



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

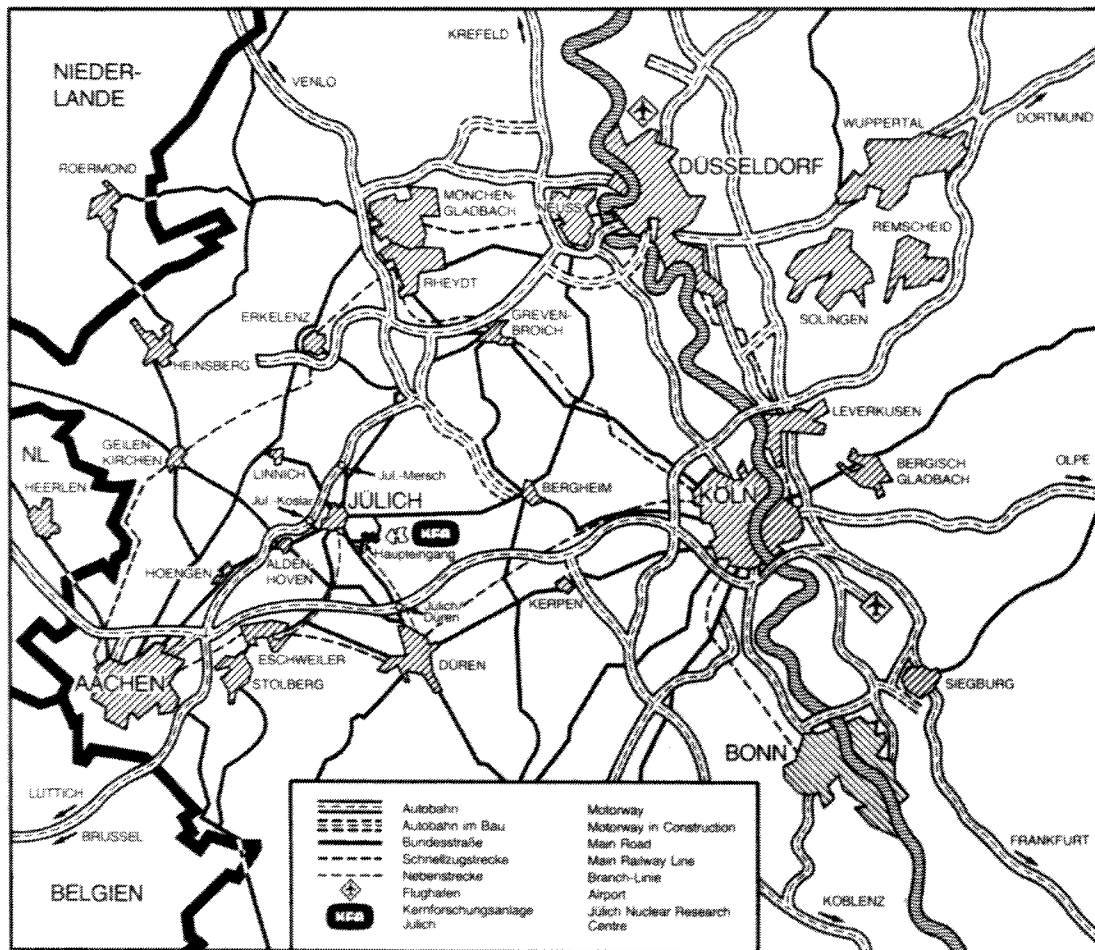
Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung

Untersuchungen zum Druckaufbau in 200-l-Fässern mit hochdruckverpreßtem LAW

von

Kornelius Kroth
Herbert Lammertz

Jüli-2198
April 1988
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2198
 Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung JÜl-2198

**Untersuchungen zum Druckaufbau in
200-l-Fässern mit hochdruckverpreßtem
LAW**

von

Kornelius Kroth
Herbert Lammertz

INVESTIGATIONS WITH RESPECT TO PRESSURE BUILD-UP IN 200 L DRUMS WITH SUPERCOMPACTED LOW LEVEL WASTE (LLW)

by

Kornelius Kroth
Herbert Lammertz

ABSTRACT

In the drum storage facilities of various nuclear power stations, ballooning effects have recently been observed on a limited number of 200 l drums filled with hypercompacted mixed LLW. The ballooning of the drums lid and bottom is due to internal overpressure caused by gas formation in the waste.

The internal drum pressures and the composition of the drum gases were measured on a considerable number of 200 l drums.

Hydrogen, formed by chemical reactions between the waste components, was identified as the pressure generating gas. The reasons for the hydrogen formation were investigated on both real and simulated wastes.

UNTERSUCHUNGEN ZUM DRUCKAUFBAU IN 200-l-FÄSSERN MIT HOCHDRUCKVERPRESSTEM LAW

von

Kornelius Kroth
Herbert Lammertz

KURZFASSUNG

In den Faßlagern verschiedener Kernkraftwerke wurden in letzter Zeit an einzelnen Fässern mit hochdruckverpreßten, leichtradioaktiven Mischabfällen Deckel- und Bodenaufwölbungen beobachtet. Die Aufwölbungen sind die Folge eines inneren Überdrucks, der durch Gasbildung in den Abfällen verursacht wird.

An einer größeren Zahl von druckverdächtigen 200-l-Fässern wurden die inneren Faßdrücke und die Zusammensetzung der Faßgase ermittelt. Reaktionen unter Abfallbestandteilen liefern als druckbildendes Gas Wasserstoff.

Die Ursachen für die Wasserstoffbildung wurden sowohl an echten als auch an Abfallsimulaten ergründet.

1. EINLEITUNG

In den letzten Monaten wurde in den Medien vielfach über sogenannte "radioaktive Blähfässer" berichtet, die in größeren Mengen u. a. in den Lagerhallen deutscher Kernkraftwerke gelagert sind. Außerdem wurde in den Medien das Phänomen der Gasbildung in gewissen radioaktiven Abfällen, fälschlicherweise in unmittelbaren Zusammenhang mit den Vorgängen um die Hanauer Nuklearfirma TRANSNUKLEAR gesetzt.

Gesichert ist, daß u. a. in den Lagerhallen für leicht-radioaktive Abfälle deutscher Kernkraftwerke unter der Vielzahl der dort gelagerten Fässer bisher einige wenige entdeckt wurden, die im Laufe der Lagerzeit einen gewissen Überdruck entwickelt haben. Von dem Phänomen der Gasbildung sind hauptsächlich, aber nicht nur, solche Fässer betroffen, die leicht-aktive Abfälle in hochdruckverpreßter Form enthalten.

Leicht radioaktive Mischabfälle sind solche, die teils brennbar oder unbrennbar, teils völlig unkontaminiert oder höchstens schwach kontaminiert, in größeren Mengen in Revisionsphasen und im laufenden Betrieb in den Kontrollbereichen von Kernkraftwerken anfallen. Die mögliche Palette der Abfallstoffe ist breit und reicht vom Putzlappen über Schutzhandschuhe und von Plastikfolie über Isoliermaterial bis hin zu Bauschutt.

Eine Methode zur Konditionierung solcher Abfälle besteht darin, die Abfälle bei hohem Druck zu kompaktieren. Dazu werden die Mischabfälle, teils in vorkompaktierter Form, in Stahlkartuschen gefüllt, mit Deckeln versehen und schließlich unter Drücken bis zu 300 bar samt Kartusche zu sogenannten Pellets verdichtet. Dabei werden Volumenreduktionsfaktoren bis zu 10 : 1 erreicht. Die Volumenreduktion spart Zwischen- und Endlagerraum und senkt somit die Kosten.

Für die beobachtete Gasentwicklung in verpreßten Abfällen kommen im Prinzip nur drei Bildungsmechanismen in Betracht:

- radiolytische Zersetzung von Abfallbestandteilen
- anaerobe bakterielle Prozesse
- chemische Reaktionen zwischen Abfallbestandteilen

Radiolyse kann von vornherein ausgeschlossen werden, da das Aktivitätsinventar um Größenordnungen zu klein ist.

Seit Mai 1987 werden in der KFA Jülich im Institut für Chemische Technologie (ICT) in Zusammenarbeit mit der Abteilung Dekontamination der Zentralabteilung Forschungsreaktoren und Kerntechnische Betriebe Untersuchungen zur Gasbildung in verpreßten Mischabfällen durchgeführt. Ziel dieser Arbeit ist es, durch Untersuchung ausgewählter Abfallgebinde zu einer Übersicht über die Art und den Umfang des Problems zu gelangen, und aus den Ergebnissen auf die Ursache des Druckaufbaus zu schließen.

2. "PUNKTIERUNG" VON 200-1-FÄSSERN

Insgesamt einundzwanzig 200-1-Fässer mit hochdruckverpreßten LAW-Mischabfällen wurden bisher untersucht. Die Fässer stammen aus den LAW-Lagerhallen verschiedener KKW¹⁾ und aus den LAW-Beständen der KFA-Jülich. Die Fässer waren zum Teil druckverdächtig, da ihre Deckel und Böden Aufwölbungen aufwiesen. Zusätzlich zu den 200-1-Fässern wurden vier 19-Fuß Container untersucht, die in loser Schüttung mit Preßlingen befüllt waren. An den Gebinden wurden folgende Arbeiten durchgeführt:

- "Punktieren" der Gebinde mit einer Bohrvorrichtung oder mit Injektionsnadeln
- Ermittlung des Gebindedruckes und des freien Gebindevolumens
- Gasprobenahme; gaschromatographische Analyse der Gasbestandteile (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4)
- radiogaschromatographische Untersuchung der Gasproben bezüglich gasförmiger Aktivitätsträger ($H-3$, $C-14$, $Kr-85$).

¹⁾ Die 200-1-Fässer aus dem KKB wurden im Auftrag der Gesellschaft für Nuklear-Service mbH, Essen, die Fässer aus dem KKI mit den Faß-Nr. 326, 398 und 579 im Auftrage des TÜV-Bayern e. V., München, untersucht.

Die übrigen Fässer und Container mit Ausnahme der KFA-Fässer wurden der KFA von der Gesellschaft für Nuklear-Service mbH, Essen, für die Untersuchung zur Verfügung gestellt.

(siehe hierzu Tab. 1)

Faßdrücke beim "Punktieren" der Fässer

Druckverdächtige Fässer - Fässer mit Deckelwölbung - hatten beim "Punktieren" Innendrucke im Bereich von 1,65 - 3,85 bar. Bei der Bewertung der Innendrucke sind die unterschiedlich langen Verschußzeiten der Fässer zu berücksichtigen.

Auffallend war, daß die Faßgase bei allen Fässern mit hohem Innendruck intensiv nach organischen Lösungsmitteln rochen.

Faßleervolumen

Das Faßleervolumen besteht einerseits aus dem geometrisch freien Volumen im Faß und andererseits dem Porenvolumen in den Pellets. Das Faßleervolumen wurde durch Auslitern ermittelt. Die Faßleervolumina liegen mit zwei Ausnahmen im Bereich von 67 - 100 dm³.

H₂-Freisetzung

Die aus den druckverdächtigen Fässern entnommenen Gasproben lieferten H₂-Konzentrationen im Bereich von 22 - 75 %. Berücksichtigt man das freie Volumen und den Faßdruck, so ergibt sich aus der H₂-Konzentration die Gesamtmenge des erzeugten H₂. Die Gesamtmengen bewegen sich in dem Bereich von 0,81 - 10,7 Mol.

Welcher Art auch immer der Mechanismus ist, der für die H₂-Produktion in den verpreßten Mischabfällen verantwortlich ist, es bedarf großer Stoffumsätze, um diese Menge des produzierten H₂ zu erklären. Im Gasraum der 200-l-Fässer wurden maximal ca. 10 Mol H₂ nachgewiesen. Unter der Annahme, daß die H₂-Produktion durch Korrosion von Stahl in wasserdampfgesättigter Atomsphäre hervorgerufen wird, entspricht diese H₂-Menge 558 g korrodierten Stahls.

KKW	Faß-Nr.	Verschlußzeit Tage	Druck bar	freies Volumen dm ³	Gasbestandteile			$\dot{V}_{H_2}$ ml/h	druckver- dächtig	Bemerkung
					H ₂	O ₂	N ₂			
					%					
KKB	A 774/83	1569	3,55	91	74	0,3	16	6,3	ja	dicht 1)
KKB	B 669/83	1569	2,90	88	72	0,4	23	4,9	ja	dicht 1)
KKB	VAK 1305	929	2,80	70	58	2,5	36	5,1	ja	dicht 1)
KKI	326	1447	3,85	83	75	0,6	19	6,9	ja	dicht 1)
KKI	398	1380	1,01	70	7,5	0,7	87	-	ja	dicht 1) 2)
KKI	579	1416	3,55	83	74	0,6	21	6,4	ja	dicht 1)
KFA	RR3457	495	1,40	ca.75	41	-	52	3,6	ja	dicht
KFA	RR2643	495	1,50	ca.75	46	-	49	4,4	ja	dicht
KFA	RR4158	495	1,10	ca.75	22	1,1	73	1,5	ja	dicht
KFA	RR3034	495	1,30	ca.75	39	-	56	3,2	ja	dicht
KKU	10072	1811	1,01	91	9,9	3,5	81	0,20	nein	
KKU	10080	1811	1,10	74	15	1,0	80	0,28	schwach	1)
KKU	10079	1811	1,66	83	55	0,4	42	1,7	ja	dicht
KKU	10081	1811	3,10	67	84	0,3	7,9	4,0	ja	dicht 1) 3)
KKW	229/83	1684	1,92	71	59	0,6	38	2,0	ja	dicht 1)

Tab. 1: Ergebnisse der "Faßpunktierungen"; Fortsetzung siehe nächste Seite

1) Starker Lösungsmittelgeruch

2) Faß war kurz vorher druckentlastet worden

3) Faß nicht standfest wegen starker Bodenwölbung

4) 8,26 t Preßlinge

5) 7,82 t Preßlinge

6) Ergebnisse fragwürdig

7) nicht bekannt

KKW	Faß-Nr.	Verschlußzeit Tage	Druck bar	freies Volumen dm ³	Gasbestandteile			$\dot{V}_{H_2}$ ml/h	druckver- dächtig	Bemerkung
					H ₂	O ₂	N ₂			
					%					
KKW	274/83	1684	2,70	83	15	13	66	-	ja	1) 6)
KKI	0501	91	1,06	159	21	0,8	71	16	nein	
KKI	2640	93	0,91	77	4,3	1,0	90	1,3	nein	
KKI	4431	92	0,91	166	5,5	0,7	89	3,7	nein	
KKI	2417	92	1,01	100	13	0,7	80	5,9	nein	
KKI	0565	93	0,94	83	9,1	0,9	84	3,1	nein	
KKS	Container 001	7)	1,01	7)	0,1	7,9	89	-	nein	undicht
KKS	Container 002	110	1,01	7)	0,1	8,4	88	-	nein	undicht 5)
KKS	Container 003	7)	1,01	7)	-	3,3	92	-	nein	undicht
KKS	Container 004	15	1,01	7)	0,9	16	79	-	nein	undicht 4)

Tab. 1: Ergebnisse der "Faßpunktierungen"

1) Starker Lösungsmittelgeruch

2) Faß war kurz vorher druckentlastet worden

3) Faß nicht standfest wegen starker Bodenwölbung

4) 8,26 t Preßlinge

5) 7,82 t Preßlinge

6) Ergebnisse fragwürdig

7) nicht bekannt

Spurengase

In einigen der Faßgasproben wurden Spuren von CO_2 und CH_4 nachgewiesen. Die maximalen Konzentrationen lagen bei jeweils ca. 2 %.

Dichtigkeit der Fässer während der Lagerzeit

Es gibt keinen plausiblen Grund, der eine Umsetzung des Luftstickstoffs während der Lagerzeit begründen könnte. Der N_2 -Partialdruck der Luft von 800 mbar, der unmittelbar nach dem Verdeckeln der Fässer im freien Faßvolumen herrscht, müßte deshalb über die Lagerzeit erhalten bleiben, falls die Fässer dicht sind.

Aus dem Verhältnis der gemessenen N_2 -Konzentration zu der N_2 -Konzentration der Luft kann der theoretische Faßdruck berechnet werden. Der Vergleich des so ermittelten theoretischen Drucks mit dem gemessenen Faßdruck erlaubt Rückschlüsse auf die Leckrate der Fässer.

Die Auswertung ergibt, daß die Leckrate der Fässer für N_2 in allen Fällen kleiner als 0,001 mbar • l/sec sind.

Über H_2 -Verluste aus den Fässern kann mit Hilfe dieser Argumentation aber keine Aussage gemacht werden. Denkbar sind gasartspezifische Verluste durch Diffusion über die Faßdichtungen.

Die Container standen beim "Punktieren" unter Normaldruck. Die N_2 -Konzentration der entnommenen Gasproben übersteigt die von Luft atmosphärischer Zusammensetzung. Diese Befunde sind nur dann erklärbar, wenn in die Container durch Lecks kontinuierlich Luft einströmt. Dabei wird der O_2 -Anteil der einströmenden Luft stetig verbraucht und der N_2 -Anteil nimmt entsprechend zu.

Mit Ausnahme des Containers KKS 004 sind die Container also nachweislich undicht. Die in dem freien Volumen der Container nachgewiesenen H_2 -Konzentrationen sind durch die Lecks verfälscht und erlauben daher keine Rückschlüsse auf die H_2 -Produktionsraten der eingelagerten Pellets.

Aktivitätsfreisetzung ins Faßgas

Die aus den Gebinden entnommenen Gasproben wurden radiogaschromatographisch bezüglich ihres Gehalts an flüchtigen Radionukliden wie H-3, C-14 und Kr-85 untersucht. Gasförmige Radionuklide konnten bei keiner der Proben nachgewiesen werden.

Bei der Abfüllung der Gasproben in 10-l-Plastikgassäcke wurden Absolutfilter verwendet. Nur bei einer einzigen Probenahme wurde der Filter durch mitgerissene Aerosole geringfügig kontaminiert.

Nach dem "Punktieren" der Fässer wurden die Preßlinge teilweise aus ihren Fässern entnommen. Bei der offenen Handhabung der Preßlinge traten keine Kontaminationsprobleme auf.

Charakterisierung der Faßinhalte

Die maximale Ortdosisleistung an der Oberfläche lag bei den meisten Fässern weit unterhalb von 200 mrem/h. Nach dem "Punktieren" wurden die Fässer geöffnet. In den Fässern befanden sich zwei bis fünf hochdruckverpreßte Pellets. Die Stahlkartuschen der Pellets waren auf ihrer Außenseite teilweise überhaupt nicht, oder nur sehr schwach korrodiert.

Am Boden der Fässer befanden sich mit Ausnahme eines Fasses keine freien Flüssigkeiten. Dieses Faß enthielt am Boden eine kleine Ölpfütze (ca. 50 ml).

Zur Inaugenscheinnahme und Charakterisierung der verpreßten Abfälle wurden jeweils zwei Pellets aus insgesamt sechs Fässern geöffnet. Abb. 1 zeigt eines der Pellets. Im einzelnen enthielten die geöffneten Pellets folgende Materialien:

PE- und PVC-Folie, Rückstände von Wischtests, Handschuhe, Zellstoff, Lüftungsschläuche, mit Aluminium kaschierte Pappe, Isolationsmaterial mit Aluminium kaschiert, Bauschutt, Pulverharze, Filterkästen, nicht näher spezifizierbares pulvriges und schlammiges Material usw.



Abb. 1: Pellet mit hochdruckverpreßten Mischabfällen (geöffnet)

Zusammenfassend kann man sagen, daß in den Pellets keine Materialien vorhanden waren, die nicht in unsortierten Mischabfällen zu erwarten wären.

Die kompaktierten Abfälle waren mehr oder minder feucht und rochen sämtlich intensiv nach organischen Lösungsmitteln.

H₂-Produktionsraten erneut verpackter Fässer

Die Faßpunktierungen haben gezeigt, daß in den Preßlingen in erheblichen Mengen H₂ produziert worden ist. Zu fragen bleibt, ob der H₂-Produktionsprozeß nach einigen Jahren Lagerzeit zum Stillstand gekommen ist oder ob mit einer fortgesetzten H₂-Freisetzung zu rechnen ist.

Zur Klärung dieser Frage wurden die Pellets von zwei 200-l-Fässern (Nr. A744/83 KKB und Nr. 579 KKI) nach der Inaugenscheinnahme erneut in gasdichte Fässer verpackt. Die Faßdeckel der Meßfässer waren mit Anschlüssen zur Gasprobenahme und mit Druckaufnehmern ausgerüstet. Die Faßleervolumina waren anfänglich mit Luft gefüllt.

Die Faßinnendrucke wurden kontinuierlich registriert. Aus den Fässern wurden in zeitlichen Abständen über eine Versuchszeit von 20 Tagen Gasproben zur Analyse der Gasbestandteile entnommen.

Abb. 2 zeigt exemplarisch am Beispiel des Fasses Nr. 579 den Faßdruck und die H₂-Konzentration als Funktion der Verschußzeit.

Der anfängliche Druckabfall rührt daher, daß innerhalb kurzer Zeit der gesamte Luftsauerstoff durch Korrosion verbraucht wird. Der Wiederanstieg des Druckes wird durch die Freisetzung von Wasserstoff verursacht.

Die H₂-Konzentration im Faßgas steigt kontinuierlich an.

Das zweite untersuchte Faß liefert einen sehr ähnlichen Verlauf mit dem Unterschied, daß hier der eingeschlossene Luftsauerstoff erheblich langsamer verbraucht wird.

Aus dem Anstieg der H_2 -Konzentration kann die H_2 -Produktionsrate berechnet werden. Nach der erneuten Verpackung liefert das Faß Nr. A 774/83 eine H_2 -Produktionsrate von 18 ml/h und das Faß Nr. 579 eine Rate von 19 ml/h. Auffallend ist, daß die neuerlich gemessenen Raten um ca. den Faktor 3 höher liegen als die mittleren Produktionsraten über die mehrjährige Zwischenlagerzeit.

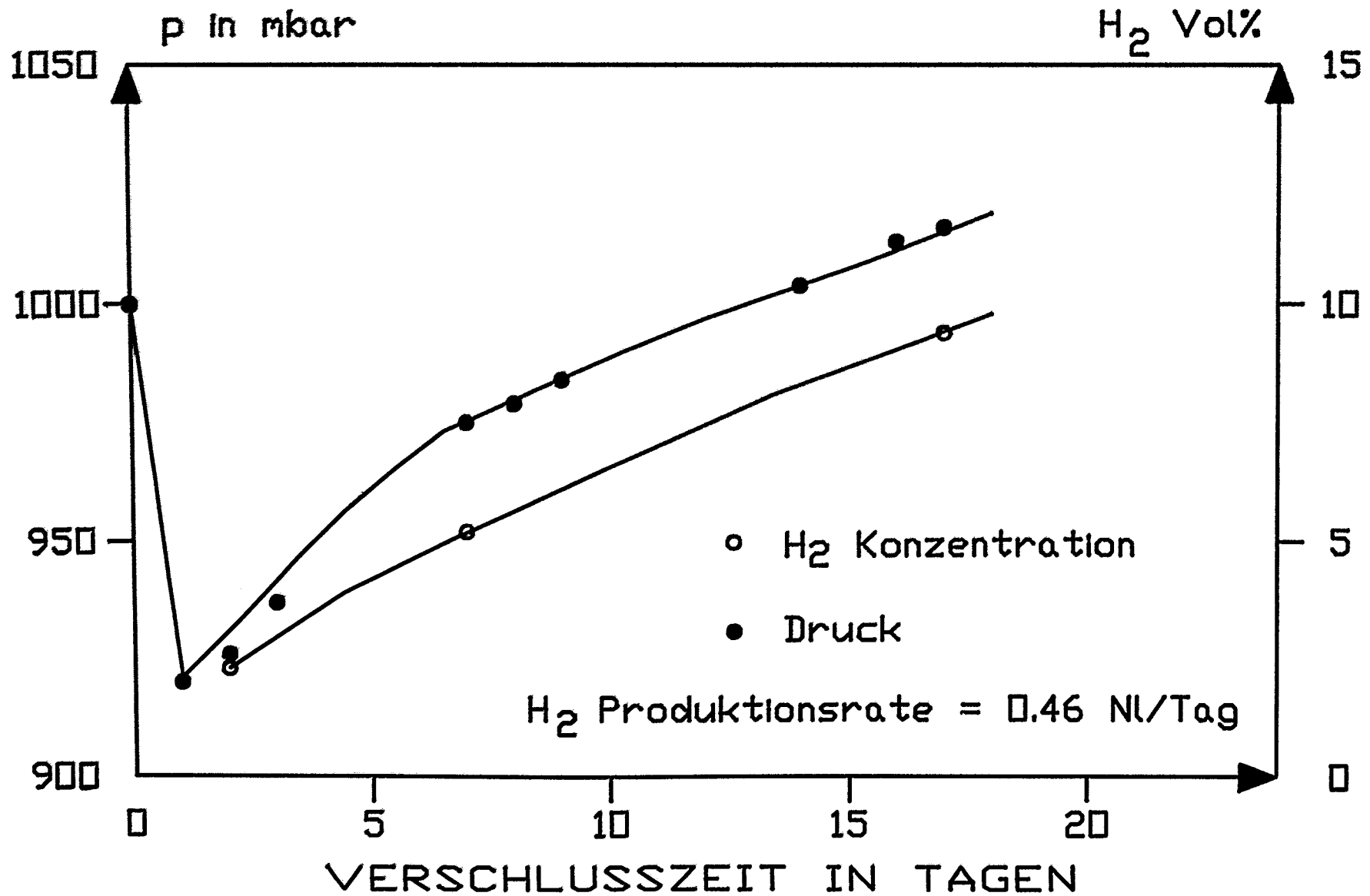


Abb. 2: Druck und H₂-Konzentration im Faß Nr. 579 nach erneuter Verpackung

3. H₂-PRODUKTIONS-RATEN VON EINZELPELLETS VOR UND NACH EINER VAKUUMTROCKNUNG

Bei der Inspektion der Pellets hat sich gezeigt, daß deren Inhalt mehr oder minder feucht ist. Außerdem verbreiten die verpreßten Abfälle einen intensiven Geruch nach organischen Lösungsmitteln. Der Verdacht liegt nahe, daß die beobachtete H₂-Bildung in Zusammenhang steht mit Flüssigkeiten, die in dem verpreßten Abfallmaterial enthalten sind.

Insgesamt fünf Einzelpellets aus zwei 200-l-Fässern wurden bezüglich ihrer Gasbildungs-raten vor und nach einer Vakuumtrocknung untersucht. Um das Faßleervolumen möglichst klein und damit die untere H₂-Nachweisgrenze möglichst niedrig zu halten, wurden die Einzelpellets in speziell gefertigten verkürzten Fässern gasdicht verschlossen. Die Untersuchung erfolgte in sechs aufeinander folgenden Versuchsschritten.

(1) H₂-Produktionsraten von Einzelpellets bei Raumtemperatur vor der Vakuumtrocknung

Die Ergebnisse der Standversuche über bis zu 38 Tagen zeigen, daß alle Pellets in mehr oder minder starkem Maße H₂ produzieren (siehe Zeile 2 von Tab. 2). Die ursprünglich gehegte Vermutung, daß die H₂-Produktion von speziellen und möglicherweise identifizierbaren Abfallstoffen ausgeht, die nur in einem oder wenigen Pellets enthalten sind, hat sich nicht bestätigt. Vielmehr scheint es so zu sein, daß das Phänomen der H₂-Bildung alle Pellets unabhängig von der speziellen Natur der in den Pellets enthaltenen Abfälle betrifft.

(2) Vakuumtrocknung von Einzelpellets bei Raumtemperatur

Um den Einfluß von Feuchte und organischen Lösungsmitteln auf die H_2 -Produktion zu untersuchen, wurden drei Pellets zunächst bei Raumtemperatur durch Evakuieren getrocknet. Der Vakuumpumpe waren zwei gekühlte Kondensatfallen vorgeschaltet, in denen der abgepumpte Wasserdampf und die Lösungsmitteldämpfe kondensiert wurden.

Während der Trocknung, die sich über mehrere Tage erstreckte, fielen in den Fallen einige dm^3 Kondensat an. Die erreichten Enddrücke lagen bei wenigen mbar. Druckhaltetests nach der Trocknung zeigten einen langsamen Druckanstieg, der vermutlich durch eine erneute Dampfbildung und/oder Faßlecks verursacht wurde.

Die aufgefangenen Kondensate enthielten zwei Phasen, eine schwere Phase, bestehend aus Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) und eine leichte wässrige Phase. Die Hauptbestandteile der beiden Phasen wurden durch GC-MS-Analyse am Beispiel des Pellets Nr. A 774/83 II ermittelt.¹⁾ Die leichte Phase enthielt neben Wasser hauptsächlich Alkohole wie Methanol, Ethanol und i-Butanol und Aceton. Die schwere Phase besteht aus verschiedenen CKW's wie Dichlormethan, Dichlorethan und Trichlormethan.

(3) H_2 -Produktionsraten bei Raumtemperatur nach der Vakuumtrocknung

In einem erneuten Standversuch mit Verschußzeiten bis zu 28 Tagen wurden die H_2 -Produktionsraten von drei Pellets nach der Vakuumtrocknung ermittelt. Die Standversuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Vergleich der Produktionsraten vor und nach der Trocknung (Zeilen 2 und 4 der Tab. 2) zeigt, daß die Produktionsraten durch die Trocknung erheblich reduziert wurden. Weniger deutlich ist der Effekt bei Pellet Nr. 579/III.

¹⁾ Die Messungen wurden von Herrn Dr. U. Hildebrand, KFA-Jülich, IRB durchgeführt.

(4) H₂-Produktionsraten von Einzelpellets bei 65°C

Bei der Beurteilung der H₂-Freisetzung aus verpreßten Abfällen unter Endlagerungsbedingungen muß von erhöhten Temperaturen ausgegangen werden. Zur Simulation der Gebirgstemperatur wurden die Meßfässer mit Heizwicklungen, Isoliermatten und Thermoelementen bestückt. Die Aufheizphase betrug ca. 5 Tage; die erreichte Endtemperatur betrug ca. 65°C und ist damit abdeckend für denkbare Endlagervarianten. Die H₂-Produktionsraten von zwei Pellets wurden unter diesen Temperaturbedingungen über 6 bzw. 11 Tage inklusive Aufheizzeit ermittelt (siehe Zeile 5 von Tab. 2).

Durch die Temperaturerhöhung werden die H₂-Produktionsraten drastisch verstärkt. Infolge der H₂-Produktion und der erhöhten Dampfdrücke steigen die Faßdrücke während der Beheizung stark an. Nach 11 Tagen Standzeit hatte das Pellet Nr. 774/83 II bei einem Faßleervolumen von 170 l einen Druck von 2,0 bar mit weiter steigender Tendenz erreicht. Die Druckzunahme des Pellets Nr. 579 II war trotz kleineren Leervolumens geringer.

(5) Nochmalige Vakuumtrocknung bei 65°C

Pellet Nr. 774/83 II wurde bei 65°C nochmals vakuumgetrocknet. Bei der Trocknung fielen weitere 2,0 l Destillat an.

Der Versuch zeigt, daß eine weitestgehende Vakuumtrocknung von verpreßten Abfällen nur unter erhöhten Temperaturen gelingt.

(6) H₂-Produktionsrate nach vollständiger Trocknung

Mit Pellet-Nr. 774/83 wurde nach der 2. Trocknung nochmals ein Standtest über 74 Tage bei Raumtemperatur durchgeführt. Am Ende der Versuchszeit betrug die H₂-Konzentration $\leq 0,01$ %; die entsprechende H₂-Produktionsrate beläuft sich auf $\leq 0,003$ ml/h.

Pellet-Nr. Verfahrens- schritt	A 774/83 I	A 774/83 II	579 I	579 II	579 III
(1) $\dot{V}_{H_2}$ bei 20°C vor der Trocknung Verschlußzeit	9,6 ml/h 10 Tage	22 ml/h 10 Tage	9,2 ml/h 10 Tage	4,6 ml/h 38 Tage	1,7 ml/h 38 Tage
(2) Kondensat aus der 1. Vakuum- trocknung bei 20°C	-	3,0 l Kondensat, hauptsächlich CKW	-	2,5 l Kondensat, hauptsächlich wässrig	0,75 l Kondensat, hauptsächlich wässrig
(3) $\dot{V}_{H_2}$ bei 20°C nach der 1. Trocknung Verschlußzeit	-	7,9 ml/h 28 Tage	-	3,8 ml/h 11 Tage	1,4 ml/h 7 Tage
(4) $\dot{V}_{H_2}$ bei 65°C nach der 1. Trocknung Verschlußzeit	-	388 ml/h 11 Tage	-	131 ml/h 6 Tage	27 ml/h 17 Tage
(5) Kondensat aus der 2. Vakuum- trocknung bei 65°C	-	2,0 l Kondensat hauptsächlich wässrig (P ^H =4)	-	3,6 l Kondensat hauptsächlich wässrig	-
(6) $\dot{V}_{H_2}$ bei 20°C nach der 2. Trocknung Verschlußzeit	-	<0,003 ml/h 74 Tage	-	<0,005 ml/h 34 Tage	-

Tab. 2: H₂-Produktionsraten von Einzelpellets vor und nach Vakuumtrocknung

Der Versuch zeigt, daß die H_2 -Produktionsraten durch sorgfältige Vakuumtrocknung auf ein vernachlässigbares Maß reduziert werden können. Nebenprodukt der verringerten H_2 -Freisetzung ist, daß in den Fässern kein Überdruck aufgebaut wird. Auch findet bei völliger Abwesenheit von Wasser eine O_2 -Aufzehrung nicht mehr statt.

Für eine vollständige Trocknung von hochdruckverpreßten Abfällen bedarf es Trocknungszeiten von einigen Tagen. Ohne Beheizung der Pellets gelingt die Trocknung nur unvollständig.

Bevor die Vakuumtrocknung als geeignete Maßnahme zur Nachbehandlung von verpreßten Altabfällen vorgeschlagen werden kann, bedarf es zur Abstützung der Ergebnisse weiterer Trocknungsexperimente.

4. VERSUCHE MIT ABFALL-SIMULATEN ZUR URSACHENKLÄRUNG

Die an einzelnen Preßlingen gemessenen Wasserstoff-Produktionsraten unterscheiden sich von Preßling zu Preßling ganz erheblich. Prinzipiell muß aber festgestellt werden, daß alle von uns untersuchten Einzelpellets in der Lage waren Wasserstoff zu produzieren.

Wesentlichen Einfluß auf die H_2 -Produktion hat ganz offensichtlich das Flüssigkeitsinventar, wie das Trocknen der Preßlinge deutlich zeigt. Auch die Reaktionstemperatur ist eine wichtige Größe.

Aussagefähige Versuche mit Simulaten müssen sich an den vermuteten Abläufen orientieren bzw. diese eingrenzen. Aus den Erkenntnissen der vorangegangenen Messungen, insbesondere der Gaszusammensetzungen der Faßatmosphäre und der Zusammensetzung der Destillate, sind biologische Prozesse als Ursache für die Wasserstoffentstehung zu vernachlässigen bzw. gänzlich auszuschließen.

Es muß somit angenommen werden, daß der Wasserstoff ein Produkt chemischer Reaktionen in den Abfallgebinden ist. Diese Überlegungen bestimmen die Art der durchgeführten und nachfolgend beschriebenen Versuche mit künstlich zusammengestellten Abfällen. Dabei wird der Vermutung Rechnung getragen, daß auch elektrochemische und katalytische Prozesse bei der Wasserstoffbildung eine Rolle spielen können.

Erster Ansatz künstlich zusammengestellter Abfälle

An diesen ersten Proben sollte versucht werden, durch Zugabe verschiedener Einzelkomponenten zu einem sogenannten Grundabfall deren Einfluß auf die Gasbildung zu ergründen. Insbesondere sollte der Einfluß von häufig in echten Abfällen vorkommenden Metallen und Lösungsmitteln untersucht werden.

Für die Versuchsansätze standen Edelstahlgefäße von 1,65 l Volumen zur Verfügung, die mit kupfergedichteten Hochvakuumflanschen und einem Ganzmetall-Ventil ausgerüstet waren. Die Größe der Ansätze hatte sich diesen Gegebenheiten anzupassen. Um auch den möglichen Einfluß der Metall-Wandung des Probengefäßes auszuschließen, wurde eine Probe in einem Glasgefäß angesetzt.

Der sogenannte Grundabfall bestand aus:

Zellstoff	ca. 70 g
PVC-Folie	ca. 85 g
PVC-Gewebes Schlauch	ca. 20 g
Gummischlauch	ca. 20 g
PE-Folie	ca. 60 g
1 Vinylhandschuh	ca. 10 g
	ca. 270 g

Diese Bestandteile wurden in kleine Stücke geschnitten und vermisch. Mit je einer Portion (270 g) dieses "Grundabfalls" wurden 4 Edelstahlgefäße und ein Glasgefäß gefüllt. Allen 5 Proben wurde dann eine Mischung von 50 ml H₂O mit 10 ml quinärer Lauge¹⁾ zugesetzt. Dieser Zusatz befeuchtet die Proben und bewirkt eine gewisse Leitfähigkeit des Abfalls.

Als weitere Zutaten wurden nun noch dem befeuchteten Grundabfall wahlweise Stahl-²⁾ bzw. Alu-Blech³⁾ (jeweils 1 dm², zu kleinen Stücken zerschnitten) und 20 ml des organischen Lösungsmittels zugegeben, welches aus dem Preßling A 774/83 II stammt und dessen Zusammensetzung qualitativ bekannt ist. Hauptbestandteile sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, - nachfolgend wird dieses Lösungsmittelgemisch mit Destillat bezeichnet.

Die gesamte Füllung der Behälter wurde gut durchmischt und mäßig verdichtet. Dann wurden die Behälter verschlossen und in einen auf 45°C erwärmten Trockenschrank gestellt, wo sie 12 Tage verweilten. Danach wurde die Gasatmosphäre der Behälter gaschromatographisch untersucht. Tab. 3 gibt den Gefäßinhalt und die Gaszusammensetzung wieder.

1) Zusammensetzung:	MgCl ₂	24,6,	KCl	3,6,	H ₂ O	68
Gew. %	MgSO ₄	2,3,	NaCl	1,5		

2) St.12, Werkstoffnr. 1.0330

3) AlMg₃, Werkstoffnr. 3.3535

Proben Nr.	Gefäß- material	Zugaben zum feuchten Grundabfall	Gaszusammensetzung in %			
			H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
1	Edelstahl	—	<0,01	18	77	0,1
2	Edelstahl	80 g Fe	0,1	<0,05	94	0,5
3	Edelstahl	30 g Al	1,0	16	77	1,2
4	Edelstahl	80 g Fe + 30 g Al	11	<0,05	83	<0,05
5	Edelstahl	80 g Fe + 30 g Al + 20ml Destillat	17	<0,01	69	0,1
6	Glas	20ml Destillat	<0,01	21	79	0,1

Tab. 3: Gasentwicklung der Simulatproben aus Grundabfall mit verschiedenen Zusätzen

Der befeuchtete und mit Elektrolyt versetzte Grundabfall (Probe 1) setzt keinen Wasserstoff frei. In den Proben 2 + 3 entstehen durch Metallkorrosion von Stahl und Aluminium geringe Mengen H_2 . Auffallend ist, daß die Korrosion von Stahl zunächst unter raschem Verbrauch des Luftsauerstoffs abläuft, während bei Aluminium nur ein geringer O_2 -Verlust auftritt. Die stärksten Reaktionen unter Bildung von H_2 zeigen die Proben 4 + 5, die sowohl Stahl als auch Aluminium enthalten. In diesen Proben findet infolge der guten Leitfähigkeit eine Ausbildung elektrochemischer Elemente zwischen den beiden Metallen statt. An den Metallstücken zeigten sich deutliche Korrosionserscheinungen.

Die gegenüber Probe 4 erhöhte H_2 -Konzentration in Probe 5 resultiert aus der Zugabe von 20 ml Lösungsmittelgemisch. Das Destillat ist offensichtlich bei den wasserstoffbildenden Reaktionen beteiligt.

Probe 6 zeigt, daß bei völliger Abwesenheit von Metallen (Glasgefäß) selbst unter Zugabe von Destillat keinerlei Reaktionen stattfinden, die die Gaszusammensetzung im Reaktionsgefäß verändern.

Weitere Experimente zur Eingrenzung der Reaktionsmechanismen

Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe lassen vermuten, daß sowohl Metalle wie auch Chlorkohlenwasserstoffe wesentlich an der Wasserstoffproduktion beteiligt sind. Durch die nächsten Versuche soll das Zusammenwirken verschiedener Komponenten ermittelt werden, speziell das von Metallen und Lösungsmitteln.

Als Probenmaterial wurden Ronden von $\varnothing$ 80 mm aus Stahlblech, Aluminiumblech und Verbandzellstoff gestanzt. Aus diesen Ronden wurden in regelmäßigem Wechsel von Aluminium und Stahl mit Zellstoffzwischenlagen "Sandwiches" aufgebaut.

Bei Probe 1 wurden die Zellstoffzwischenlagen mit 3 %-iger NaCl-Lösung getränkt. Zwischen Kopf- und Bodenrunde wurde in diesem Zustand eine Spannung von 170 mV gemessen.

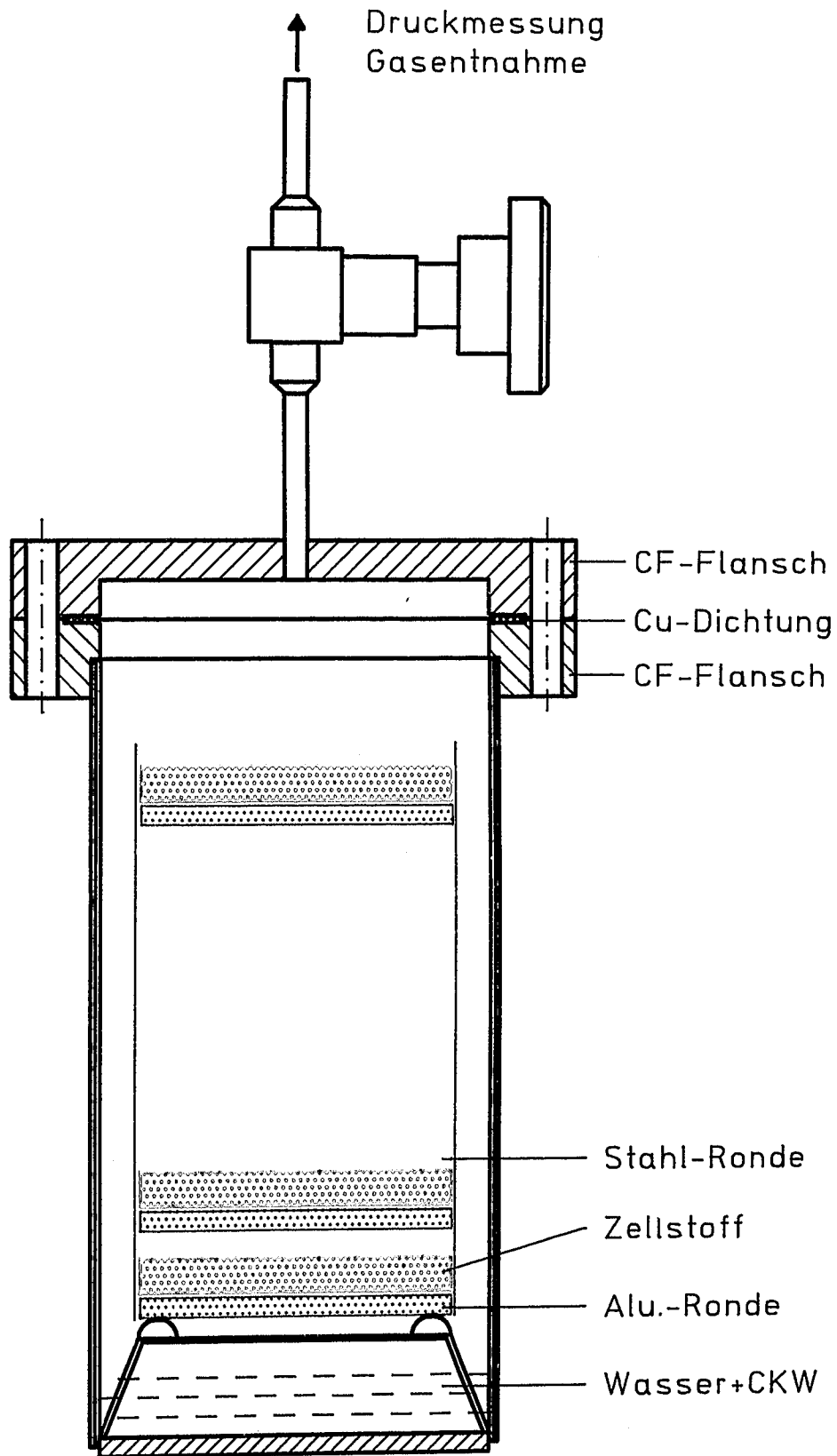


Abb. 2: Reaktionsgefäß mit Metallronden-
"Sandwich"

Bei Probe 2 wurden die Zellstoffzwischenlagen durch Ronden aus Weich-PVC-Folie ersetzt. Die so hergestellten Proben wurden in die bereits vorher beschriebenen Behälter eingebracht. Dem Behälter der Probe 3 wurden zusätzlich noch als Bodensumpf 25 ml des Destillats und 10 ml Wasser zugefügt. Die Probe selbst stand auf einem Glas-Distanzstück, ohne Kontakt mit der Boden-Flüssigkeit zu haben (siehe Abb. 2).

Die verschlossenen Behälter verbrachten 8 Tage bei 50°C. Darauf wurde die Änderung des Behälter-Innendrucks gemessen und die Innenatmosphäre gaschromatographisch untersucht. Die Resultate gibt Tabelle 4 wieder.

Probe 1 verzehrt den Luftsauerstoff vollständig und entwickelt offensichtlich über elektrochemisch unterstützte Korrosion H_2 . Bei Probe 2 findet wider Erwarten keine Reaktion zwischen den in der PVC-Folie enthaltenen Weichmachern und den Metallen unter H_2 -Freisetzung statt.

In Probe 3 bewirkt die Reaktion zwischen den Metallen und dem dampfförmigen Bestandteilen aus dem Sumpf eine starke H_2 -Produktion. Infolgedessen nimmt der Druck trotz des O_2 -Verbrauchs zu.

Eine Besonderheit tritt bei Probe 3 auf, die übrigens auch schon vorher immer dann beobachtet wurde, wenn lösungsmittelhaltige Abfallgebinde größere Konzentrationen Wasserstoff in der Gasatmosphäre aufwiesen. Reproduzierbar treten bei Retentionszeiten von 370 sec und 470 sec zwei noch nicht identifizierte Peaks im Gaschromatogramm auf, die um so größer sind, je höher der H_2 -Gehalt ist. Es scheint sich dabei um Reaktionsbruchstücke der Lösungsmittel zu handeln.

Probenansätze bei bekannten Chlorkohlenwasserstoffen

Nach den bisherigen Versuchsergebnissen spricht einiges dafür, daß die Zersetzung von CKW eine, wenn nicht sogar die Hauptquelle der Wasserstoffbildung ist.

Proben Nr.	Material zwischen den Metallronden	Boden- sumpf	Druck- änderung mbar	Gaszusammensetzung in %			
				H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
1	Zellstoff + NaCl-Lösung	—	-100	7,2	<0,05	88	<0,05
2	PVC-Folie	—	+10	<0,01	19	76	0,2
3	Zellstoff (trocken)	25 ml Destillat + 10 ml H ₂ O	+1280	60	<0,05	30	0,1

Tab. 4: Gasentwicklung aus Metallronden mit Elektrolyt und Lösungsmittelgemisch

Üblicherweise sind Chlorkohlenwasserstoffe, die als Lösungsmittel Verwendung finden, mit Stabilisatoren versetzt, die die hydrolysierende Wirkung von Wasser auf die CKW mindern. Größere Mengen Wasser zerstören aber auch die Schutzwirkung der Stabilisatoren.

Der Einfluß des Wassers auf die Reaktion zwischen CKW und Metallen sollte in den nächsten Versuchen geklärt werden. Reaktionspartner waren wieder die aus Metall- und Zellstoff-Ronden aufgebauten "Sandwiches"; je 10 Metall-Ronden mit trockenen Zellstoffzwischenlagen - und eine Mischung aus drei verschiedenen CKW.

In sechs der bisher benutzten Metallgefäße wurden einheitlich je 10 ml chem. reines Dichlormethan, Trichlorethan und Trichlorethylen vorgelegt, dazu in drei Gefäße zusätzlich noch 10 ml H₂O gegeben. Es gab also drei "trockene" und drei "feuchte" Behälter.

Die sechs "Sandwiches" stellten drei identische Paare dar. Davon war ein Paar nur aus Stahlronden, das zweite nur aus Alu-Ronden und das dritte im Wechsel aus Stahl- und Alu-Ronden aufgebaut. Zwischen allen Metallscheiben befanden sich trockene Zellstofflagen.

Nun wurden die "Sandwich-Paare" jeweils auf ein trockenes und ein feuchtes Gefäß verteilt, verschlossen und vier Tage bei 50°C aufbewahrt.

Nach dem Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur wurde der Innendruck gemessen und das Gas der Behälter analysiert. Auch bei diesen Proben treten die noch nicht identifizierten Peaks auf. Sie stellen eine zusätzliche Information über abgelaufene Reaktionen dar und erscheinen deshalb als Peakflächen - wenn auch ohne quantitative Aussagekraft - in der nachfolgenden Tabelle 5.

Die Tabelle liefert die klare Aussage: Wasserstoff entsteht nur in den Proben die CKW und Wasser enthalten. Damit wird die Annahme der CKW-Hydrolyse erhärtet.

Proben Nr.	Inhalt	Druck- zunahme mbar	Gaszusammensetzung in %					Peakfläche bei Retentionszeit	
			H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	Summe	370 sec	478 sec
1	Fe trocken	+200	<0,01	16	66	0,2	82	—	—
2	Fe feucht	0	1,9	<0,05	74	0,4	76	7,8	30,5
3	Al trocken	+140	<0,01	16	63	0,1	79	—	—
4	Al feucht	+100	0,1	16	64	0,2	80	—	—
5	Fe+Al trocken	+160	<0,01	16	62	0,1	78	—	—
6	Fe+Al feucht	+320	26	<0,05	51	0,2	78	4,5	6,4

Tab. 5: Reaktion von CKW und Wasser mit Metallen

Darauf deutet auch die Größe der noch unbestimmten Komponenten bei den Proben 2 und 6 hin. Während bei der nur aus Stahlronden aufgebauten Probe 2 die H_2 -Produktion - und damit auch die Metallkorrosion - gering ist, sind bei Probe 6 diese Zwischenprodukte infolge stärkerer Reaktion mit den Alu-Ronden in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden.

Der Druckaufbau bei den Proben, die weder den Sauerstoff aufgezehrt haben, noch Wasserstoff produziert haben, liegt in der Größenordnung der Dampfdrücke der Lösungsmittel.

Ansonsten bestätigt sich auch bei diesen Versuchen wieder das fatale Zusammenwirken verschiedener Metalle in Anwesenheit von Feuchte und CKW. Die Ähnlichkeit mit der Probe 3 des vorangegangenen Versuchs ist nicht zu übersehen (siehe Tab. 4).

Nimmt man die Sandwiches auseinander, so zeigt sich auf allen Stahl-Ronden ein trockener, rieselfähiger, dunkler Berg. Die Alu-Ronden sind dagegen zum Teil blank wie vorher, andere sind äußerst stark angegriffen.

Ergebnisse der Simulat-Versuche

Die bisherigen Untersuchungen liefern wesentliche Erkenntnisse über die Abläufe in hochdruckverpreßten niederaktiven Abfällen. Durch die Nachbildung von Zuständen, wie sie in echten Abfallgebinden herrschen, war es möglich, ähnliche Reaktionen wie in Preßlingen in Gang zu setzen. Dies trifft für den Verzehr von Sauerstoff ebenso zu, wie für die Produktion von Wasserstoff.

Der Sauerstoff wird immer aufgezehrt, wenn leicht oxidierbare Metalle (Stahlblech) und Wasser in einem Gebinde vorhanden sind. In der Regel sinkt der Behälterdruck dann ab, sofern nicht die Wasserstoffproduktion den Sauerstoffverzehr übersteigt.

Für die Wasserstoffentstehung gibt es mehrere Reaktionsmechanismen. Da die Abfall-Simulate völlig inaktiv waren, kommt Radiolyse nicht in Betracht. Auch bakterielle Prozesse scheiden als Ursache aus, - dies schon allein wegen der hohen Toxizität von Chlorkohlenwasserstoffen, welche in den produktivsten Proben enthalten waren.

Metallkorrosion unter Wasserstoffabspaltung aus Wasser findet zwar statt, ist aber von untergeordneter Bedeutung.

Wesentliche Beiträge zur H_2 -Produktion liefern dagegen zwei andere Reaktionen. Zum einen ist dies die Salzbildung von unedlen Metallen unter Einwirkung von Elektrolyten. Diese Reaktion wird zusätzlich gefördert durch die Ausbildung elektrochemischer Spannungsquellen in Gebinden mit verschiedenen Metallen und Elektrolyten.

Die zweite Reaktion, aus der nennenswerte Wasserstoffmengen entstehen, setzt die Anwesenheit von Chlorkohlenwasserstoffen voraus. Diese unterliegen in Gegenwart von Wasser einer hydrolytischen Zersetzung, die zur Abspaltung von HCL gehen kann, welche dann mit Metallen unter Wasserstoff-Freisetzung reagiert.

Die Hydrolyse von CKW scheint durch Eisen begünstigt zu werden, was ein Vergleich der Proben Nr. 2 und 4 aus Tabelle 5 zeigt. Auch treten nur in Gegenwart von Stahlblech die noch nicht identifizierten Reaktions-Zwischenprodukte auf.

Ob auch aus dem CKW-Molekül Wasserstoff freigesetzt wird und wo der Molekülrest verbleibt, soll in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In den Zwischenlagern deutscher Kernkraftwerke lagern Abfallfässer mit erhöhtem Innendruck. Hauptsächlich betroffen von diesem Phänomen sind Fässer mit hochdruckverpreßten Mischabfällen.

In der KFA Jülich werden seit Mai 1987 Untersuchungen zur Gasentwicklung an diesen Abfällen durchgeführt.

Der Faßdruck, das innere leere Volumen und die Zusammensetzung der Faßgase wurden an einer größeren Zahl von druckverdächtigen Fässern ermittelt. Der Druck nach mehreren Jahren Zwischenlagerzeit liegt in etwa zwischen 1,30 und 3,85 bar. Das mittlere leere Volumen beträgt ca. 70 l. Die Faßgase enthalten neben Luftstickstoff und Spuren von O_2 , CO_2 und CH_4 hauptsächlich H_2 . In den Abfällen wird in größeren Mengen H_2 erzeugt. Dies führt zu dem Druckaufbau. Die Untersuchungen an den "Blähfässern" haben gezeigt, daß die unter Druck in den Fässern gespeicherten Gase nicht explosibel sind. Dies liegt daran, daß die Faßgase praktisch frei von Sauerstoff sind. Gemische aus Luft und Wasserstoff sind grundsätzlich nicht zündfähig, solange die O_2 -Konzentration geringer als 4 % ist /1/.

Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß die Gase in den Fässern oder Endlagercontainern nach dem Verschließen kurzzeitig eine zündfähige Phase durchlaufen, wenn bei hoher H_2 -Produktionsrate die O_2 -Verlustrate klein ist. Mittel- und längerfristig sind die Gase auf jeden Fall nicht explosibel.

Die verpreßten Abfälle setzen selbst nach längeren Zwischenlagerzeiten weiterhin H_2 frei. Es kann nicht davon ausgegangen werden, daß der H_2 -Produktionsprozeß kurz- oder mittelfristig zum Stillstand kommt.

Die H_2 -Produktionsraten sind temperaturabhängig. Sie nehmen bei erhöhten Temperaturen drastisch zu. Die verpreßten Abfälle in druckverdächtigen Fässern sind feucht und riechen meist intensiv nach organischen Lösungsmitteln. Größere Mengen von Wasser und organischen Lösungsmitteln wurden durch Vakuumtrocknung aus mehreren Pellets entzogen. Die Lösungsmittel bestehen hauptsächlich aus Chlorkohlenwasserstoffen.

Radiolyse und anaerobe bakterielle Prozesse können als Ursache für die H_2 -Bildung in verpreßten Abfällen ausgeschlossen werden. Als wahrscheinliche Ursachen für die H_2 -Bildung werden elektrochemisch unterstützte Korrosionsprozesse und Zersetzungsprozesse von organischen Lösungsmitteln an Metallen angesehen. Die Ergebnisse von Versuchen mit Abfallsimulaten, die mit Elektrolyten und Lösungsmitteln versetzt waren, legen diese Interpretation nahe.

Die H_2 -Produktionsraten werden durch die Trocknung stark reduziert. Durch Vakuumtrocknung können H_2 -produzierende Altabfälle voraussichtlich in eine endlagergerechte Form nachkonditioniert werden.

Gemäß den vorläufigen Annahmebedingungen für das geplante Endlager Konrad müssen die Abfälle u. a. folgender Grundanforderung genügen /2/:

- Die Abfallprodukte dürfen nicht faulen und gären.

Hintergrund dieser Forderung ist, daß die mit dem Faulen und Gären einhergehende Gasentwicklung und der daraus resultierende Gebindeüberdruck ausgeschlossen werden sollte. Bei der Quantifizierung der Grundanforderungen wird ausgeführt, daß die Gasbildungsrate pro 200-l-Faß maximal 1 ml/h betragen darf. Außerdem wird der maximale Gebindedruck auf 1,5 bar festgelegt.

Nach unserem Verständnis müßte die Grundanforderung weiter gefaßt sein und auch andere gasbildende Prozesse ausschließen.

Hochdruckverpreßte Abfälle mit Gasbildungsraten bis zu 20 ml/h und Faßdrücken bis zu 3,8 bar genügen daher formal den vorläufigen Annahmebedingungen für das Endlager Konrad nicht.

Das tatsächliche Gefährdungspotential, das sich bei der Ein- und Endlagerung stärker gasender Abfälle ergibt, muß durch eine detaillierte Analyse der theoretisch möglichen Störfälle, die sich aus der erhöhten Gasbildung ergeben, abgeschätzt werden.

7. LITERATUR

- /1/ H.F. Coward und G.W. Jones
Limits of Flammability of Gases and Vapors.
Bulletin 503, Bureau of Mines, Washington (1952)

- /2/ P. Brennecke, E. Warnecke
Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle
(Vorläufige Endlagerungsbedingungen, Stand November 1986)
- Schachtanlage Konrad -
PTB-Bericht, PTB-SE-16 (1987)

DANKSAGUNG

Bei Frau G. Linse bedanken wir uns sehr herzlich für die sorgfältige Durchführung der gaschromatographischen Analysen.