

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 327 691 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **15.09.93** 51 Int. Cl.⁵: **G21F 9/16**
21 Anmeldenummer: **88119450.0**
22 Anmeldetag: **23.11.88**

54 **Verfahren zur Einlagerung von radioaktiven Abfallstoffen.**

30 Priorität: **30.01.88 DE 3802755**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.89 Patentblatt 89/33

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
15.09.93 Patentblatt 93/37

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE

56 Entgegenhaltungen:
BE-A- 899 598
FR-A- 2 340 907
FR-A- 2 451 617

73 Patentinhaber: **Forschungszentrum Jülich
GmbH
Wilhelm-Johnen-Strasse
D-52425 Jülich(DE)**

72 Erfinder: **Lammertz, Herbert
Artilleriestrasse 80
D-5170 Jülich(DE)**
Erfinder: **Kroth, Kornelius, Dr.
Chr.-Jos-Matzerathstrasse 119
D-5172 Linnich(DE)**

EP 0 327 691 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Einlagerung von radioaktiven Abfallstoffen, bei dem die Abfallstoffe verfestigt oder verpreßt und anschließend in einem Behältnis eingeschlossen werden.

5 Radioaktive Abfälle werden - verfestigt oder verpreßt - zur Lagerung in Behältnisse eingeschlossen, um eine radioaktive Kontamination der Umwelt zu vermeiden. Dabei hat sich gezeigt, daß im Abfallmaterial durch chemische und radiolytische Vorgänge Wasserstoff entsteht, der aus Gründen der Endlagerung unerwünscht ist.

10 Zur Verfestigung werden radioaktive Abfälle, beispielsweise solche aus der Wiederaufarbeitung von Brennelementen, wie Strukturteile, Zirkaloy-Hüllrohre und unlösliche Rückstände aus der Brennstofflösung (Feed-Klärschlamm) zur Endlagerung in Behältnissen einzementiert. Die Abfallstoffe/Zement-Mischung wird dabei üblicherweise in 140 l fassende sog. Einsatztrommeln, die ihrerseits in 200-l-Fässer eingebracht werden, gegeben. Diese Einsatztrommeln werden nach dem Abbinden des Zements in 200-l-Fässer eingesetzt und mit Gummidichtungen und Deckeln verschlossen.

15 Wie sich gezeigt hat, wird das in der Zementmatrix enthaltene Wasser durch Radiolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Der Sauerstoff reagiert mit den Materialien des Abfallgebundes und wird daher üblicherweise im Leerraum der 200-l-Fässer, der etwa 70 l freies Gasvolumen umfaßt, nicht gefunden.

20 Der durch Radiolyse entstehende Wasserstoff dagegen verbleibt im Gasraum. Je nach Aktivitätsinhalt eines Fasses kann im Verlauf der ersten Jahrzehnte Wasserstoff bis zur Größenordnung von 1 m³ gebildet werden, was aus Gründen der Endlagerung unerwünscht ist.

Es ist Aufgabe der Erfindung, das eingangs bezeichnete Verfahren dahingehend zu verbessern, daß die Bildung einer Wasserstoffatmosphäre im freien Gasvolumen des Behälters verhindert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Maßnahmen gemäß dem Kennzeichen des Anspruchs 1 gelöst. Dabei wird der Wasserstoff, unabhängig von seiner Entstehung, im Umhüllungsmaterial gebunden.

25 Für den Fall, daß die Abfälle durch Einzementieren verfestigt werden, hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Kaliumpermanganat dem Zement in gelöster oder fester Form vor dessen Abbinden zuzugeben. Der durch Radiolyse gebildete Wasserstoff wird dann noch im Zement zu Wasser oxidiert und gelangt erst gar nicht in das Leervolumen des Behälters.

30 Soll eine homogene Verteilung des Kaliumpermanganats im Zement, im Beton oder im Umhüllungsmaterial erzielt werden, wird das Kaliumpermanganat zweckmäßigerweise in gelöster Form eingesetzt. Dazu wird, um das Kaliumpermanganat auf der Oberfläche des Trägermaterials aufzubringen, nach der Verfahrensweise gemäß Anspruch 3 vorgegangen.

35 Eine besonders einfache und dennoch effektive Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung besteht darin, daß das Kaliumpermanganat in fester Form dem Zement vor dessen Abbinden beigegeben (Anspruch 2) oder dem Trägermaterial beigegeben wird (Anspruch 4).

Als Trägermaterial sind keramische Materialien, wie Al₂O₃ oder Schamotte, geeignet.

40 Da das eingesetzte Oxidationsmittel bei der Umsetzung des Wasserstoffs verbraucht wird, ist davon eine hinreichende Menge einzusetzen, um den insgesamt während der Dauer der Lagerung entstehenden Wasserstoff umzusetzen. Die eingesetzte Menge an Oxidationsmittel darf andererseits - für den Fall, daß es dem Zement beigegeben wird - nicht zu einer Verminderung der Festigkeit des Zements führen. In dieser Hinsicht hat sich Kaliumpermanganat als geeignet erwiesen.

45 Zur Bindung des insgesamt während der Endlagerung entstehenden Wasserstoffs werden zweckmäßigerweise pro Liter verwendetem Zementstein, Beton und/oder Trägermaterial 10 g bis 100 g Kaliumpermanganat eingesetzt. Vermischt man den Zement mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung, dann werden etwa 35 g KMnO₄/Liter Zementstein erreicht. Im Umhüllungsmaterial, das in das Ringspaltvolumen der 200-l-Fässer gefüllt wird, kann insgesamt mehr Kaliumpermanganat (bis zu 100 g/Liter) eingesetzt werden. Bei Verwendung von Aluminiumoxid als Trägermaterial für das Umhüllungsmaterial wird man etwa 15 - 30 g Kaliumpermanganat pro kg Aluminiumoxid auf dieses aufbringen. Bei einer gleichmäßigen Mischung aus Aluminiumoxid und festem Kaliumpermanganat sind 100 g pro Liter Trägermaterial ohne weiteres einstellbar.

50 Das Verfahren gemäß der Erfindung wird im folgenden anhand von vier Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Versuchsreihe mit Meßproben aus Zementstein und Al_2O_3 .

5 Das H_2 -Umsetzungsvermögen von Kaliumpermanganat wurde parallel an jeweils zwei Proben gleicher Zusammensetzung mit und ohne Bestrahlung vergleichend untersucht. Hierzu wurden zwei Proben aus Zementsteinkörper und zwei Proben aus Al_2O_3 (jeweils mit Kaliumpermanganat versetzt) hergestellt.

Die Zementsteinproben und die Proben aus Al_2O_3 wurden für die Versuche in 1,65-l-Gefäße gasdicht verschlossen, evakuiert und mit einem Gasgemisch, bestehend aus 20 % H_2 und 80 % Kr, beaufschlagt.

10 Zur Herstellung der Zementsteinkörper (Proben 1 und 2; Portlandzement 35; pH 12,5) wurden zum Ansatz des Zementleims 1270 g Zement, 575 g Wasser und 15 g KMnO_4 verwendet ($\text{KMnO}_4 = 0,095$ Mol). Die Masse der Probe 1 betrug 1755 g, die Masse der Probe 2 1765 g.

Zur Herstellung der Proben 3 und 4 wurde Al_2O_3 -Pulver mit Kaliumpermanganatlösung beaufschlagt und das behandelte Pulver anschließend vakuumgetrocknet. Die Masse der Proben 3 und 4 betragen je 15 kg.

Jeweils eine der Parallelproben wurde über 5 Tage bis zu einer Dosis von $1,5 - 2,5 \times 10^6$ rad bestrahlt. Die andere Parallelprobe wurde ohne Bestrahlung im Labor bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Anschließend wurden die Druckmessungen und die Gasprobennahmen mit nachfolgender Gasanalyse an allen Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

20 Legt man einen

G_{H_2} -Wert

25

für die radiolytische Erzeugung von Wasserstoff von $0,45 \mu\text{Mol/g H}_2\text{O} \times \text{Mrad}$ ($0,45 \text{ ml H}_2/10^8 \text{ rad g}$ Zementstein) zugrunde, so hätte in den Zementsteinproben ein H_2 -Volumen von 10 - 20 ml infolge der Bestrahlung entstanden sein müssen. Demgegenüber beträgt der H_2 -Anteil an der ursprünglichen Gasfüllung im Falle der Zementsteinproben ca. 180 ml H_2 .

30

Die beiden Zementsteinproben (Proben Nr. 1 und 2) zehren während der Versuchszeit das vorgelegte H_2 -Volumen und den in Probe 2 durch Bestrahlung zusätzlich freigesetzten Wasserstoff praktisch vollständig auf. Gleichzeitig kommt es vermutlich durch Abspaltung aus dem KMnO_4 zu einer gewissen O_2 -Freisetzung, wobei die O_2 -Abspaltung in der bestrahlten Probe verstärkt ist.

35

Bei den Al_2O_3 -Pulverproben wird der vorgelegte Wasserstoff ebenfalls vollständig verzehrt.

Geht man davon aus, daß das KMnO_4 bei der Umsetzung mit Wasserstoff von Mn^{7+} nach Mn^{4+} übergeht, werden pro KMnO_4 -Molekül $3/2 \text{ O}$ abgegeben. 15 g KMnO_4 entsprechen demnach 1,6 NI O_2 oder 3,2 NI H_2 . In den Proben wurden jedoch nur maximal 0,2 NI H_2 umgesetzt.

40 Ausführungsbeispiel 2

Untersuchung an Einsatztrommeln mit radioaktivem Abfall.

Für die Untersuchung wurden Einsatztrommeln (140 l) mit zementierten radioaktiven Strukturteilen, Brennelementhülsen und Feed-Klärschlamm aus den größeren Behältern (200-l-Faß) entnommen und in hierfür eigens angefertigten Meßbehältern verschlossen. Das Leervolumen der Meßbehälter betrug ca. 47 l.

45

Die Freisetzung von Radiolysewasserstoff aus den zementierten Abfällen wurde durch Beobachtung des Behälterinnendruckes und durch Gasprobennahmen mit nachfolgender gaschromatographischer Analyse der Gasbestandteile ermittelt.

50

Beim ersten Meßbehälter wurde zunächst über einen Zeitraum von 300 Tagen die H_2 -Freisetzung beobachtet und eine mittlere Freisetzungsrates von ca. 77 Nml H_2/Tag ermittelt. Der Meßbehälter wurde sodann geöffnet und eine Auffangschale mit ca. 2,5 kg Al_2O_3 , das mit ca. 40 g KMnO_4 in der in Ausführungsbeispiel 1 angegebenen Weise imprägniert worden war, zugegeben. Der Meßbehälter wurde wieder gasdicht verschlossen und vor der Meßphase mit synthetischer Luft gespült.

55

Beim zweiten Meßbehälter, in den kein Kaliumpermanganat gegeben worden war, wurde über eine Standzeit von ca. 100 Tagen ein annähernd konstanter Druck von ca. 1000 mbar beobachtet. Anschließend nahm der Druck mit einer konstanten Rate zu (Beobachtungszeit insgesamt 120 Tage). Dieser Druckverlauf wird darauf zurückgeführt, daß sich in der Anfangsphase die O_2 -Verlustrate und die H_2 -Produktionsrate

infolge Radiolyse annähernd kompensieren. Danach steigt der Druck linear an, sobald der Luftsauerstoff praktisch vollständig verbraucht ist.

Bei ersten Meßbehälter fiel der Innendruck nach Zugabe der Al_2O_3 -Probe innerhalb von 120 Tagen kontinuierlich von ca. 1000 mbar auf etwa 860 mbar. Zusätzlich wurden nach 56 und nach 120 Tagen Gasproben entnommen. Die Analysen ergaben für die erste Probe 0,4 % H_2 , 7,2 % O_2 , 89,5 % N_2 und 0,5 % CH_4 , und für die zweite Probe 2,5 % H_2 , 1,0 % O_2 , 91,4 % N_2 und 1,2 % CH_4 . Der erhöhte H_2 -Anteil am Ende der Standzeit ist darauf zurückzuführen, daß das Kaliumpermanganat nahezu erschöpft war.

Nimmt man an, daß KMnO_4 bei der Umsetzung von H_2 von Mn^{7+} nach Mn^{4+} seine Wertigkeit ändert, so liefern 40 KMnO_4 stöchiometrisch eine H_2 -Umsetzungskapazität von 8,6 NIH_2 . Unterstellt man, daß während der Meßzeit, in der sich das Oxidationsmittel im Meßbehälter befand, die Freisetzungsrates weiterhin 77 $\text{Nml H}_2/\text{Tag}$ betrug, so hat das Kaliumpermanganat ein H_2 -Volumen von ca. 10,0 NI H_2 umgesetzt.

Diese Bilanz zeigt, daß das zugesetzte Oxidationsmittel praktisch vollständig für die Umsetzung des radiolytisch produzierten Wasserstoffs ausgenutzt worden ist.

15 Ausführungsbeispiel 3

Einer frisch angemischten Zementprobe von ca. 1 Liter, mit einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,43, wurden 100 g KMnO_4 in Kristallform zugefügt und gleichmäßig untergemischt. Die zylindrische Probe wurde nach 24 h ausgeformt, in ein dichtes Gefäß eingebracht und 32 Tage unter einem Wasserstoff-Partialdruck von 500 - 600 mbar gehalten. Während dieser Zeit stand das Gefäß in einem Thermostaten bei 50 °C.

Nach dieser Zeit wurde die Probe zerstört und auf Kaliumpermanganat untersucht.

In der Probe fand sich nur noch MnO_2 ; das KMnO_4 hatte sich vollständig umgesetzt.

25 Ausführungsbeispiel 4

Für die Umsetzung von H_2 mit KMnO_4 -Kristallen ist eine Mindestfeuchte erforderlich. Deshalb wurde ein feuchter Zementsteinzylinder von ca. 1 Liter mit 600 ml Al_2O_3 -Pulver umgeben, die 60 g KMnO_4 in Kristallform enthielten.

Das ganze Gebinde war dicht verschlossen und wurde 8 Tage bei 50 °C unter 500 - 600 mbar Wasserstoff-Partialdruck gehalten.

35

40

45

50

55

Danach war das KMnO_4 vollständig zu MnO_2 umgesetzt.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Proben Nr.	Inhalt	Gasfüllung	Fülldruck mbar	Enddruck mbar	Konzentration in % H_2 O_2	Dosis rad
1	PZ-35 P_H 12,5	20 % H_2 ; 80 % Kr	1450	1154	$\leq 0,1$ 0,7	unbestrahlt
2	PZ-35 P_H 12,5	20 % H_2 ; 80 % Kr	1451	1193	$\leq 0,1$ 4,5	ca. $2 \cdot 10^6$
3	Al_2O_3 -Pulver	20 % H_2 ; 80 % Kr	1450	1064	$\leq 0,1$ 0,9	unbestrahlt
4	Al_2O_3 -Pulver	20 % H_2 ; 80 % Kr	1447	1152	$\leq 0,1$ 2,4	$2,5 \cdot 10^6$

Ergebnis zu Ausführungsbeispiel 1

Patentansprüche

- 5
10
15
20
25
30
1. Verfahren zur Einlagerung von radioaktiven Abfallstoffen, bei dem die Abfallstoffe verfestigt oder verpreßt und anschließend in einem Behältnis eingeschlossen werden,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Abfallstoffe zum Eliminieren des während der Lagerung entstehenden Wasserstoffs mit einem Kaliumpermanganat enthaltenden Zement wenigstens teilweise umhüllt werden oder poröses, nicht reduzierend wirkendes Trägermaterial mit Kaliumpermanganat als Umhüllungsmaterial verwendet wird, wobei das Abfallmaterial und das Umhüllungsmaterial in ein gemeinsames Behältnis gegeben wird.
 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß für den Fall, daß die Abfälle durch Einzementieren verfestigt werden, das Kaliumpermanganat dem Zement in gelöster oder fester Form vor dessen Abbinden beigegeben wird.
 3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Kaliumpermanganat auf das Trägermaterial in gelöster Form aufgebracht wird und das Material danach vor seiner Verwendung als Umhüllungsmaterial getrocknet wird.
 4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Kaliumpermanganat dem Trägermaterial in fester Form beigemischt wird.
 5. Verfahren nach Anspruch 1, 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Trägermaterial Al_2O_3 verwendet wird.
 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß zur Endlagerung der Abfälle pro Liter verwendetem Zementstein, Beton und/oder Trägermaterial 10 g bis 100 g Kaliumpermanganat eingesetzt werden.

Claims

- 35
40
45
50
55
1. Method for the storing of radioactive waste substances, wherein the waste substances are solidified or pressed and are then enclosed in a container, characterised in that to eliminate the hydrogen which forms during storage the waste substances are at least partly enveloped with a cement containing potassium permanganate, or porous carrier material having no reducing action is used, with potassium permanganate, as envelope material, the waste material and the envelope material being put into a common container.
 2. Method according to claim 1, characterised in that in the event that the waste substances are solidified by cementing-in the potassium permanganate is added to the cement in dissolved form or solid form before the latter sets.
 3. Method according to claim 1, characterised in that the potassium permanganate is applied in dissolved form on to the carrier material and thereafter the material is dried before its use as envelope material.
 4. Method according to claim 1, characterised in that the potassium permanganate is admixed in solid form into the carrier material.
 5. Method according to claim 1, 3 or 4, characterised in that Al_2O_3 is used as carrier material.
 6. Method according to one of the preceding claims, characterised in that for disposal of waste substances 10 g to 100 g of potassium permanganate are used per litre of cement stone, concrete, and/or carrier material used.

Revendications

- 5 1. Procédé de stockage de déchets radioactifs, dans lequel les déchets sont solidifiés ou comprimés et ensuite, enfermés dans un conteneur, caractérisé en ce qu'on enveloppe les déchets, au moins partiellement, d'un ciment contenant du permanganate de potassium pour éliminer l'hydrogène formé pendant le stockage ou on utilise, comme matériau d'enrobage, un matériau support non réducteur avec du permanganate de potassium, les déchets et le matériau d'enrobage étant introduits dans un conteneur commun.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le permanganate de potassium est ajouté au ciment à l'état dissous ou solide avant la prise de celui-ci, pour le cas où les déchets sont solidifiés par enrobage au ciment.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le permanganate de potassium est appliqué sur le matériau support à l'état dissous et ensuite, le matériau est séché avant son utilisation comme matériau d'enrobage.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le permanganate de potassium est ajouté au matériau support à l'état solide.
5. Procédé selon la revendication 1, 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on utilise Al_2O_3 comme matériau support.
- 25 6. Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise, pour le stockage définitif des déchets, de 10 g à 100 g de permanganate de potassium par litre de ciment solidifié, de béton et/ou de matériau support.

30

35

40

45

50

55