Zementsteinkörper hergestellt, die homogen mit Feedklärschlamm dotiert waren.

Ein Teil der Probekörper wurde über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr in Autoklaven gasdicht verschlossen. Die ermittelten H_2 -Produktionsraten erwiesen sich um 1-2 Größenordnungen geringer, als aufgrund des gemessenen Aktivitätsinventars der Probekörper und eines G_{H_2} -Wertes von $0,45 \text{ Nml } H_2 / 10^6 \text{ Gy} \times g$ zu erwarten gewesen wäre.

Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß Wasserstoff in großen Mengen begierig von Feedklärschlamm aufgenommen wird. Dies ist unabhängig davon, ob der Feedklärschlamm in zementierter oder unzementierter Form vorliegt. Sorptions- und Desorptionsversuche legen den Schluß nahe, daß aus den metallischen Komponenten des FKS bei der Wasserstoffaufnahme Metallhydride gebildet werden.

Feedklärschlamm besitzt wegen seines Gehalts an Platinmetallen katalytische Eigenschaften. Versuche, bei denen Probekörper knallgasähnlichen Gasgemischen ausgesetzt wurden, haben gezeigt, daß Wasserstoff in Anwesenheit von FKS zu Wasser oxidiert wird, solange Sauerstoff vorhanden ist.

Das Zusammenwirken der beiden genannten Reaktionstypen ist dafür verantwortlich, daß aus den Probekörpern nur geringste Mengen Radiolyse-Wasserstoff freigesetzt werden.

Eine Übertragung der Ergebnisse unserer Untersuchungen an Kleinproben auf Großgebäude mit homogen zementiertem Feedklärschlamm legt den Schluß nahe, daß entgegen den theoretischen Erwartungen nicht mit einer nennenswerten Freisetzung von Radiolyse-Wasserstoff aus solchen Gebinden für die ersten 50 a zu rechnen ist.

Radioaktives Kr-85 wird während der Reaktorbestrahlung in Feedklärschlamm gebunden. Durch die Zementierung wird dieses teilweise mobilisiert und im Laufe der Zeit aus der Matrix freigesetzt.

10. Literaturverzeichnis

- /1/ K. Kroth, B.G. Brodda, D. Niephaus,
Freisetzung von Radiolysewasserstoff und von Kr-85 aus 200-l-
Abfallfässern mit zementiertem MAW
Jahrestagung Kerntechnik 1988, Seiten 387-390

- /2/ K. Kroth, E. Barnert, P.H. Brücher, H. Lammertz, D. Niephaus,
Formation of Hydrogen and Radioactive Gases in Waste Packages
with Cemented Intermediate Level Waste
Proceedings of the Symposium on Waste Management at Tucson,
Arizona, Feb.26-Mar.1, 1990, to be published

- /3/ R. Kroebel, R. Kraemer
KfK-Prmärbericht, PWA 78/87, 1987

- /4/ P. -G. Maurer,
Systemanalyse zur Untersuchung und Beurteilung von alterna-
tiven Verfestigungsmatrices und -verfahren für Feedklär-
schlamm
Nukem-Bericht FuE-80050, 1980

- /5/ D.C. Kocher, J.S. Smith,
Radioactive Decay Data Tables, DOE/TIC-11026,
National Technical Information Service, 1981, U.S. Department
of Commerce and U.S. Department of Energy

- /6/ R.J. Printz, H. Kühl, V. Hirtz,
Abschätzung der absorbierten Nachzerfallswärme in einer
zementierten FKS-Probe
WTI-Arbeitsbericht WTI/KFA/20/89

- /7/ N.E. Bibler, E.G. Orebaugh, Report DP-1459, 1977

- /8/ H. Möckel, R. Köster, Nucl. Tech., 59, 494, 1982

- /9/ N.E. Bibler, Report DP-1464, 1978

- /10/ N.E. Bibler, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management II, ed. by C.J.M. Northrup, Plenum Press, New York, 585, 1980
- /11/ KfK-Primärbericht 040200 P05 B, 1989
- /12/ H. Kleykamp, KfK-Nachr., Jahrg. 20, 2/88, Seiten 122-126
- /13/ W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz, Metal Hydrides, Academic Press, New York and London, 1968
- /14/ Intermediate Level Residues Specifications, BNFL, March 1990

Danksagung:

Unser Dank gilt Herrn Dr. D. Niephaus, der sich um die Beschaffung des bestrahlten Kernbrennstoffs gekümmert hat.

Die gaschromatographischen Analysen wurden von Frau G. Linse durchgeführt. Wir danken ihr für ihre Sorgfalt.

Bei Herrn Dr. Kapulla und Herrn Heine, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Hauptabteilung Ingenieurtechnik, bedanken wir uns für die Durchführung der kalorimetrischen Messungen.

