

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

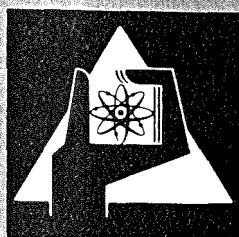
Dezember 1977

KFK 2482

Institut für Radiochemie  
Projekt Nukleare Sicherheit

**Alternativverfahren zur Kr-85-Endlagerung**

R.-D. Penzhorn



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2482

Institut für Radiochemie  
Projekt Nukleare Sicherheit

Alternativverfahren zur Kr-85-Endlagerung

von

R.-D. Penzhorn

Gesellschaft für Kernforschung mbH. Karlsruhe



## Zusammenfassung

Aufgrund der chemischen, physikalischen und radiologischen Eigenschaften der Spaltedelgase Krypton und Xenon sowie des Tochternuklids von Kr-85, Rubidium, werden die bei der Endlagerung von Kr-85 vor auszusehenden, speziellen Probleme eingehend diskutiert. Ein Überblick über die verschiedenen Verfahren, die nach Angaben in der Literatur für die Endlagerung von Kr-85 in Frage kommen, wird gegeben. Die einzelnen Verfahren werden im Hinblick auf ihre technische Verwirklichung analysiert.

## Alternative processes for the long term storage of Kr-85

### Summary

The foreseeable problems which are characteristic of the long-term storage of Kr-85, are discussed on the basis of the chemical, physical and radiological properties of the fission noble gases krypton and xenon as well as rubidium, the daughter nuclide of Kr-85. The various alternatives suggested in the literature for the long-term storage of Kr-85 are reviewed. The technological realization of each of the proposed alternatives is analyzed.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Eigenschaften des Kryptons-85 und seines Tochternuklides	3
2.1. Zerfallseigenschaften von Krypton-85	3
2.2. Chemische Eigenschaften von Krypton und Rubidium	3
2.3. Einige physikalische Eigenschaften der Elemente Krypton, Xenon und Rubidium	5
3. Probleme die für die Kr-85-Endlagerung charakteristisch sind	7
3.1. Lagerungsdauer	7
3.2. Wärme- und Strahlenbelastung	9
3.3. Korrosion durch Rubidium, Verunreinigungen und die Umgebung des Lagers	11
3.4. Krypton/Rubidium-Abtrennung und Rückgewinnung nach der Abklingzeit	15
4. Einige Alternativen für die Endlagerung von Kr-85	17
4.1. Clathrate, Hydrate und Doppelhydrate	17
4.1.1. Clathrate	17
4.1.2. Herstellung von HCEC	17
4.1.3. Eigenschaften der Kr-HCEC	18
4.1.4. Hydrate	22
4.1.5. Doppelhydrate	23
4.2. Chemische Verbindungen	24
4.3. Ionenimplantation	25
4.3.1. Beschreibung der Methode	25
4.3.2. Einlagerungskapazität	28
4.3.3. Sicherheit	28
4.3.4. Kr/Rb-Rückgewinnung und Wirtschaftlichkeit	29
4.4. Edelstahlflaschen	30
4.4.1. Erprobte Technologie	30
4.4.2. Wärme-, Strahlen- und Korrosionsbeständigkeit	31

	Seite
4.4.3. Lagervolumen	33
4.4.4. Rückgewinnung von Kr und Rb	38
4.4.5. Langzeitverhalten von gelagerten Flaschen	38
4.4.6. Vorteile und Nachteile der Lagerung in Stahlflaschen	39
4.4.7. Transport von der WAA bis zum Endlager	40
4.4.8. Kosten	41
4.4.9. Einige noch anstehende Entwicklungen und Untersuchungen	42
4.5. Einschließen in Molekularsieben	43
4.5.1. Prinzip der Methode	43
4.5.2. Endlagerungsform	45
4.5.3. Vor- und Nachteile des Verfahrens	49
4.6. Kapseln	51
4.6.1. Dispersionen in Feststoffen	51
4.7. Unterirdische Speicher	53
4.7.1. Endlagerung in porösen Gesteinen	53
4.7.2. Endlagerung in bergmännisch geschaffenen Hohlräumen	55
4.8. Versenkung in die Tiefsee	56
Literatur	57

## 1. Einleitung

Bei der Spaltung von Brennstoff in Kernreaktoren entstehen als sogenannte Spaltprodukte mehrere radioaktive Xe- und Kr-Isotope. Der größere Teil dieser Radionuklide bleibt in der Brennelementmatrix zurück, der Rest (weniger als 1 %) gelangt durch nicht zu vermeidende Undichtigkeiten der Brennelemente in das Kühlmedium und von dort, auf Wegen, die von der technischen Auslegung abhängen, über den Abluftkamin in die Atmosphäre. Das langlebige Kr-85 ist mit einem nur verhältnismäßig geringen Anteil in diesem Abgas enthalten, Hauptbestandteil sind kurzlebige Xe- und Kr-Isotope. Die um Größenordnungen unterschiedlichen Halbwertszeiten zwischen Kr-85 ( $\tau = 10,76$  a) und allen anderen Kr- und Xe-Isotopen ( $\tau$ 's  $\leq 12$  d) (1) bewirken, daß in Kernkraftwerken durch Einbau einer Verzögerungsstrecke die Gesamt- abgabe an Radioaktivität vermindert werden kann.

Die in den Brennelementen verbliebenen Spaltedelgase werden zu 100 % (< 5 % beim Schneiden und 95 % beim Auflösen) bei der Wiederaufarbeitung freigesetzt; dieses geschieht überwiegend während der ersten Stunden des Auflösevorgangs. Für zwei typische Kernkraftwerke sind in Tabelle 1-I die erzeugten Mengen an Spaltedelgasen, die entsprechende Radioaktivität und die Zerfallswärme zusammengestellt. Obwohl das Kr nur 11 % der Gesamtmenge an Spaltedelgasen ausmacht, sind nach nur 150 Kühltagen mehr als 99,9 % der Gesamtradioaktivität auf dieses Gas zurückzuführen.

Tabelle 1-I: Anfall an Spaltedelgasen pro Tonne bestrahlten Brennstoffs in typischen Kernkraftwerken nach 33 000 MWd/t Abbrand bei 30 MW/t und 150 Tagen Kühlzeit (2)

Spaltgas	LWR	SNR
Xe (Gramm-Atom)	40,4	31,9
Kr (Gramm-Atom)	4,4	3,7
Xe (Ci)	3,3	7,4
Kr (Ci)	$1,12 \cdot 10^4$	$10^4$
Xe, Zerfallswärme (Watt)	0,003	0,007
Kr, Zerfallswärme (Watt)	18	16,1



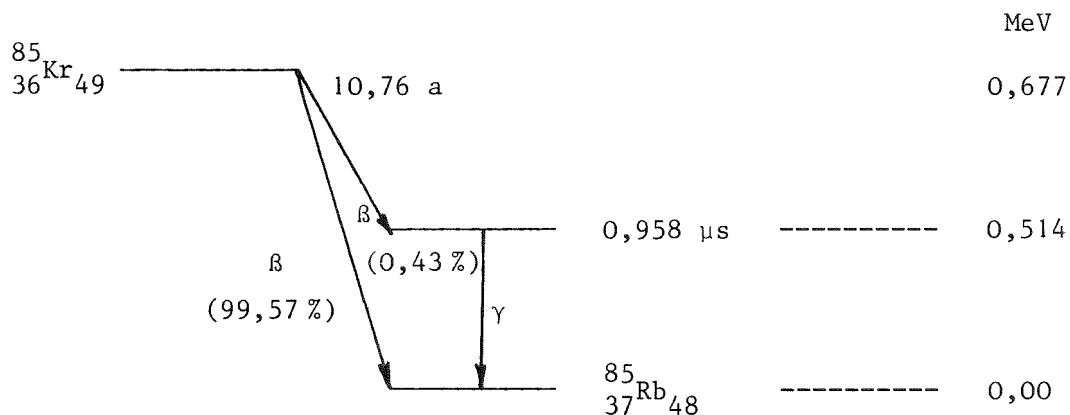
Die Abgabe der bei der WA entstandenen Abgase erfolgt, nach entsprechender Verdünnung, z.Z. noch über einen Abluftkamin in die Atmosphäre. Global gesehen kommt eine Überschreitung der Strahlenschutzgrenze für Kr-85, das unkontrolliert in die Umgebung abgelassen wird, aufgrund der jetzigen Prognosen der weltweiten Kernenergieentwicklung erst im 21. Jahrhundert zum Tragen (3,4). Dagegen sind bei uneingeschränkter Edelgasabgabe in unmittelbarer Nähe großer WAA, besonders bei ungünstigen meteorologischen Bedingungen, Überschreitungen zu befürchten. Nach Abschätzung von Halbritter und Seele (5) würde der max. Ausstoß einer WAA ( $2,34 \cdot 10^7$  Ci/a) bei Abgabe über einen 400 m hohen Kamin zu einem max. Wert der Hautbelastung von 37 mrem/a am ungünstigsten Aufpunkt führen, wenn die Quellenentfernung 2 km beträgt und zu einem Mittelwert der Hauptbelastung von 10 mrem/a in einem 15x15 Raster. Wird ein Dekontaminationsfaktor (DF) von 10 eingehalten ( $2,34 \cdot 10^6$  Ci/a), reduziert sich die Belastung, die über einen halb so hohen Kamin (200 m) abgelassen wird, auf 19 mrem/a für die max. Hautbelastung, wenn die Quelle 1 km entfernt ist und auf 2,7 mrem/a für den Mittelwert der Hautbelastung im gleichen Raster nach einer Abschätzung von Dunster und Warner (6) wird die in einem Umkreis von einigen Kilometern um eine WAA lebende Bevölkerung nach Freigabe von  $5,8 \cdot 10^5$  Ci/d Kr-85 (d.h. ca. 210 Ci/a) über einen 120 m Kamin mit einer Jahresmitteldosis belastet, die in etwa der von der ICRP (International Commission on Radiological Protection) empfohlenen maximal zulässigen Konzentration in Luft ( $3,7 \cdot 10^{-7}$  Ci/m<sup>3</sup> Luft) entspricht.

Aus den obigen Betrachtungen wird deutlich, daß das Verfahren zur Abtrennung von Spaltdelgasen, wie z.B. die Tieftemperaturrektifikation, beim Bau von großen WAA miteingeplant werden müssen. Diese Verfahren ermöglichen die Zurückhaltung von Kr-85, das in sehr konzentrierter Form, von der Biosphäre isoliert, über mehrere Jahrzehnte aufbewahrt und erst nach ausreichendem Abklingen wieder freigelassen bzw. verwendet werden kann. In der vorliegenden Arbeit werden die verschiedenen Verfahren im einzelnen dargestellt, die nach Angaben in der Literatur für die Kr-Endlagerung in Frage kommen. Die Aussichten auf ihre technische Verwirklichung in der Zukunft werden diskutiert.

## 2. Eigenschaften des Kryptons-85 und seines Tochternuklides

### 2.1. Zerfallseigenschaften von Krypton-85

Natürliches Krypton enthält 6 stabile Isotope und einen vernachlässigbar kleinen Anteil an radioaktiven Isotopen, unter welchen auch Kr-85 vertreten ist. Dieses Radioisotop entsteht in der Natur entweder durch Spontanspaltung von schweren Elementen bzw. Reaktion von stabilen Isotopen mit kosmischen Teilchen oder künstlich durch Spaltung schwerer Elemente bei Kernwaffenexplosionen und in Kernreaktoren. Kr-85 geht durch  $\beta$ -Zerfall mit  $E_{\max} = 0,677$  MeV und einer Wahrscheinlichkeit von 99,57 % direkt in den Grundzustand des Tochternuklids Rb-85 über. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,43 % kann Kr-85 durch  $\beta$ -Zerfall mit  $E_{\max} = 0,15$  MeV auch in einen angeregten Zustand von Rb übergehen, welcher nach  $0,958 \mu\text{s}$  unter Emission eines  $\gamma$ -Quants von  $0,514$  MeV den Grundzustand erreicht. Die Halbwertszeit für diese Zerfallsprozesse beträgt  $10,76$  a (7).



### 2.2. Chemische Eigenschaften von Krypton und Rubidium

#### Krypton

Krypton ist ein Edelgas mit einer abgeschlossenen Elektronenschale ( $4s^2 4p^6$ ). Es kann unter normalen Bedingungen im allgemeinen keine chemische Verbindung eingehen. Durch Massenspektrometrie sind jedoch

Molekularionen, z.B.  $\text{Kr}_2^+$ ,  $\text{KrH}^+$ ,  $\text{KrCH}_3^+$ ,  $\text{KrN}_2^+$ ,  $\text{KrLi}^+$  usw., beobachtet worden (8). Bekannt sind weiterhin die sogenannten Einschlußverbindungen (organische Clathrate und Hydrate), das heißt Verbindungen, bei denen die Bindung durch van der Waalsche Kräfte zwischen dem Edelgas und einem Bindungspartner bewirkt wird (9). Seit 1962 werden darüberhinaus mehrere Verbindungen hergestellt, die auch bei Raumtemperatur stabil sind. Dazu gehören die Edelgasfluoride  $\text{KrF}_2$  und  $\text{KrF}_4$ , welche durch elektrische Entladung bzw. durch Einwirkung von UV-Strahlen entstehen (8).  $\text{KrF}_4$  ist eine flüchtige Substanz (Dampfdruck = 115 Torr bei  $20^\circ\text{C}$ ), die sich zu 10 % pro Tag bei Zimmertemperatur zersetzt, jedoch mehrere Wochen bei  $-78^\circ\text{C}$  unzersetzt aufbewahrt werden kann.  $\text{KrF}_2$  kann nur in Form des Doppelsalzes  $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$  stabil erhalten werden. In der Literatur ebenfalls erwähnt wird das Radikal  $\text{KrF}$ , das für die durch Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlen auf sublimiertes  $\text{KrF}_4$  bei 77 K entstehende violette Farbe verantwortlich gemacht wird (9).

Die Löslichkeit von Edelgasen in Flüssigkeiten ist im allgemeinen sehr gering (10). Im Gegensatz dazu erwiesen sich die Frigene bzw. Freone (Fluorchlorkohlenstoffe) als besonders gute Lösungsmittel (s. Tab. 2.2-I). Diese Eigenschaft liefert die Grundlage für ein Verfahren, das die Abtrennung radioaktiver Edelgase aus der Abluft von Wiederaufarbeitungsanlagen gestattet.

Tabelle 2.2-I

Lösungsmittel	Temp. $^\circ\text{C}$	Druck at	Vol % gelöst	Literatur
$\text{H}_2\text{O}$	30	1	5	(11,), (12)
$\text{CCl}_4$	25	1	130	(12)
$\text{N}_2\text{O}$	25	1	130	(12)
	-80	1	850	(12)
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	25	1	170	(12)
	-80	1	1260	(12)

Rubidium

Rubidium ist ein sehr reaktionsfreudiges Alkalimetall, das an der Luft sofort blaugrau anläuft und sich schon bei Zimmertemperatur augenblicklich entzündet und mit rötlichem Licht verbrennt. Auch bei Berührung mit Wasser entzündet sich das Rubidium sofort und verbrennt unter Aussendung von Licht. Dabei zersetzt sich das Wasser unter heftiger H<sub>2</sub>-Entwicklung. Durch Sauerstoff wird Rb, je nach den Bedingungen, zu Rb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Rb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxydiert (13).

2.3. Einige physikalische Eigenschaften der Elemente Krypton, Xenon und Rubidium

In Tabelle 2.3-I sind einige physikalische Eigenschaften der Elemente Krypton, Xenon und Rubidium angegeben.

Tabelle 2.3-I: Physikalische Eigenschaften der Elemente Krypton, Xenon und Rubidium (nach 13, 14, 15 und 16)

	Kr	Xe	Rb
Ordnungszahl	36	54	37
Atommasse	83,80	131,30	85,47
Siedepunkt °C	-153,3	-108,12	688
Schmelzpunkt °C	-157,2	-112	38,89
Dichte, feste Ph. g/l	----	2,7 (-140°C)	1532(4°C)
flüss.Ph. g/l	2,155(-152,9°C)	3,52 (-109°C)	1475(38,5°C)
Gasphase g/l	3,736(4°C)	5,887(4°C)	----
Krit. Temp. °C	- 63,8	16,6	ca. 1600
Krit. Druck bar	74,65	77,3	253
Spez. Wärme* bei 25°C cal/g	0,059	0,038	0,086
Atomradius m x 10 <sup>10</sup>	1,97	2,18	3,2
Hydratationswärme kcal/mol	----	----	70

\* C  
p

Xenon ist wegen der aus der Tieftemperatur-Rektifikation von Kr/Xe-Mischungen zu erwartenden Reinheit von nur ca. 80 % des Kryptons in die Tabelle aufgenommen worden. Die in Abbildung 2.3.1 dargestellte Xe- und Kr-Druckabhängigkeit des Realfaktors bei 300 K und 400 K wurde aufgrund von Tabellen in Hougen und Smith (17) ermittelt.

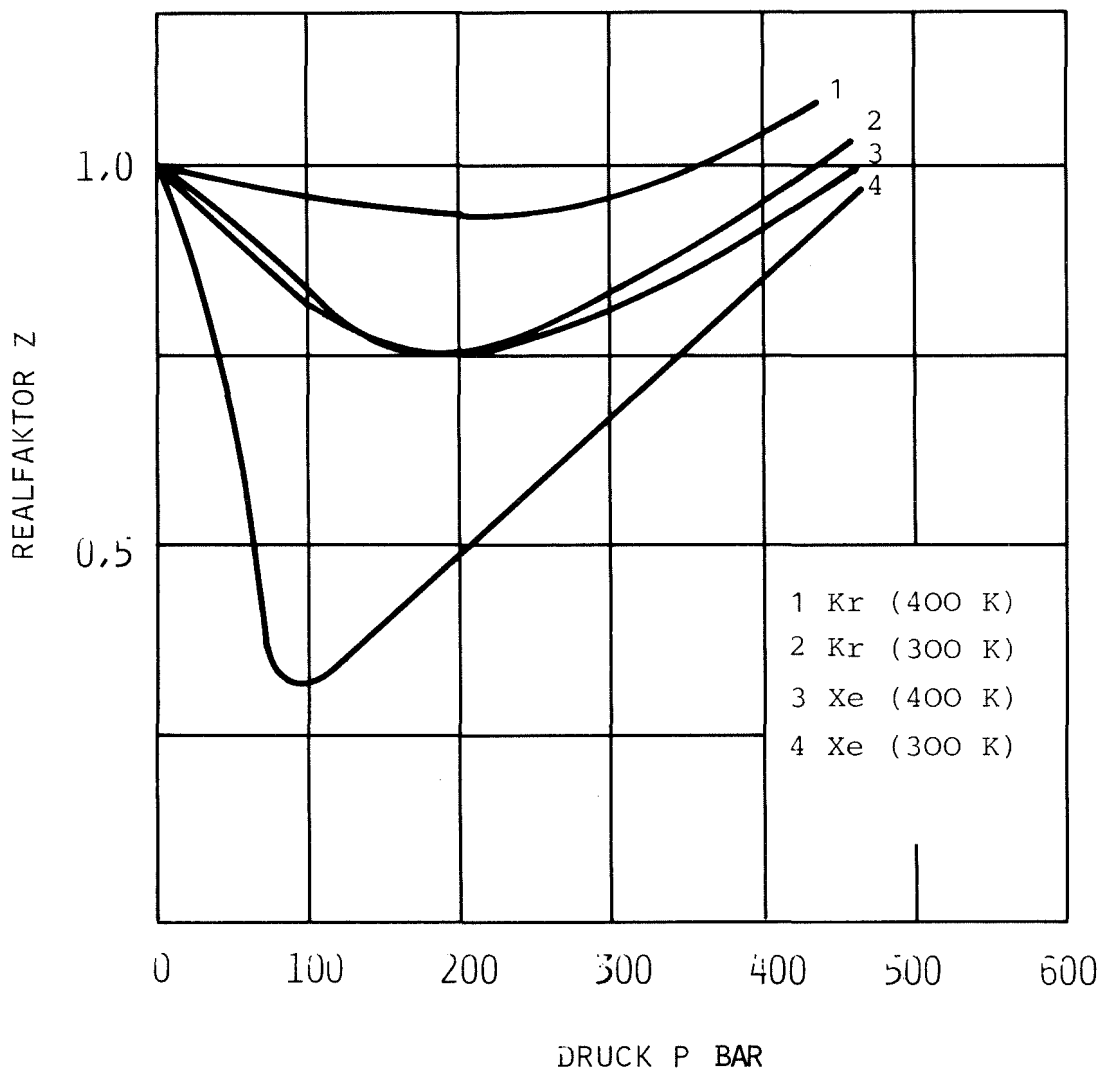


Abbildung 2.3.1: Druckabhängigkeit des Realfaktors für Xe und Kr

Rubidium wird während der Endlagerung als radioaktives Zerfallsprodukt von Kr-85 gebildet. Die folgende Zusammenstellung zeigt Rb-Dampfdrücke im Bereich von 91,5°C bis 127°C.

t(°C)	91,5	98,3	105	111,7	115,1	122,2	124,8	127
p(mbar)	0,078	0,147	0,225	0,299	0,400	0,672	0,733	0,860

Die Werte gehorchen der Gleichung

$$\log p \text{ (mm Hg)} = \frac{4209}{T(\text{K})} + 7,331 .$$

Nach Debye-Scherrer-Aufnahmen besitzt Rb bei 100 K die Kristallstruktur eines kubischen raumzentrierten Gitters. Elektronenreflexionsversuche an einer Rb-Oberfläche haben ergeben, daß sich die Rb-Kristallstruktur beim Übergang von Zimmertemperatur zu  $-170^{\circ}\text{C}$  nicht ändert (13).

### 3. Probleme die für die Kr-85-Endlagerung charakteristisch sind

#### 3.1. Lagerungsdauer

Der Verlauf der seit 1954 auf der nördlichen Halbkugel gemessenen Krypton-85-Konzentration ist in Abbildung 3.1.1 dargestellt.

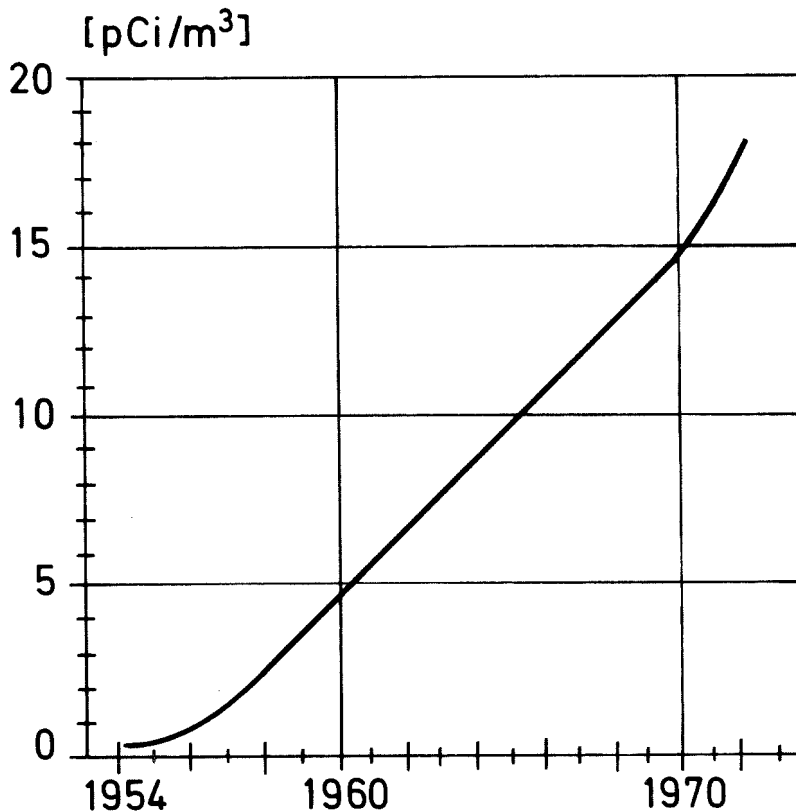


Abbildung 3.1.1: Kr-85-Konzentration in der nördlichen Hemisphäre (s. (14) und die dort angegebene Literatur)

Der kräftige Anstieg der Kr-85-Aktivität ist darauf zurückzuführen, daß bisher wegen der verhältnismäßig geringen anfallenden Mengen auf eine Verzögerung in der Abgabe an die Atmosphäre verzichtet werden konnte. Wegen der weltweiten Zunahme der Kernenergie und der daraus resultierenden Notwendigkeit für Wiederaufarbeitungsanlagen wird eine Kr-Lagerung für längere Zeiträume unumgänglich werden. Tabelle 3.1-I ist eine Abschätzung der globalen, im Jahre 2000 anfallenden Kr-85-Menge zu entnehmen. Nach der sehr ausführlichen Arbeit von Hilbert (14) bedeutet das eine Zunahme der Kr-85-Konzentration um den Faktor  $1,8 \cdot 10^3$  bezogen auf das Jahr 1970. Durch Lagerung des gasförmigen Kr-85 über mehrere Halbwertszeiten (10 Halbwertszeiten entsprechen ca. 107 Jahren und einer Aktivitätsverminderung auf ein Tausendstel) und unter Berücksichtigung der Entwicklung der weltweiten Kernenergieerzeugung bzw. der maximal zulässigen Umgebungsbelastung läßt sich diese Radioaktivität um mehrere beliebige Größenordnungen reduzieren.

Tabelle 3.1-I: Voraussage der installierten Kernkraftwerkskapazität und der akkumulierten Kr-85-Aktivität bis zum Jahre 2000

Watt(e)	Kr-85 Ci	Literatur	Prognose Jahr
$1,37 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^8$	( 6)	1970 nur für G.B.
$2 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^9$	( 6)	1970 weltweit
---	$3 \cdot 10^9$	(18)	1973 "
$10^{13}$	$10^{10}$	(14)	1974 "
---	$3,4 \cdot 10^8$	(19)	1974 nur für BRD

Sollte auf eine spätere Verwendung von Krypton verzichtet werden, ist die Freigabe dieses Gases in die Atmosphäre mit keiner weiteren Umweltbelastung verbunden, da Krypton ohnehin schon ein Bestandteil der Troposphäre (1,1 ppm (20)) und außerdem chemisch inaktiv ist. Im Falle der Freigabe von radioaktivem Krypton in der Atmosphäre und seiner darauffolgenden Diffusion in die Stratosphäre ist zumin-

dest seitens seines Zerfallproduktes, Rb, keine Aerochemie zu befürchten, da dieses Alkalimetall bereits in verhältnismäßig hoher Konzentration (ca.  $7 \cdot 10^{-9}$  g/m<sup>3</sup> Luft (21)) in der Atmosphäre vorhanden ist.

### 3.2. Wärme- und Strahlenbelastung

Am Beispiel von  $10^5$  Ci Kr-85 (Halbwertszeit 10,76 a) ist auf Abbildung 3.2.1 die zeitliche Abnahme der Radioaktivität und die gleichzeitige Zunahme des dabei als Zerfallsprodukt entstehenden Rubidiums bei einer Lagerzeit von 100 Jahren zu sehen. Für die gleiche Zeit ist der Rückgang der durch  $\beta$ -Strahlung ( $E_{\text{eff}} = 0,266$  MeV) an die Umgebung freigesetzten Wärme (cal/s) angegeben. Die Abbildung zeigt, daß nach ca. 50 Lagerungsjahren 97 % der maximal zu erwartenden Rubidiummenge praktisch erreicht worden ist und die Behältertemperatur die des Lagers erreicht hat. U.U. wird die Aktivität noch zu hoch sein, so daß das Gas nicht schon nach 50 Jahren in die Atmosphäre abgegeben werden kann. Wird radioaktives Krypton (etwa 6-7 % Kr-85 enthaltend) in Stahlbehältern gelagert, so wird während der ersten Jahre der Lagerung eine Wärmeabfuhr erforderlich sein. Die Umgebung wird durch  $\beta$ -Strahlung nicht belastet, da die maximale Reichweite der  $\beta$ -Strahlen aus Kr-85 in Eisen 0,29 mm beträgt (22). Auch 2,2 mm Wasser würden diese  $\beta$ -Strahlen zurückhalten. Bei der Abbremsung der  $\beta$ -Strahlen im Behältermaterial und dessen Füllung wird jedoch eine Röntgenbremsstrahlung emittiert. Der Energieverlust in Form von Bremsstrahlung ist dem Quadrat der Ordnungszahl des Absorbers und der Energie der  $\beta$ -Strahlung proportional. Auch die 0,52 MeV  $\gamma$ -Strahlung, sie beträgt allerdings nur 0,41 % der Strahlenenergie, durchdringt den Stahlbehälter und gelangt in die Umgebung. Demzufolge werden für den Endlagerungsbehälter und dessen Füllmaterial geeignete Strahlenschutzvorkehrungen getroffen werden müssen.

Ein Problem, weniger im Hinblick auf eine weltweite sondern vielmehr nur auf eine lokale Kontamination, wäre das plötzliche Freiwerden von Kr-85 hoher Aktivität. Nach Dunster und Warner (6) kann die Abgabe von 100 MCi Kr-85 (zum Vergleich, eine 50 Liter Stahlflasche mit 100 bar Druck enthält ca. 0,3 MCi) aus einem 120 m hohen Kamin lokal, bei den denkbar ungünstigsten meteorologischen Bedingungen, zu einer



Ganzkörperdosis von 1 rem und einer Hautdosis von 100 rem führen. Sicherheitsmaßnahmen sollten getroffen werden, um einen derartigen Unfall auszuschließen bzw. bis auf ein Minimum zu begrenzen.

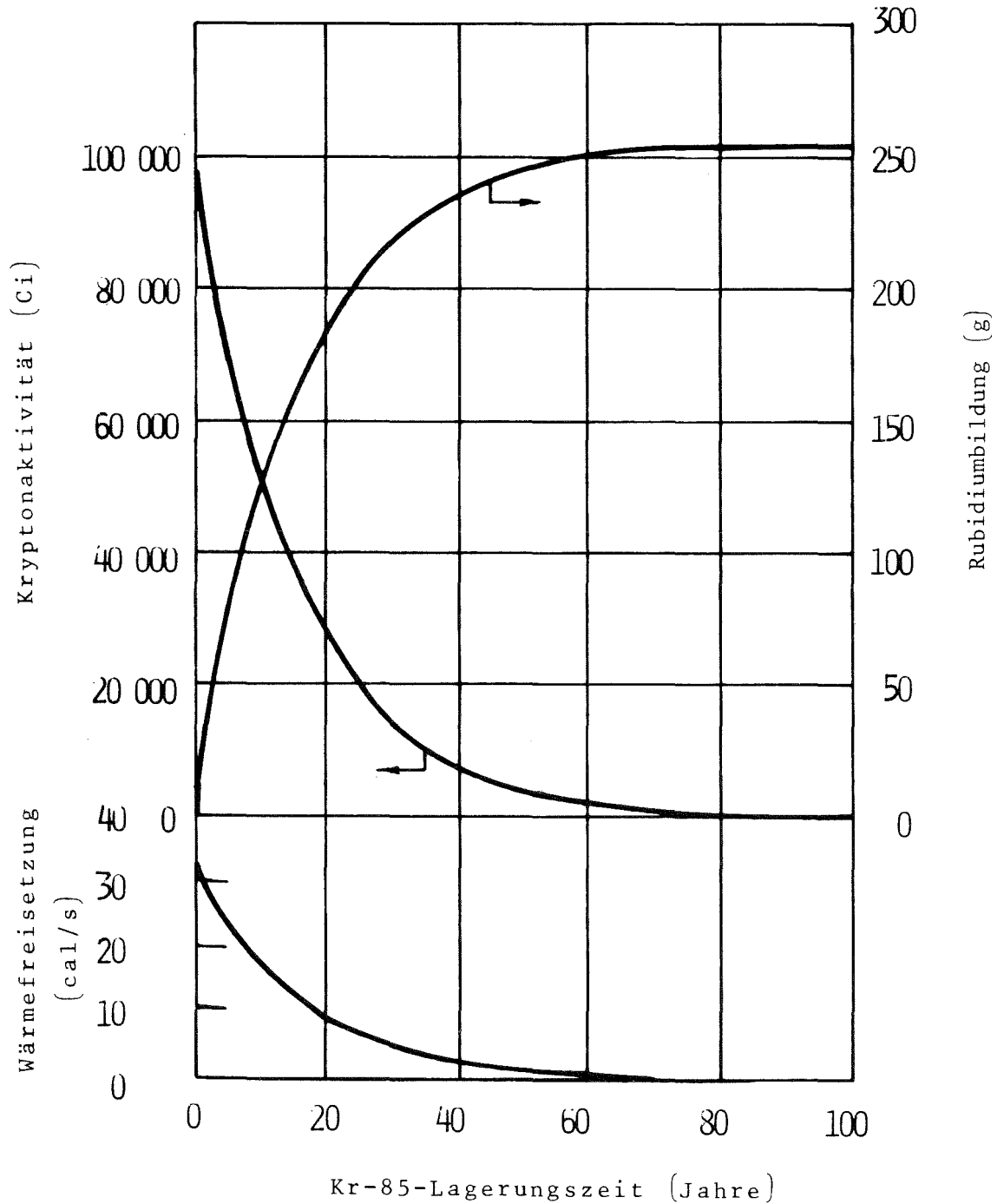


Abbildung 3.2.1: Zeitlicher Ablauf der Radioaktivität, Zerfallsproduktmenge und Wärmefreisetzung von  $10^5$  Ci Kr-85

### 3.3. Korrosion durch Rubidium, Verunreinigungen und die Umgebung des Lagers

Eine wesentliche Voraussetzung zur Gewährleistung der Gebrauchstauglichkeit korrosionsbeanspruchter Materialien ist eine beanspruchungsgerechte Auswahl der Werkstoffe unter Berücksichtigung der durch die Verarbeitungsprozesse verursachten Eigenschaftsänderungen.

Über die Korrosion von Edelstählen und anderen Materialien durch Rubidium ist zwar verhältnismäßig wenig bekannt, jedoch gibt es in der Literatur zahlreiche Arbeiten über die Korrosion durch Lithium, Natrium und Cäsium. Sie gelten allerdings für die Korrosion bei relativ hoher Temperatur. Ein sehr unterschiedliches Korrosionsverhalten der Alkalimetalle ist nicht zu erwarten.

In Korrosionsversuchen mit geschmolzenem, durch Luft und Öl kontaminiertem Lithium, die 7 Tage lang bei 316°C oder 3 Tage bei 482°C unter 100 atü. He an austenitischen Edelstählen vom Typ 302, 303, 304, 316 und 347 durchgeführt wurden, sind keine Änderungen der Mikrostruktur oder der Festigkeitseigenschaften von Stahl festgestellt worden (23). Lediglich die Sulfide der Kontaktfläche wurden durch Li vom Stahl des Typs 303 entfernt. Edelstähle der Serie 400 (siehe (16)) sind gegenüber geschmolzenem Li bei Temperaturen über 300°C im geglähten, nicht jedoch im ausgehärteten Zustand, resistent. Alle getesteten nickel- und kobalthaltigen Legierungen (A-Nickel, Monel, Inconel, Nichrom V, Hastelloy B und Stellite 25) neigen zu Spannungskorrosion.

Eine nennenswerte Stoffübertragung im System Edelstahl/Natrium bzw. Edelstahl/Natrium-Kalium-Legierung bei Temperaturen unter 537°C ist nicht festzustellen (24), sie wird erst bei 870°C bemerkbar ( $< 2,5 \cdot 10^{-3}$  cm/Jahr). Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Gewichtsabnahme austenitischer Edelstähle bei 700°C ergaben, daß diese zuerst parabolisch, später jedoch linear verläuft (25). Die Gewichtsabnahme ist bei stabilisierten Stählen größer als bei nicht stabilisierten (AISI 316) (25,26). Im allgemeinen ist festzustellen, daß einem höheren Ni-Gehalt höhere Korrosionsgeschwindigkeiten entsprechen.

Im Gegensatz zu den austenitischen Stählen tritt bei den ferritischen durch Korrosion eine Gewichtszunahme auf. Einen erheblichen Einfluß auf die Edelstahlkorrosion hat die Sauerstoffkontamination von flüssigem Alkalimetall (24,27). Wie aus Abbildung 3.3.1 ersichtlich, nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit bei  $O_2$ -Konzentrationen über 0,02 Gew.-% sehr rasch zu. Das bei über 0,1 %  $O_2$  gebildete Natriumoxid greift Edelstahl intergranular an und versprödet die Oberfläche (24). Bei hohen Temperaturen erwiesen sich Legierungen des Molybdäns, Tantals, Niobs, Zirkons sowie Kobaltbasislegierungen als besonders korrosionsbeständig gegenüber Kalium mit niedrigen Sauerstoffgehalten (28).

Ähnlich wie Li und Na bzw. Na/Ka-Legierungen reagiert sauerstofffreies Cäsium bis zu Temperaturen von  $1000^{\circ}C$  und Glühzeiten von 3000 h nicht mit den Stählen (29). Bei kleinen Sauerstoffgehalten im Cäsium kommt es zu vermehrten Cr-reichen Ausscheidungen in der Nähe der Phasengrenzen. Der Umfang der Ausscheidungen nimmt mit dem Sauerstoffgehalt zu, bis sich oberhalb etwa 3 Gew.-% CsO im Cs eine metallisch aussehende Reaktionszone bildet. Eine Mikrosondenanalyse der Reaktionszone in Stahl 1.4541 zeigt eine deutliche Abnahme der Eisen- und Nickelkonzentrationen und eine starke Zunahme der Chromkonzentration gegenüber dem ungestörten Material. Gleichzeitig ist in dieser Zone eine Cäsiumanreicherung festzustellen. Auch Cs-Sauerstoffverbindungen wie  $Cs_2O_3$ , CsOH,  $Cs_2CrO_4$  und  $Cs_2Cr_2O_7$  reagieren mit Stählen. Winslow (30) konnte aus Untersuchungen der Cs-Korrosion an Inconel; 347-, 302- und 316-Stahl; Haynes-25, Sicromo; Ti-6 Al-4 V; Ni; Ti; Al; u.a. feststellen, daß die beobachteten Korrosionserscheinungen hauptsächlich durch Oxidations-Reduktionsvorgänge zwischen dem Cäsiumoxid im Cäsium und dem Metall hervorgerufen werden. Die Gesamtkorrosion, insbesondere der Abtrag, war jedoch unter den Versuchsbedingungen ( $400^{\circ}C$  über 500 h) vernachlässigbar.

Die über 1000 h und bei Temperatur von  $540-1090^{\circ}C$  festgestellte Korrosion von Mo-0,5 Ti-, Co-Zr-, Haynes 25-Legierungen und von Beryllium- und Vanadium-Metall durch flüssiges Rubidium ist gering. Einige Befunde über die Korrosion von Stählen und anderen Metallen

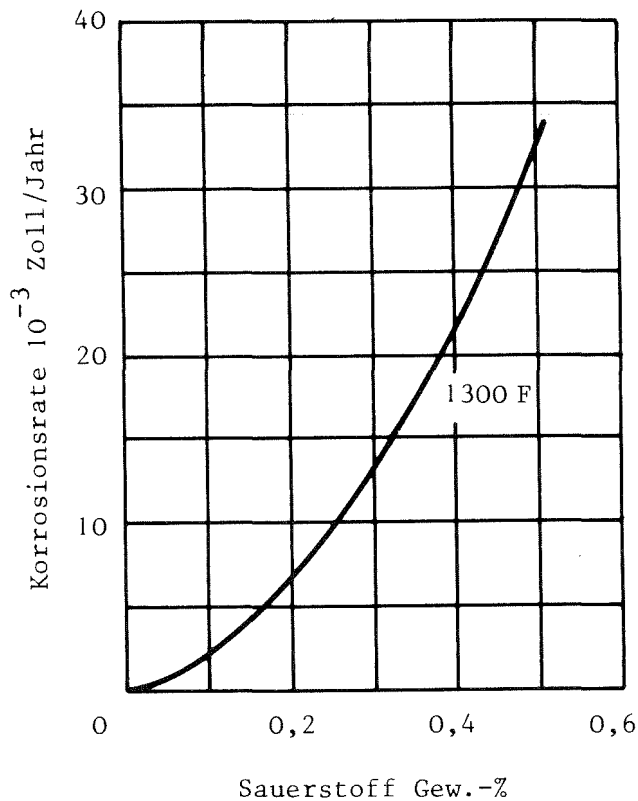


Abbildung 3.3.1: Einfluß des  $O_2$  auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl, Typ 347, durch flüssiges Natrim bei  $700^{\circ}C$  (nach 24)

durch Rb sind in der Tabelle 3.3-I zusammengestellt. Wie bei allen Alkalimetallen wird der Reaktionsumfang durch die Gegenwart von Sauerstoff erhöht. Die Löslichkeit des Sauerstoffs wird mit zunehmender Ordnungszahl des Alkalimetalls größer.

Alkali-Metall	Li	Na	K	Rb	Cs
Gew. ppm O bei $300^{\circ}C$	200	126	6000	?	31000

Auch N- und H-Verunreinigungen in flüssigen Alkalimetallen bewirken eine erhöhte Korrosion von Stählen (ein N-Gehalt im Alkalimetall erhöht die Löslichkeit des Metalls). Ein N-Transport von der Gasphase durch das Alkalimetall bis zur Oberfläche eines nitridischen Stahls ist ebenfalls beobachtet worden (37). Kohlenstoff ist eine weitere Verunreinigung, die Reaktionen von Alkalimetallen mit Stählen stark fördert und demzufolge zu Versprödungen bzw. zur Verschlechterung der

Tabelle 3.3-I: Löslichkeiten von Metallen in Rb (nach 33)

Metall	Temperatur °C	Löslichkeit ppm
Niob	760	<14
	760 - 1093	14- 30
Zirkon	538 - 760	1- 10
	760 - 1093	10-100
Molybdän	760 - 1093	1- 10
Titan	760 - 1093	1- 4

Eisen, Nickel, Kobalt und Chrom: Löslichkeit hoch, quantitative Angaben jedoch nicht angegeben.

mechanischen Eigenschaften führt. Der Angriff erfolgt durch Reaktion mit Chrom und den anderen stabilisierenden, im Stahl enthaltenen Elementen, z.B. Mo, Nb, Ti usw., unter Bildung von Karbiden. Selbst die sonst so korrosionsresistenten austenitischen Stähle werden angegriffen (38). Die Löslichkeiten verschiedener Metalle in Rubidium, allerdings bei hohen Temperaturen, sind in Tabelle 3.3-I zusammengestellt.

Die Kr-85-Fixierung in Molekularsieben (Aluminiumsilikate) ist eine interessante Alternative für die Endlagerung. Eine etwaige Reaktion zwischen dem Kr-Zerfallsprodukt Rubidium und dem mit Kr beladenen Molekularsieb muß noch untersucht werden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Reaktion zwischen  $\text{SiO}_2$  und Na sehr schnell verläuft und der Reaktionsumfang beträchtlich ist. Auch  $\text{SiO}_2$ -haltige Gläser werden stark angegriffen.

Je höher der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des Glases desto stärker ist der Reaktionsumfang. Gläser sind für die Handhabung von Alkalimetallen nicht geeignet. Reines, keramisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hingegen widersteht der Alkali-Korrosion (39).

Im System Edelstahl - flüssiges Alkalimetall ist ein Einfluß der Strahlung auf die Korrosionsreaktionen nicht zu erwarten und auch nicht gefunden worden (40,41).

Tabelle 3.3-II: Metallkorrosion durch Rubidium

Metall	Temp. (°C)	Zeit (h)	Bemerkungen	Lit.
Hastelloy B	535- 871	500	Beträchtliche Korrosion (Eindrang $(3-5) \cdot 10^{-3}$ cm)	(32)
Haynes Alloy 25	760- 927	1000	Leichte Ätzung durch Rb (mit 6-17 ppm O <sub>2</sub> )	(33)
Nb-1 Zr	1265-1280	1800	Abtrag 0,1-0,2 mg/cm aber kein Eindrang	(34)
	760-1093	1000	Keine Korrosion durch Rb (mit 6-17 ppm O <sub>2</sub> )	(33)
	ca. 1200	6000	Geringer Angriff durch gereinigtes Rb	(35,36)
Alloy D43	1205	9437	Keine Korrosion durch gereinigtes Rb	(35)
Mo-0,5 Ti	760-1093	1000	Kaum Korrosion. Anscheinend etwas Auslaugen des Ti	(33)
Vanadium	538- 760	1000	Keine Korrosion	(33)
Beryllium	538- 760	1000	Leichte Ätzung, nur geringe Korrosion	(33)

Zusammenfassend ist aus den inzwischen gewonnenen Kenntnissen über das Materialverhalten in flüssigen Alkalimetallen festzustellen, daß der Materialabtrag als Ursache für ein Versagen von Flaschen außer Betracht steht, dagegen die Festigkeitsänderung der Werkstoffe möglicherweise eine ins Gewicht fallende Korrosionserscheinung ist.

#### 3.4. Krypton/Rubidium-Abtrennung und Rückgewinnung nach der Abklingzeit

Da sowohl Krypton als auch Rubidium verhältnismäßig teure Elemente sind, ist es interessant zu untersuchen, ob ein Teil der Kr-85-End-

lagerungskosten durch Rückgewinnung dieser Chemikalien gedeckt werden könnte. Nach Abschätzungen von Blomeke und Perona (2) würden in einer 1500 jato WA-Anlage ca. fünfzehn 50 Liter Stahlflaschen mit ca. 150 atü Druck und ca.  $10^6$  Ci Kr-85 pro Jahr anfallen. Geht man davon aus, daß Kr und Rb am Ende der Abklingzeit getrennt werden, sich beide im hohen Reinheitszustand befinden und die Kr-85-Aktivität bereits weitgehendst abgeklungen ist, dann sind aufgrund des Verkaufs beider Elemente jährlich folgende Einnahmen zu schätzen

2 000 000 DM/Jahr für Kr

1 440 000 DM/Jahr für Rb.

Bei dieser Schätzung ist von einem Preis von 14 DM/Liter für Kr und 38 DM/g Rb ausgegangen worden.

Erfolgt die Kr-Endlagerung in Stahlflaschen, so ist zur Abtrennung des wahrscheinlich mit hoher Reinheit vorhandenen Rb ein Abpumpen von Kr und Xe voraussichtlich ausreichend. Kr und Xe müßten anschließend von Rb-Spuren befreit und dann kryogenisch oder mittels eines anderen Verfahrens getrennt werden. Gegebenenfalls könnte die Abtrennung des nicht radioaktiven Rubidiums schon vor dem Erreichen der vorgegebenen Kr-85-Lagerfrist durch Abpumpen und Umlagern des Kryptons erfolgen.

Sollten andere Endlagerungsverfahren vorgezogen werden, wird die Rb/Kr-Rückgewinnung schwieriger. Obwohl Kr aus Einschlußverbindungen wie Zeoliten, Hydraten, Clathraten usw. wahrscheinlich durch Erhitzen zurückgewonnen werden kann, sind in der Literatur keinerlei Angaben über das Verhalten von Rb unter diesen Bedingungen zu finden. Jech und Kelly (42) sowie Mayer u.a. (43) zeigten, daß implantiertes Kr-85 aus Ge bei Temperaturen unter  $700^{\circ}\text{C}$  100 %-ig freigesetzt wird. Aus mit Kr implantiertem Silizium war jedoch selbst bei Temperaturen bis zu  $1200^{\circ}\text{C}$  keine quantitative Rückgewinnung möglich. Auch in diesem Fall ist das Verhalten des Rubidiums unklar. Es gibt keine Vorstellungen darüber, wie Kr und Rb aus Untergrundspeichern bzw. aus Kr, das als Fluorverbindung gelagert wird, zurückgewonnen werden können.

#### 4. Einige Alternativen für die Endlagerung von Kr-85

Im Folgenden werden verschiedene in der Literatur vorgeschlagene Alternativen für die Endlagerung von Kr-85 beschrieben. Allgemein kann festgestellt werden, daß nur eine der zur Diskussion stehenden Alternativen (Lagerung in Stahlflaschen) einen Entwicklungsstand erreicht hat, der ihren sofortigen Einsatz zuläßt. Alle anderen sind bisher nur im Labormaßstab untersucht worden.

##### 4.1. Clathrate, Hydrate und Doppelhydrate

###### 4.1.1. Clathrate

Über Einschlußverbindungen (Clathrate) eines Edelgases in der Kristallstruktur verschiedener organischer Substanzen, wie z.B.  $\alpha$ -Cyclodextrin (44), Hydrochinon (45), (46), Phenol (47) usw., ist in der Literatur berichtet worden. Von den bisher beschriebenen Substanzen ist nur das Hydrochinonedelgasclathrat (HCEC) eingehend auf seine Eigenschaften für die Kr-85-Lagerung geprüft worden (48), (49), (50). Im kristallinen Zustand liegt Hydrochinon normalerweise in der  $\alpha$ -Form vor. Zur Fixierung von Edelgasen ist es notwendig, das Hydrochinon in die instabile  $\beta$ -Form zu bringen, welche dann durch den Einschlußvorgang stabilisiert wird. Voraussetzung ist, daß die zu fixierenden Moleküle keine chemische Reaktion eingehen und sie klein bzw. groß genug sind um in die Kristallhöhlräume zu passen. Die Clathrateformel lautet  $3C_6H_4(OH)_2 \cdot X$ , wobei X das Edelgas ist. Der Hohlraum einer  $\beta$ -Hydrochinonstruktur hat einen Durchmesser von ca.  $4 \cdot 10^{-10}$  m und wird über Wasserstoffbrücken durch 6 Hydrochinonmoleküle gebildet (51). Aus Laborversuchen geht hervor, daß eine maximale Besetzung von  $\leq 90$  % der Hohlräume erreicht werden kann (50), d.h. ca.  $60 \text{ cm}^3$  Kr pro g HCEC. Die theoretisch maximale Besetzung beträgt  $69 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

###### 4.1.2. Herstellung von HCEC

In Tabelle 4.1.2-I sind einige Methoden zur Herstellung von Clathraten



zusammengefaßt. Im allgemeinen gilt, daß bei der Erzeugung von HCEC mit hohem Kryptongehalt die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn a) die Hydrochinonkonzentration im Lösungsmittel gering ist, b) organische oder organisch-wäßrige Lösungsmittel anstatt Wasser oder keinem Lösungsmittel benützt werden, c) hohe Kr-Partialdrücke herrschen und d) lange Kühlungszeiten gewählt werden (48).

Tabelle 4.1.2-I: Methoden zur Herstellung von Kr-HCEC

Methode	Druck atm	Temp. °C	Beladung* Gewicht %	Literatur
Kristallisation				
organisch	13,6	85	<18,1	(48)
wäßrig	20	95	15,8	(43)
org./wäßrig	20,4	55	17,9	(50)
Sublimation	20,4	180	10,1	(48)
Fusion	20,4	220	1,56	(48)
	60	155	5,1	(49)

\*) Maximale Beladung 20,22 Gewicht %

#### 4.1.3. Eigenschaften der Kr-HCEC

Edelgase werden in Clathraten eingeschlossen, ohne daß dabei eine chemische Bindung zustande kommt. Bei niedriger Temperatur reicht die kinetische Energie der eingeschlossenen Edelgase nicht aus, um das Clathrat verlassen zu können. Entsprechend gering ist die Diffusionsrate der Edelgasatome durch die  $\beta$ -Hydrochinonstruktur. Der Teildruck von Kr über dem Clathrat beträgt 0,53 bar bei 25°C (53). Bei gleicher Temperatur werden erst nach 133 Tagen Lagerung ca. 80 % des Edelgases aus mit Ar bzw. Kr beladenem HCEC freigegeben (54). Bei 120°C wird das gesamte fixierte Edelgas schon nach

einer Stunde frei (33), (54) (Sowohl das Hydrochinon als auch das Clathrat schmelzen bei  $170^{\circ}\text{C}$ ). Clark und Blanco (49) schlossen ausgewählte Kr-HCEC in Aralditepoxiharz ein und stellten fest, daß eine angebliche Reaktion zwischen Harz und Hydrochinon abläuft. Wahrscheinlich wird aber nur etwas Gas an das Harz abgegeben, ohne Veränderungen der Kristalle.

Die Stabilität von HCEC bezüglich Gasfreisetzung wird durch Bestrahlung beträchtlich erhöht. McClain und Diethorn (54) beobachteten, daß während die Menge des freigesetzten Gases nach  $1,3 \cdot 10^6$  J/kg  $\gamma$ -Bestrahlung über 25 Tage praktisch Null ist, nach der gleichen Zeit das unbestrahlte Clathrat bereits 50% des eingeschlossenen Gases freigesetzt hat. In Übereinstimmung damit konnten Mock u.a. (50) keine Gewichtsänderung an einem Kr-HCEC nach Bestrahlung mit  $10^6$  J/kg über 575 h feststellen. Wahrscheinlich fördert die Strahlung die Bildung von Querverbindungen zwischen den Hydrochinonmolekülen und unterbindet somit die Diffusion des Edelgases zwischen den Hohlräumen. Dagegen behaupten Lindquist und Diethorn (55), daß die Kryptonfreisetzung mit dem  $\beta \rightarrow \alpha$  Phasenübergang zusammenhängt und Strahlung nichts anderes als eine Verlangsamung dieses Übergangs bewirkt. Eine Stabilisierung wird auch durch Autoradiolyse erreicht, da die ein mit 3 Ci Kr-85/g (5% des gesamten Kr waren Kr-85) beladene HCEC nur einige ppm/d Krypton freisetzt (51). In Anbetracht der Tatsache, daß eine strahleninduzierte Stabilität auch bei höheren Temperaturen erreicht wird, wird zur Endlagerung von Kr-85 sofort nach der Edelgasfixierung eine Bestrahlung erforderlich sein.

HCEC sind in Wasser und organischen Lösungsmitteln (wie z.B. Aceton) gut löslich. Das fixierte Gas wird bei diesem Vorgang sofort freigesetzt. Einen ähnlichen Effekt zeigen Oxidantien wie Ozon,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$  u.a., die mit dem HCEC reagieren und dabei das eingeschlossene Gas freigeben. Da diese Reaktion schnell und quantitativ verläuft, ist sie als Nachweismethode für atmosphärische Oxidantien durch radio-metrische Bestimmung des freigesetzten Kr-85 vorgeschlagen worden (51), (54). Wie sich das Clathrat gegenüber dem durch radioaktiven Zerfall von Kr-85 entstehenden, in den Hohlräumen eingeschlossenem Rubidium verhält, ist nicht bekannt. Es ist jedoch vorauszusehen, daß dieses reaktionsfreudige Alkalimetall ebenfalls die Clathratstruktur zerstören wird.

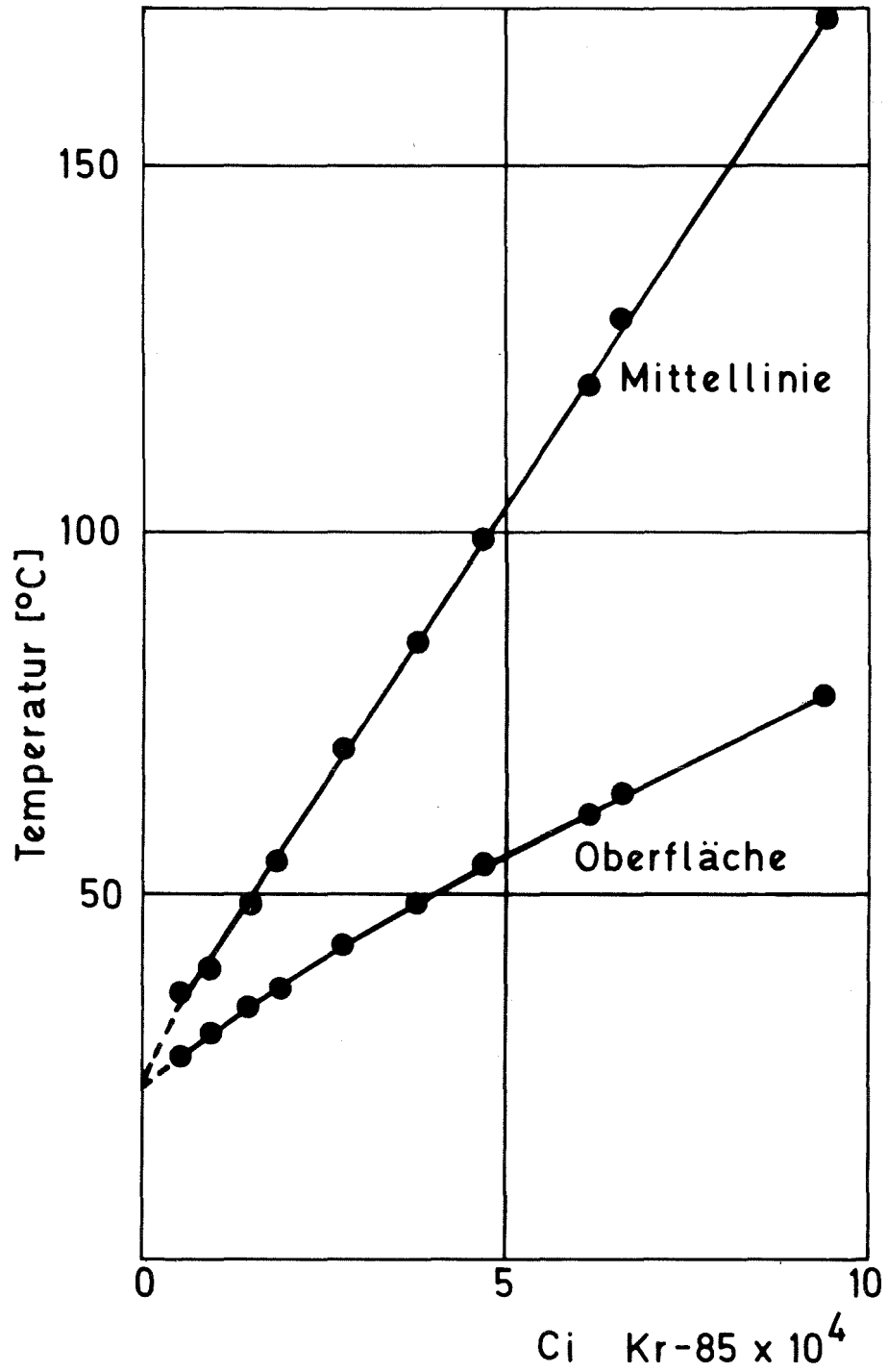


Abbildung 4.1.3.1: Mittellinien und Oberflächentemperatur eines HCEC, gelagert in einer 50-l Stahlflasche und mit 6% Kr-85 in einem Kr-Gasgemisch beladen (nach einer Abschätzung von Staples and Pence (48))

Die schlechte Wärmeleitung und die thermische Instabilität von HCEC stellen die Belastbarkeit mit radioaktivem Krypton in Frage. Laboruntersuchungen zur Wärmeübertragung im System Kr-85/HCEC liegen in der Literatur nicht vor. Staples und Pence (48) haben die an der Mittellinie und an der Außenwand herrschende Temperatur für ein mit verschiedenen Kr-85-Mengen beladenes in einer 50 Liter Stahlflasche befindliches HCEC geschätzt. Sie gingen von einer Lagertemperatur von 21°C aus.

Tabelle 4.1.3-II: Clathrateigenschaften hinsichtlich einer Endlagerung von Kr-85

Vorteilhafte Eigenschaften	Nachteilige Eigenschaften
Nicht korrosiv	Thermisch instabil
Verhältnismäßig strahlenbeständig	Wasserlöslich
Edelgasfreisetzung wird durch Bestrahlung verlangsamt	Unbeständig gegenüber Oxidation (O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> )
Günstige Herstellungsbedingungen	Geringe Wärmeleitfähigkeit
	Mögliche Unbeständigkeit gegenüber Rubidium?
	Ungünstige Lagerungsdichte (ca. 5 cm <sup>3</sup> N Kr/g HCEC)
	Langfristige Strahlenbeständigkeit nicht bekannt
	Irreversibilität der Kr-Freisetzung

Ihre Rechnungen die in Abbildung 4.1.3.1 dargestellt sind, zeigen, daß die zu erwartende Mittellinientemperatur sehr rasch mit der

Kr-85-Belastung zunimmt und daß wahrscheinlich bei ca.  $0,3 \text{ cm}^3$  Kr-85/g HCEC eine sinnvolle Grenze erreicht ist (Temp. der Mittellinie ca.  $50^\circ\text{C}$ ). Sieht man von weiteren Verbesserungsmöglichkeiten dieser Endlagerungsmethode ab, ist mit Kosten zu rechnen, die um mindestens den Faktor 5 höher sind als für die Lagerung in Edelstahl Druckflaschen.

Zur besseren Übersicht sind noch einmal die wichtigsten Pros und Contras des HCEC-Endlagerungsverfahrens in Tabelle 4.1.3-II zusammengestellt. Eindeutig wäre eine wesentliche Verbesserung der thermischen Stabilität eine Voraussetzung dafür, dieses Verfahren attraktiv erscheinen zu lassen.

#### 4.1.4. Hydrate

Die Hydrate  $\text{Kr}\cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$  oder  $\text{Kr}\cdot 5,75 \text{ D}_2\text{O}$  kristallisieren aus Wasser unter einem Kr-Druck von 14,5 at bei  $0^\circ\text{C}$  schnell aus, wenn Eiskristalle als Kristallisationskeime zugegeben werden. Diese erhält man durch örtliche Kühlung des Reaktionsgefäßes. Bei der Bildung aus Eis bei  $-82^\circ\text{C}$  unter einem Kr-Druck von 0,84 bar wird ein Füllungsgrad von etwa 90% erzielt. Dieser Prozeß ist mit einer etwa einstündigen Induktionsperiode verbunden, während welcher nur 10% der Hohlräume gefüllt werden. In den darauffolgenden 2 Stunden wird ein etwa 80%-iger Füllungsgrad erreicht, der dann in weiteren 2 Stunden auf etwa 90% ansteigt. Die Elementarzelle der Hydrate enthält 46  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle und maximal 8 Gasatome (9). Die Struktur weist zwei Arten von Hohlräumen auf, deren Zentren mit je einem Gasatom besetzt sein können:

- zwei kleine Hohlräume mit einem freien Durchmesser von etwa  $5,2\cdot 10^{-10} \text{ m}$  umgeben von 20  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in Form eines Pentagondodekaeders;
- sechs größere Hohlräume mit einem freien Durchmesser von etwa  $5,9\cdot 10^{-10} \text{ m}$ , umgeben von 24  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in Form eines vierzehnecks, der aus zwei Sechsecken und zwölf Fünfecken besteht.

Zwei zusätzliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle verbinden je zwei Pentagondodekaeder miteinander.

Folgende Zersetzungsdrücke p wurden gemessen:

T (°C)	273,2	275,2	277,2	279,2	281,2	283,2	285,2
p (bar)	14,65	17,69	21,66	26,05	31,65	38,15	46,15

Demzufolge ist, bei einer gegebenen Temperatur, das Hydrat nur dann existenzfähig, wenn der Gasdruck größer ist als der Zersetzungsdruck. Dieser Druck steigt mit der Temperatur.

Die Eigenschaften der Kr-Hydrate zeigen, daß diese Form zur Endlagerung von Kr ungeeignet ist.

- Obwohl die maximale Beladung in Gew.-% des  $\text{Kr} \cdot 5,75 \text{ H}_2\text{O}$  (55,4%) mehr als doppelt so hoch ist wie die von  $\text{Kr} \cdot 3 \text{ C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  (20,2%), beträgt der Zersetzungsdruck der Hydrate schon bei 0°C ca. 20 bar (vgl. mit 0,5 bar bei 25°C des HCEC). Somit ist die Edelgasfixierung durch Hydrate nur bei sehr niedrigen Temperaturen ( $\ll 0^\circ\text{C}$ ) interessant. Die Aufrechterhaltung einer niedrigen Temperatur während der Lagerzeit kann jedoch nicht vorausgesetzt werden, da jederzeit mit Kühlausfall zu rechnen ist. In diesen Betrachtungen ist der Temperaturanstieg durch die infolge des  $\beta$ -Zerfalls freigesetzte Wärme noch nicht berücksichtigt.
- Durch die Radiolyseprodukte die bei der Strahleneinwirkung auf Wasser entstehen und die zunehmende Alkalisierung des Mediums durch Rubidium wodurch Korrosion zu befürchten ist.
- Zunehmende Zerstörung des Hydrats durch die  $\text{H}_2\text{O}/\text{Rb}$ -Reaktion.

#### 4.1.5. Doppelhydrate

Doppelhydrate der Struktur  $\text{A} \cdot 2\text{Kr} \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$  (wobei A ein organisches Molekül ist) wurden mit ähnlichen Methoden hergestellt wie sie für die einfachen Hydrate benutzt wurden (56). Eine Reihe von organischen Gemischen aus Lösungsmitteln und  $\text{H}_2\text{O}$  wurden bei Kr-Drücken  $\leq 40$  bar untersucht. Bei diesen hohen Kr-Drücken ist eine Beladung erreicht worden, die in etwa der maximalen theoretischen entspricht. Am geeignetsten erwiesen sich diejenigen organischen Verbindungen, die mit Wasser keine

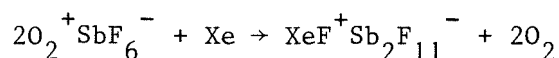
Wasserstoffbrückenbindung eingehen und nur geringe van-der-Waals-Kräfte aufweisen (56), (57). Unter den dargestellten Doppelhydraten befinden sich einige deren Zersetzungsdruck niedriger ist als der des entsprechenden Hydrats. Im folgenden sind einige der zur Herstellung von Doppelhydraten verwendeten organischen Verbindungen und die Temperatur bei denen der Zersetzungsdruck 1,3 bar beträgt, angegeben.

Aceton	-5 °C
Methylenchlorid	6,2°C
Chloroform	9,0°C
Tetrachlorkohlenstoff	11,3°C .

Trotz dieser wesentlichen Stabilitätsverbesserung gegenüber dem einfachen Hydrat ist diese Fixierungsmethode noch nicht als ein Verfahren zur Kr-Endlagerung anzusehen.

#### 4.2. Chemische Verbindungen

Xenon kann chemisch aus einem Luftgasstrom durch Reaktion mit Dioxigenylhexafluoroantimonat nach



bei Raumtemperatur gewonnen werden (58). Die Herstellung einer ähnlichen Kr-Verbindung durch Reaktion zwischen Antimonat und Kr ist bisher selbst bei Temperaturen bis zu 150°C und Drücken bis zu 930 mbar nicht gelungen. Behandelt man KrF<sub>2</sub> mit SbF<sub>2</sub> in Glas oder Kunststoffbehältern (Kel F) bei -20°C, bildet sich ein weißes kristallines Material der Zusammensetzung KrF<sub>2</sub>·2SbF<sub>5</sub> (59), das zur Kryptonverfestigung in Erwägung gezogen werden könnte (60). Unerwünscht sind jedoch die Eigenschaften dieses Komplexes, im basischen oder leicht sauren Medium durch Hydrolyse in Kr, O<sub>2</sub> und Fluormonooxid überzugehen und mit organischen Substanzen explosionsartig unter Flammenbildung zu reagieren.

Die Lagerung von Krypton in Form einer chemischen Verbindung wurde bisher nur im Labor untersucht und hat nach dem gegenwärtigen Stand

wegen ihres hohen Aufwandes und der noch nicht geklärten Technologie kaum Aussicht auf eine wirtschaftliche Verwirklichung.

### 4.3. Ionenimplantation

#### 4.3.1. Beschreibung der Methode

Unter Ionenimplantation (II) wird das Eindringen und Zurückhalten von im KeV-MeV-Energiebereich beschleunigten Ionen ( $M_1$ ) in die Oberflächenschicht eines festen Materials ( $M_2$ ), verstanden. Die zu implantierenden beschleunigten Ionen geben durch Stöße die elektrische Energie an das Targetmaterial ab und erwärmen es dabei. Die Zahl der implantierten Ionen, die sich aus dem gesamten Ionenstrom ergibt, hängt nicht von den physikalischen Eigenschaften des Implantationsmaterials ab, sondern wird vielmehr durch das externe System bestimmt. So ist z.B. die II bei Temperaturen möglich, bei denen normalerweise keine Diffusion stattfindet. Sie wird auch nicht durch allgemeine Löslichkeitskriterien eingeschränkt, jedoch durch die Zerstäubung des Materials. Die Eindringtiefe der Ionen ist im wesentlichen durch die Masse des Ions und dessen Energie bestimmt. Die Energieabhängigkeit der Kr-85-Eindringtiefe in amorphem  $Al_2O_3$  ist aus Abbildung 4.3.1.1 ersichtlich. Dies ist ein Fall, in dem  $M_1 > M_2$ , d.h. die Masse der Projektilatome größer ist als die der Targetatome. Auf der Abbildung ist zu erkennen, daß mit zunehmender Projektilenergie die Reichweite größer wird, eine Verbreiterung des Reichweiteprofils erfolgt und die Ionenzahl unmittelbar an der Oberfläche verschwindend klein wird. Wenn  $M_2 > M_1$  ist, verlagern sich diese quasi-Gauss'schen Kurven, so daß u.U. die Zahl der implantierten Ionen an der Oberfläche sehr groß ist (62). Das in der Matrix eingeschlossene Gas liegt in der Form von Bläschen vor. Die Größe der Bläschen hängt von der Temperatur ab und liegt im Bereich von einigen hundert Angström. Die Bläschen sind wenigstens stabil bis zur Temperatur bei der sie hergestellt wurden. Der Beschuß des Metalls bei höheren Temperaturen reduziert deshalb die Gefahr der Freigabe des Gases selbst bei sehr hohen Temperaturen.

Zur Erzeugung von Edelgasionen bieten sich mehrere Verfahren an.



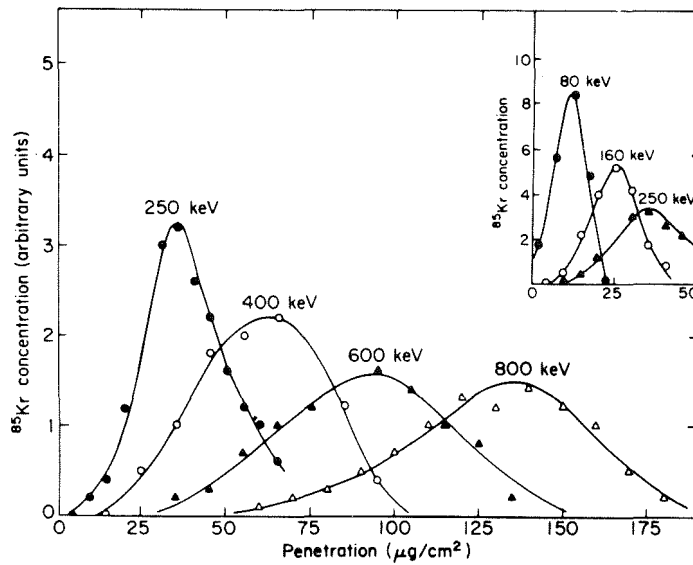


Abbildung 4.3.1.1: Implantation von Kr-85 in amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nach (61))

Glimmentladungen: Durch Erzeugung einer Glimmentladung in einer Kr-Atmosphäre zwischen zwei Metallelektroden werden Kr-Ionen gebildet. Bei intermittierender Entladung und unter gewissen geometrischen Voraussetzungen, ist es möglich, Kr-Ionen in die Metalloberfläche einer der Elektroden zu implantieren und zusätzlich Metallschichten auf die frisch implantierte Oberfläche aufzutragen. Letzterer Schritt ist notwendig, um ein Herausdiffundieren des implantierten Kryptons zu unterbinden, und eine neue unbeladene Metallschicht zu erzeugen.

Ebenfalls zur Kr-Ionenerzeugung geeignet ist die Verwendung einer Hochfrequenzentladung in einem sich senkrecht zwischen zwei Elektroden befindlichen, elektrostatischen Feld. Die Metallschicht kann durch Aufdampfen auf die bereits mit Kr beladene Oberfläche aufgetragen werden.

Ionenzerstäubungspumpen: Nach diesem Verfahren werden die mit einigen KeV ionisierten Gasatome in ein geeignetes Gettermaterial implantiert und dank einer sogenannten Triodengeometrie neue Metallschichten durch Zerstäubung kontinuierlich aufgetragen. Diese Pumpen werden serienmäßig von verschiedenen Firmen hergestellt, haben aber, gemessen an der aus einer WAA anfallenden Kr-Menge, eine geringe Leistung.

Nach gleichem Prinzip könnten jedoch Anordnungen gebaut werden, die einen wesentlich höheren Durchsatz ermöglichen (siehe Abb. 4.3.1.2) würden.

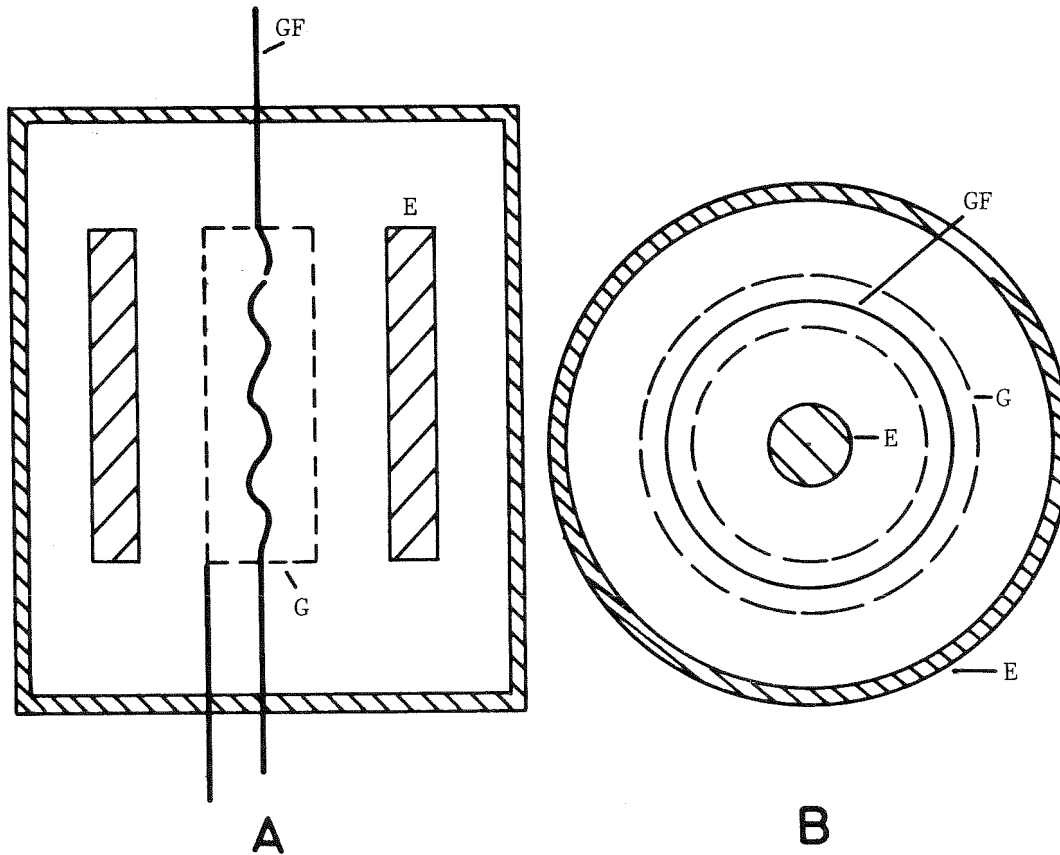


Abbildung 4.3.1.2: Schematische Darstellung von zwei Alternativanordnungen für die Ionenimplantation (nach (63)).  
E = Elektrode, GF = Glühfaden und G = Gitter

Die Vorrichtung besteht aus einer luftdichten Kammer (Druck um 0,01 mbar) in der sich zwei Elektroden (E) befinden. Eine der Elektroden kann auch als Außenwand fungieren (siehe Abbildung 4.3.1.2 B). Zwischen den Elektroden befindet sich ein Glühfaden (GF) und ein Gitter (G). Nach Evakuieren des Behälters wird das Gas, das in dem Metall eingeschlossen werden soll, eingeführt (Druck:  $<0,1$  mbar). Anschließend wird dem Glühfaden ein elektrischer Strom zugeführt und an das Gitter ein geeignetes Potential angelegt. Die somit im Gitter-/Glühfadenbereich entstehenden positiven Gasionen werden durch ein an

die Elektroden angelegtes Potential (Größenordnung 10-20 mA und 1-3 kV) in die Elektroden hineingeschossen. Während dieses Vorgangs wird das Material beider Elektroden durch den Ionenbeschuß zerstäubt. Das Potential der Elektroden kann nun so gesteuert werden, daß sich nur eine, durch das von der anderen zerstäubte Material, aufbaut (63). Um das Gas zu ersetzen das in die Elektrode eingebaut wird, kann ein Steuerventil, automatisch von dem Druck in der Kammer gesteuert, eingesetzt werden.

#### 4.3.2. Einlagerungskapazität

Annähernd ein Kryptonatom pro zehn Metallatome kann durch Implantation gespeichert werden. Daraus ergibt sich ein durchaus günstiges theoretisches Lagervolumen, z.B. 340 l Krypton bei Normalbedingungen in 1 l (8,9 kg) Nickel. (Zum Vergleich, 170 l Kr bei Normalbedingungen können pro Liter Volumen bei  $155 \text{ kp/cm}^2$  in Stahlflaschen eingeschlossen werden) (63).

#### 4.3.3. Sicherheit

Obwohl es noch nicht experimentell bewiesen worden ist, scheint die Sicherheit von Edelgas-II in Metalloberflächen der Hauptvorteil dieser Methode zu sein. Eine gute Zurückhaltung von Kr-85 sollte selbst bei Bruch der implantierten Matrix gewährleistet sein. Die durch den Krypton-Zerfall freiwerdende Wärme wird wegen der hohen Metallwärmeleitfähigkeit gut abgeführt. Über mögliche Korrosionserscheinungen, verursacht durch Rb, Strahlung oder mit Kr implantiertem O, sind in der Literatur keine Angaben gemacht worden. Der Edelgaspartialdruck über implantiertem Metall ist sehr gering. Die Edelgasfreisetzung erfolgt sprunghaft erst bei hohen Temperaturen, bei denen auch eine Diffusion im Substrat stattfinden kann. Jech und Kelly (42) untersuchten die Krypton-85-Freisetzung aus bombardiertem Silizium und Germanium bei Dosen von ca.  $10^{14}$  Ionen/cm<sup>2</sup>. Sie temperierten mit 23°/min und erhielten gut definierte Kurven mit

einem Maximum bei  $480^{\circ}\text{C}$  für Germanium und  $735^{\circ}\text{C}$  für Silizium (siehe Abbildung 4.3.3.1). Obwohl der Diffusionsmechanismus unbekannt ist, findet offensichtlich bei diesen Temperaturen eine Umordnung der Kristallstruktur statt (62).

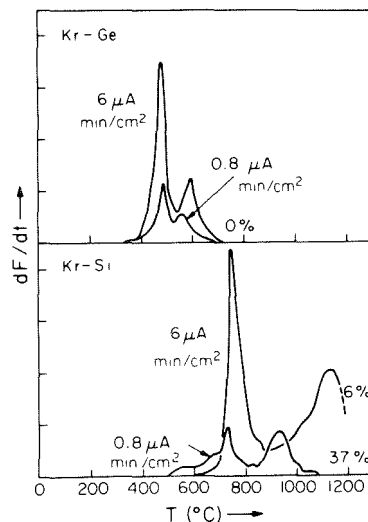


Abbildung 4.3.3.1: Messung der Differentialfreisetzung von Gas ( $dF/dt$ ) aus mit  $10\text{ KeV-Kr}$  bei Raumtemperatur implantiertem  $\text{Si}$  und  $\text{Ge}$ . Die Prozentangaben entsprechen der noch im Metall zurückgehaltenen Gasmenge bei der höchsten erreichten Temperatur. Die Dosen sind in Einheiten von  $\mu\text{A min/cm}^2$  angegeben und entsprechen  $2,2 \cdot 10^{15}$  bzw.  $3 \cdot 10^{14}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  (66)

#### 4.3.4. Kr/Rb-Rückgewinnung und Wirtschaftlichkeit

Aus Abbildung 4.3.3.1 geht hervor, daß Krypton wahrscheinlich selbst nach 100 Jahren durch Erhitzen zu einem großen Teil zurückgewonnen werden kann. Ob Rubidium ebenfalls von der Matrix abtrennbar ist oder mit dem Metall Korrosionsreaktionen (die zu erwartende Lagerungstemperatur ist wesentlich höher als die Zimmertemperatur) eingeht, ist noch ungeklärt.

Es ist noch nicht möglich die zur II-Speicherung anfallenden Betriebs-

und Investitionskosten zu übersehen. Zuerst müssen einige noch anstehende Fragen geklärt werden: Implantierungsmaterial, Ionenerzeugungsmethode, Metallauftragungsverfahren, optimaler Durchsatz, Betriebssicherheit, Lagerungscontainment des implantierten Metalls, Kr-Freisetzung nach Ablauf der Lagerzeit usw. Erst wenn umfangreichere Erfahrungen auf dem Gebiet der Edelgasimplantierung vorliegen, wird der Bau einer Prototypanlage realisierbar und eine Risikostudie durchführbar sein.

Tabelle 4.3.5-I: Vor- und Nachteile des Ionenimplantationslagerungsverfahrens

Vorteile	Nachteile
Günstiges Lagervolumen	Untersuchungen zur Optimierung der Verfahrensparameter nötig
Vorraussichtlich geringes Sicherheitsrisiko	Auswahl der optimalen Metallmatrix und Entwicklung der Methode bis zum technischen Maßstab stehen noch aus
Gute Wärmeleitfähigkeit	Investitionen noch unüberschaubar
Druckfreie Lagerung	Geringes Betriebsinventar ( $p_{Kr} < 1\text{mbar}$ , daher langwieriger und eventuell kostspieliger Vorgang
Gute Strahlenresistenz	Auf längere Sicht Korrosionsschäden möglich
Geringes Betriebsinventar trägt zur Sicherheit bei	
Hohe Temperaturstabilität	

#### 4.4. Edelstahlflaschen

##### 4.4.1. Erprobte Technologie

Die Aufbewahrung von Gasen, auch von hochtoxischen, leicht brennbaren oder sehr korrosiven (wie z.B.  $F_2$ ), unter hohem Druck in Metallflaschen

ist eine seit vielen Jahren bekannte und eingehend erprobte Technologie. Es besteht kein Anlaß, den Bruch einer Stahlflasche zu befürchten. Nur sehr außergewöhnliche Ereignisse, wie z.B. Überhitzen, heftiger Stoß oder Kontakt mit starken Korrosionsmitteln über einen längeren Zeitraum, könnten zu einem Bruch oder Riß führen mit anschließender Freisetzung des eingeschlossenen Gases. Bei der Handhabung gefährlicher Gase wird lediglich auf hohe Drücke (25-50% der Normalfüllung) und auf das Überdrucksicherheitsventil verzichtet. Für die Lagerung bzw. den Transport von hochaktiven Kr-85-haltigen Gasgemischen hat die Idaho Chemical Processing Plant (ICPP) Stahlflaschen über eine Zeitspanne von 20 Jahren verwendet (64). Dabei gab es keine besonderen Vorfälle. Diese Technologie stünde, abgesehen von der Entwicklung einer strahlenschutzgerechten Abfüllanlage und eines abgeschirmten feuer- und explosions sicheren Lagers mit eingebauter Kühlung sofort für die Kr-85-Endlagerung zur Verfügung.

#### 4.4.2. Wärme-, Strahlen- und Korrosionsbeständigkeit

Hochdruckflaschen aus Edelstahl sind generell durch Langlebigkeit gekennzeichnet. Sie besitzen eine verhältnismäßig hohe Wärmeleitfähigkeit und sind außerdem wärme- und strahlenbeständig. Untersuchungen in Abständen von 5 Jahren an Edelstahlflaschen durch die Fa. Union Carbide, USA, ergaben, daß unter Ausschluß von korrosiven Substanzen, zu hohen Drücken und heftigen Stößen, diese, aufgrund von extrapolierten Wandungsabtragungsexperimenten mindestens 500 Jahre lang ihre ursprünglichen Eigenschaften beibehalten sollten (65). Niedrig legierte hochfeste Edelstähle (AISI-4130X), die normalerweise zur Herstellung von Hochdruckflaschen verwendet werden, zeigen Dehnungsalterung im Temperaturbereich von 150-370°C, mit dem Resultat einer günstigen Festigkeitszunahme. Oberhalb von 370°C nimmt diese Festigkeit stark ab und beträgt bei 540°C nur noch 60% des Raumtemperaturwertes (64). Wird davon ausgegangen, daß Kr-85-Lagerungstemperatur beträchtlich unter der 370°C Grenze liegen sollte, besteht kein Anlaß zu vorsorglichen Maßnahmen.

Inwieweit eine Extrapolation über den Materialabtrag einer über 100 Jahre der atmosphärischen Luft bei Temperatur <150°C (Fall der Kühlung

von Hochdruckflaschen durch natürliche Konvektion) ausgesetzten Edelstahlflasche überhaupt statthaft ist, bleibe vorerst dahingestellt. Mit Sicherheit wird sie über eine so lange Zeitperiode nicht konstant verlaufen. Unter den im Auflöser-Abgas von LWR-Brennelementen befindlichen korrosiven Gasen verdienen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_x\text{O}_y$  und  $\text{O}_3$  besondere Beachtung. Wenn auch der größte Teil durch Tieftemperatur-Edelgasabtrennung zwangsläufig zurückgehalten wird, muß zumindest mit der radiochemischen Neubildung von  $\text{N}_x\text{O}_y$  und  $\text{O}_3$  aus  $\text{N}_2/\text{O}_2$  gerechnet werden. Da diese Gase einen synergistischen Effekt auf das Korrosionsvermögen von Alkalimetallen haben, müssen wahrscheinlich die Edelgase vor der Endlagerung sorgfältig von  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{O}_3$  und falls vorhanden, von  $\text{N}_x\text{O}_y$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt werden.

Während der ersten Lagerungsjahre wird das Tochternuklid Rubidium stark akkumuliert und während dieser Zeit, aufgrund der Wärmefreisetzung durch den  $\beta$ -Zerfall des radioaktiven Kryptons, flüssig vorliegen (Schmelzpunkt  $39^\circ\text{C}$ ). In der Reaktortechnologie ist jedoch die Handhabung von flüssigen Alkalimetallen nichts Neues. Die möglichen Korrosionsschäden durch Rubidium wurden bereits eingehend in einem früheren Abschnitt diskutiert. Sie sind bei Temperaturen unter  $450^\circ\text{C}$  und Abwesenheit von Sauerstoff denkbar klein. In der Regel verstärkt steigende Temperatur und in einigen Fällen auch der Druck die Korrosionsgeschwindigkeit. Auch ist grundsätzlich eine Potenzierung der Korrosion durch Einwirkung von  $\beta$ -Strahlen (Atomverschiebung) auf das Metall nicht auszuschließen. Unter der Voraussetzung einer sorgfältigen Edelgasreinigung, einer Lagerungstemperatur  $<150^\circ\text{C}$  und bei Drücken  $<150$  bar ist aufgrund von bisherigen Erkenntnissen und Erfahrungen nur mit vernachlässigbar kleinen Innenwandschäden zu rechnen. Für Edelstahl ist bei  $500^\circ\text{C}$  ein Korrosionsgeschwindigkeit durch die Atmosphäre von  $0,0025$  cm/a, also ca.  $0,25$  cm in 100 Jahren, ermittelt worden (66). Dieser Abtrag sollte jedoch infolge der wahrscheinlich wesentlich niedrigeren Außenwandtemperatur der Lagerflaschen und der sich durch chemische Korrosion bildenden Schutzschicht bedeutend geringer sein. Sollte der Kr-Endlagerung in Wasserbecken der Vorzug gegeben werden, ist auf Spannungsrißkorrosion zu achten. Diese wurde insbesondere an rostfreien nickelhaltigen Legierungen bei Temperaturen um  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  in vollentsalztem Wasser

und an rostfreiem Stahl in sauerstoffhaltigem Wasser beobachtet. Schäden dieser Art waren allerdings bei niedrigen Temperaturen nicht feststellbar.

Zweifelsohne sind für die Materialauswahl (Wandung, Ventile, Dichtungen, usw.) bzw. Dimensionierung des endgültigen Kr-85-Lagerungsbehälters spezifisch ausgelegte Versuche erforderlich und später, während der Lagerung selbst, Korrosionsüberwachung unerlässlich.

#### 4.4.3. Lagervolumen

In der geplanten großen 1400 jato LWR-Wiederaufarbeitungsanlage der BRD werden Brennelemente mit 30 000 - 35 000 MWd/t-Abbrand aufgearbeitet. In einer solchen Anlage fallen pro Jahr an:

1500-1700 Nm<sup>3</sup> Spalteredelgase

170- 190 Nm<sup>3</sup> Krypton

11- 12 Nm<sup>3</sup> Krypton-85

ca. 20 MCi Aktivität und

ca. 30 kW thermische Leistung aus dem Kr-85-Zerfall.

Mehr als 95% der Zerfallsenergie entfällt auf den mit  $\beta_{\max} = 0,67$  MeV Übergang. Der durch die bei der  $\beta$ -Teilchen Absorption verursachte Temperaturanstieg bringt eine Druckzunahme des Gasinhalts der Druckflaschen mit sich. Der Temperatur-Druck-Gleichgewichtswert während der Lagerungszeit hängt vom Volumen der Stahlflasche, dem Gesamt- bzw. Kr-85-Teildruck in der Stahlflasche und dem Wirkungsgrad der Wärmeabfuhr an die Umgebung ab. Für das Beispiel der 1400 jato WAA sind in Tabelle 4.4.3-I einige Zahlen wiedergegeben, die einen Vergleich zwischen der Lagerung der gesamten Spalteredelgase (ca. 11% Kr) mit der des abgetrennten Kr (ca. 80% Anreicherung) darstellen. Es ist ersichtlich, daß der Bedarf an Lagerbehältern durch Kr-Abtrennung beträchtlich reduziert wird, jedoch aber gleichzeitig eine respektable Aktivitäts- und Wärmezunahme pro Behälter in Kauf genommen werden muß. Sofern die Sicherheitsmaßnahmen adäquat sind, ist die Lagerung von abgetrenntem Krypton hoch konzentriert in kleinen Behältern vom wirtschaftlichen Standpunkt aus weitaus günstiger.



Tabelle 4.4.3-I: Vergleich zwischen der Endlagerung von Gesamtsplatedelgas und Krypton (ca. 80% Anreicherung)

	Einheit	Xe+Kr	Kr (6,5% Kr-85)
Anfallende Menge	Nm <sup>3</sup>	1500	170
Behältervolumen	m <sup>3</sup>	0,050	0,050
Behälterdruck	bar	100	100
Aktivität*	Ci/Behälter	5·10 <sup>4</sup>	3·10 <sup>5</sup>
Erzeugte Wärme*	kW/Behälter	0,072	0,44
Behälterzahl pro Jahr*		344	48

\* geschätzt

Geht man von der Lagerung von reinem Krypton aus, so muß eine Entscheidung hinsichtlich der Dimensionierung des Edelstahlbehälters getroffen werden. Dunster und Warner (6) zogen 0,8 und 1500 m<sup>3</sup> Behälter mit 100 bzw. 1 bar Kryptondruck in Erwägung (siehe Tab. 4.4.3-II). Aufgrund ihrer Schätzungen ist ein 1500 m<sup>3</sup>, gegen Strahlen abgeschirmter, durch Wasserrohrleitungen gekühlter Behälter ausreichend um die gesamte Kr-/Kr-85-Produktion (ca. 1000 Nm<sup>3</sup>) des Vereinigten Königreiches von 1990-2000 aufzufangen. Im gleichen Zeitraum würden siebzehn 0,8 m<sup>3</sup> Behälter (3,8 m lang, 0,50 m Durchmesser; Kr-Inhalt/Behälter = 60 Nm<sup>3</sup>) genügen. Die hohe Wärmeleistung macht in diesem Fall eine Wasserkühlung und demzufolge aus Korrosionserwägungen eine sorgfältige Edelstahlauswahl erforderlich. Diese großen Behälter sind insbesondere in Anbetracht des hohen Aktivitätsinventars pro Behälter unter heutigen Strahlenschutz-Sicherheitsbetrachtungen (Die Strahlenbelastung infolge innerer und äußerer Bestrahlung, bezogen auf den Gesamtkörper, der - unter Berücksichtigung sämtlicher für die Umgebung relevanter Emittenten radioaktiver Stoffe - an der für den jeweiligen Belastungspfad ungünstigsten Stelle der Umgebung 30 mrem im Jahr durch Ableitung radioaktiver Stoffe mit der Fortluft nicht überschreiten (67)) mit Skepsis zu betrachten.

Tabelle 4.4.3-II: Behältervarianten für die Kryptonendlagerung nach Dunster und Warner (6)

Gas	Behältervol. m <sup>3</sup>	Druck bar	Erzeugte Wärme kW/Behälter	Aktivität MCi/Behälter	Kühlung
Kr	1500	1	200	<170	Luft u. Wasser
	0,8	100	12	< 10	Wasser

Die Temperatur der Außenwand des Behälters ist im wesentlichen durch die eingeschlossene Kr-85-Menge gegeben. Sie wurde von Foster und Pence (64) am Beispiel einer 50 Liter Hochdruckflasche aus Stahl geschätzt, die durch natürliche Luftkonvektion bei 21<sup>o</sup>C gekühlt wurde. Sie gingen von folgender Gleichung aus (68,69)

$$Q = \lambda \cdot A (T_w - T_u)$$

wobei

Q = Wärmefluß

A = Oberfläche

$\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit

T<sub>w</sub> = Temperatur der Flaschenwand

T<sub>u</sub> = Umgebungstemperatur

und berechneten den Wärmetransport für zwei Kr/Kr-85-Drücke (6% Kr-85-Anreicherung).

Da

$$\lambda = \frac{N_u \cdot k}{D}$$

N<sub>u</sub> = Nusselt-Zahl

k = Wärmeleitfähigkeit der Luft

D = Durchmesser der Flasche

und

$$500 < Gr \cdot Pr < 2 \cdot 10^7$$

Gr = Grashof-Zahl

Pr = Prandtl-Zahl

ist die Luftströmung laminar. Daher gilt

$$N_u = 0,525 (Gr \cdot Pr)^{1/4} .$$

Somit ist der Wärmefluß durch die Gleichung

$$Q = \left( \frac{0,525 \cdot k^{3/4}(T) \cdot g^{1/4} \cdot \rho^{1/2}(T) \cdot C_p^{1/4}(T)}{\eta^{1/4}(T)} \right) \cdot \left( \frac{\Delta T^{5/4} A}{D^{1/4} \cdot T_f^{1/4}} \right)$$

gegeben.

- $\rho$  = Dichte der Luft
- $g$  = Erdbeschleunigung
- $C_p$  = spezifische Wärme
- $\eta$  = Luftviskosität
- $\Delta T$  =  $T_w - T_u$
- $T_f$  =  $(T_w - T_u)/2$

Wird Krypton als ein ideales Gas (Realfaktor 0,98-1,02) betrachtet und für Gas und Stahlflasche die gleiche Temperatur angenommen, lassen sich nunmehr durch Iteration anhand von vorgegebenen Wandtemperaturen, unter Verwendung der bekannten Halbwertszeit und  $E_{eff}$  des Kr-85-Betazerfalls, Kr-Drücke berechnen die zu diesen Temperaturen führen. Tabelle 4.4.3-III gibt eine Übersicht über den Zusammenhang zwischen Aktivitätsinhalt und Wandtemperatur der Hochdruckflasche. Die Ergebnisse besagen, daß eine Kr-Druckverminderung auf ein Viertel erforderlich ist, um die Flaschenwandtemperatur von 127 auf 60°C zu reduzieren. Wird die Abschätzung von Foster und Pence entsprechend Abbildung 4.4.3.1 auf verschiedene Flaschengrößen ausgedehnt, so wird bei einem willkürlich gewählten Druck von 120 bar die Flaschenwandtemperatur mit abnehmendem Flaschenvolumen beträchtlich geringer. Eine Abnahme der Flaschenwandtemperatur kann natürlich auch, bei gleichbleibendem Flaschenvolumen, durch geringere Kr/Kr-85-Drücke in der Flasche erzielt werden.

Abgesehen von einigen Versuchen in Jülich (70), die besagen, daß die nach Foster und Pence berechneten Wandtemperaturen zu hoch ausfallen,

sind keine weiteren experimentellen Ergebnisse in der Literatur gefunden worden. Zur Bestätigung dieser Berechnungen ist ein Versuchsprogramm notwendig mit dem Ziel, die Wärmeübertragung von unterschiedlich angeordneten Stahlflaschen an eine Luft- bzw. Wassenumgebung experimentell zu prüfen.

Tabelle 4.4.3-III: Einfluß des Kr-Druckes (6% Kr-85) auf die Wandtemperatur von Stahlflaschen (nach Foster und Pence (64))

Kr-Druck (bar)	Wandtemp. (K)	Wärmeleistung (kW)	Aktivität (MCi)
35	333	0,19	0,13
141	400	0,61	0,42

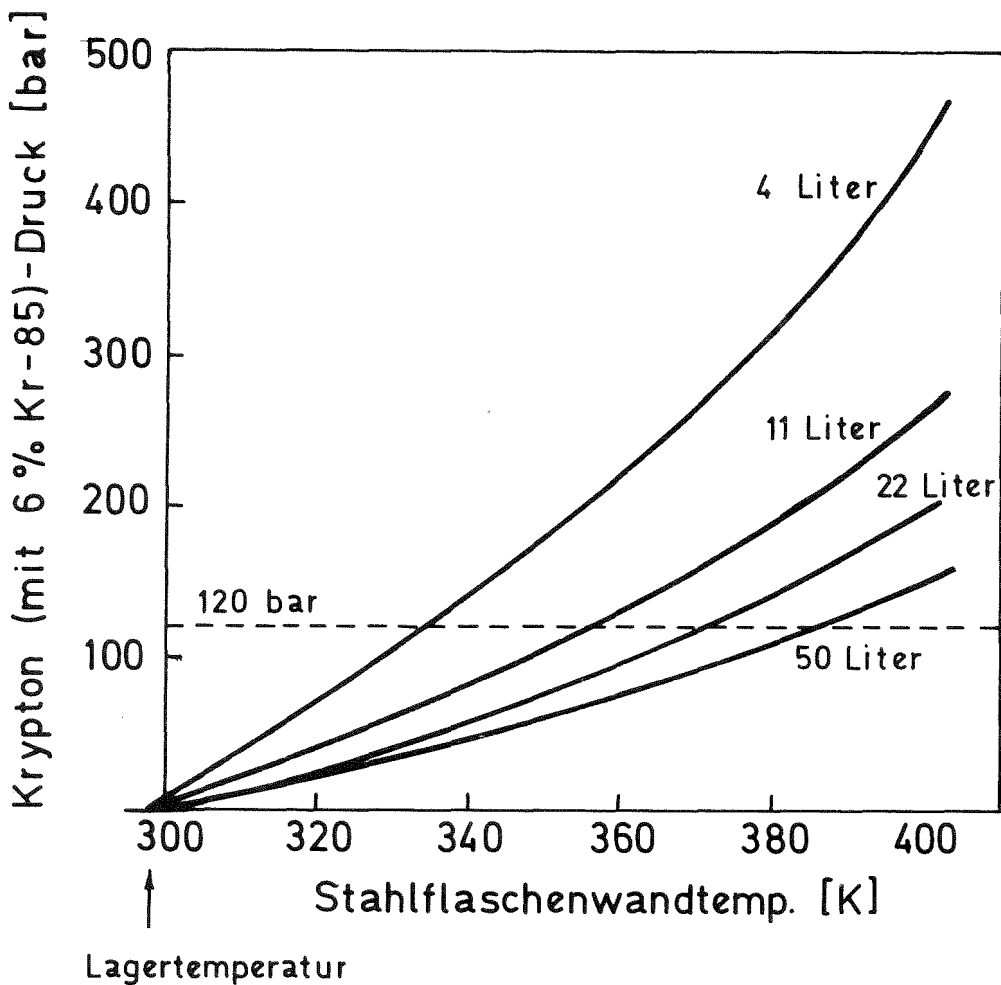


Abbildung 4.4.3.1: Isochorenauftragung der Stahlflaschenwandtemperatur als Funktion des Kryptondruckes in Behältern mit verschiedenen Volumen

#### 4.4.4. Rückgewinnung von Kr und Rb

Die Kr-/Rb-Abtrennung am Ende der Lagerung läßt sich am besten durch Aufschneiden der Stahlflasche mit vermutlich aufgeschweißter Schutzkappe und anschließendem Abpumpen des Kryptons mittels einer geeigneten, vorher für diese Zwecke angebrachten Vorrichtung bewerkstelligen. Durch Auswaschen oder Ausfrieren des sich noch in der Dampfphase befindlichen Rubidium kann das Krypton gereinigt werden. Zur Gewinnung des wahrscheinlich sehr rein vorliegenden Rb ist die Verflüssigung durch Erwärmen auf  $>39^{\circ}\text{C}$  und Ablassen der Schmelze in eine vor Oxydation schützende Flüssigkeit als Möglichkeit gegeben.

#### 4.4.5. Langzeitverhalten von gelagerten Flaschen

Die langjährige Erfahrung bei der Handhabung von Hochdruck-Gasflaschen zeigt, daß eine Flasche nur bei argem Mißbrauch - heftige Stöße, unkontrollierte Korrosion, Brand usw. - zerstört werden kann. In diesem Fall ist einmal mit der Freisetzung des eingeschlossenen radioaktiven Gases und zum anderen, nach Austausch zwischen dem noch bei Atmosphärendruck in der Flasche zurückbleibenden Krypton und dem atmosphärischen Sauerstoff, mit einer Reaktion zwischen Rubidium (soweit schon vorhanden) und  $\text{O}_2$  zu rechnen. Die freigesetzte Aktivität ist vom Alter und vom Volumen der Stahlflasche bzw. vom Kr-Druck abhängig. Da ein Abschalten der Kühlung während der Endlagerung nicht zulässig ist, muß die freigeordnete Aktivität aus der Kühlluft des Lagers vor Freigabe an die Atmosphäre, wenn bestimmte Grenzen überschritten, zurückgehalten werden. Ein Alternativverfahren wäre, die Flaschen in einem Sicherheits-Containment mit Luftumwälzung und Wärmeaustauschern zu lagern. Zwar bietet diese Methode eine erhöhte Sicherheit, sie entgeht aber nicht der Notwendigkeit eine Dekontamination des Kühlluftkreislaufes vorzunehmen. Ein anderer Vorschlag besteht darin, jede Flasche mit einem über Wärmebrücken gekoppelten Sicherheitsbehälter zu ummanteln (71). Im allgemeinen sind diese Maßnahmen nur dann erforderlich, wenn große Flaschen (ca. 50 Liter) bei hohen Drücken brüchig werden. Ist das Aktivitätsinventar pro Flasche gering, so besteht die Möglichkeit, das Lager bzw. den Abluftkamin so auszulegen, daß die Aktivität an der

Aufschlagzone in vertretbaren Grenzen bleibt. Selbstverständlich ist auch dafür zu sorgen, daß bei einem Unfall andere gelagerte Stahlflaschen nicht in Mitleidenschaft gezogen werden. Selbst von einem evtl. durch Flächenriß oder -bruch auftretenden Rb-Brand ist keine Gefahr vor auszusehen. Zwar reagiert Rb heftig mit  $O_2$  unter Bildung von  $RbO_2$  (Superoxid) und Freisetzung von  $-68,8$  kcal/mol an die Umgebung; die Reaktion würde sich aber höchstens durch eine Temperaturzunahme an der Flaschenwand bemerkbar machen. Da die Reaktion mit  $O_2$  nur stattfinden kann, nachdem das Kr entwichen ist, wird in jedem Fall von einer vor der Reaktion auf Lagertemperatur befindlichen Edelstahlflasche ausgegangen. Sollte das in einer anfangs mit 100 bar Kr (6,5 % Kr-85) gefüllten über mehr als 50 Jahren gelagerten 10 Liter Edelstahlflasche entstandene Rb vollständig mit  $O_2$  reagieren, ist mit einem Anstieg der Wandtemperatur zu rechnen, der  $400^\circ C$  nicht überschreitet. Auch die Möglichkeit des "Rubidiumsprühens" aus einem Flächenriß sollte in einem gut ausgelegten Lager ohne Folgen bleiben.

#### 4.4.6. Vorteile und Nachteile der Lagerung in Stahlflaschen

Tabelle 4.4.6-I stellt zusammenfassend die wichtigsten Vor- und Nachteile einander gegenüber, die die Kr-85-Hochdrucklagerung in Stahlflaschen mit sich bringt. Daraus wird ersichtlich, daß der Entwicklung von Sicherheitsmaßnahmen zur Verhütung von Kr-Ausbrüchen an die freie Atmosphäre bei Unfällen größere Aufmerksamkeit geschenkt werden muß. Einige der bisher in Erwägung gezogenen Alternativen (Clathrate) wurden bereits diskutiert, andere werden in einem späteren Abschnitt behandelt.

Tabelle 4.4.6-I: Vor- und Nachteil der Kr-85-Lagerung in Edelstahlflaschen

Vorteile	Nachteile
Optimales Lagerungsvolumen	Bei Wasserkühlung ist Außenkorrosion möglich
Sofort zur Verfügung stehende, bekannte Technologie	Bei Unfall Freisetzung von erheblichen Inventaren. Verzögerungsstrecke bzw. Schutzbehälter u.U. im Endlager notwendig
Gute Strahlen- und Wärmebeständigkeit	Entfernung von Verunreinigungen (z.B. $O_2$ , $N_xO_y$ usw.) und $H_2O$ vor der Endlagerung erforderlich
Korrosionsprobleme sind zu bewältigen	Mögliche Schwierigkeiten durch Anwesenheit von Rubidium
Wirtschaftlich	
Gute Wärmeleitfähigkeit	
Einfache Kr-/Rb-Freisetzung nach Ablauf der Lagerzeit	

#### 4.4.7. Transport von der WAA bis zum Endlager

Für den Transport von 50-Liter-Stahlflaschen mit radioaktivem Krypton ist von Blomeke und Perona (2) ein Behälter vorgeschlagen worden, der mit Wasser bis zu einer bestimmten Höhe gefüllt ist. Er ist aus 2,54 cm dicken Stahlplatten gebaut, 7 Tonnen schwer und  $5,55 \text{ m}^3$  groß. Das Wasser dient zur Abschirmung und als Wärmeübertragungsmittel; die Menge ist so ausgelegt, daß die Flasche aufgrund der Verdampfungswärme 30 min lang vor einem bei  $800^\circ\text{C}$  stattfindenden Brand geschützt ist. Eine 13,6 bar Berstscheibe und 16 schmelzbare Stöpsel sorgen für die Wasserdampfabfuhr im Brandfall. Der wasserfreie Raum in dem Behälter kann den gesamten Inhalt einer leckenden Flasche auffangen. Die Temperatur einer Hochdruckflasche während des Transports wurde auf etwa  $10^\circ\text{C}$  höher als die der Umgebung geschätzt.

#### 4.4.8. Kosten

Die bei der Abfüllung und Endlagerung des Kryptons anfallenden Kosten wurden in den USA (2) für eine projektierte 2600 jato WAA geschätzt. In dieser Anlage werden pro Jahr ca. achtundzwanzig 50-Liter-Hochdruckflaschen (1,32 m hoch, 0,22 m Durchmesser, 6,4 mm Wandung und 61 kg Gewicht) anfallen die 154 bar Kr enthalten. Im Endlager beanspruchen sie einen Platz von  $10 \text{ m}^2$  und werden durch natürliche Konvektion gekühlt. Der Entsorgungsvorgang selbst kann in drei verschiedene Etappen aufgegliedert werden:

- 1) Abfüllen, Prüfen und Zwischenlagerung
- 2) Transport von der WAA zum Endlager
- 3) Endlagerung.

Das Abfüllen der Flasche und die Dichtigkeitsprüfung erfolgen in einem abgeschirmten, in der Umgebung der WAA befindlichen Raum. Die Flaschen werden auf einem fahrbaren, ferngesteuerten Montagegestell mittels eines motorbetriebenen Kettenantriebs fortbewegt. Das Be- und Entladen des Gestells, sowie das Aufstellen im Zwischenlager geschieht mit Hilfe eines an einer Deckenschiene fahrenden Flaschenzugs. Mit einem Kompressor wird das von der WAA kommende, sich allmählich ansammelnde Spaltkrypton in die Flasche abgefüllt. Der Raum wird kontinuierlich auf Kr-85 Leckagen überwacht und bei Feststellung von Aktivität automatisch von der Umgebung abgeriegelt (die radioaktive Atmosphäre kann in der Edelgasabtrennungsanlage wieder dekontaminiert werden). Die Gesamtinvestitionen für die Abfüll- und Prüfanlage, einschließlich Baukosten, wurden mit US\$ 230 000 angesetzt. Rechnet man mit einer Amortisierung in 10 Jahren für die Ausrüstung und 20 Jahren für das Gebäude, so ergeben sich US\$ 24 000/Jahr Kapitalkosten. Dazu kommen noch ca. US\$ 100/Flasche, d.h. US\$ 2 800/a und 0,5 Mannjahre Betriebspersonal mit US\$ 10 000. Daraus resultieren allein für die Gasabfüllung etwa US\$ 36 800. Weitere Unkosten entstehen durch den Transportbehälter, US\$ 10 400, die 28 Sendungen, US\$ 20 700, an Personalkosten, US\$ 25 000, und für die Lagerung in einem Salzwerk, US\$ 95 300. Insgesamt ist demzufolge für eine 2 600 jato WAA mit jährlichen Beträgen, kalkuliert auf Dollar-Basis 1970, in Höhe von US\$ 188 200 zu rechnen.



#### 4.4.9. Einige noch anstehende Entwicklungen und Untersuchungen

Vor der eigentlichen Kr-Endlagerung in Metallflaschen sind noch experimentelle und theoretische F+E-Arbeiten erforderlich. Im Folgenden werden einige der wichtigsten Punkte aufgezählt.

##### Flasche

- Auswahl der Werkstoffe: Flaschen-, Dichtungs- und Ventilmaterial müssen vor ihrem Einsatz sorgfältig geprüft werden. Hierzu sind Korrosionsuntersuchungen unter simulierten Lagerumgebungs- ( $O_2$ , Feuchte) bzw. Flascheninhaltsverhältnissen (Rb,  $O_2$ ,  $h\nu$ , Temp., Druck) erforderlich. Das Aufbringen einer Metallschutzschicht auf die Außenwand des Behälters könnte die Korrosionswiderstandsfähigkeit erheblich erhöhen und eventuell zu einer Verbesserung der Wärmeübertragung beitragen.
- Flaschendimensionierung: Maßgebende Kriterien für die Flaschendimensionierung sind die Sicherheit (bzgl. Druck, max. Aktivitätsfreigabe/Flasche, Korrosion, usw.), die Wirtschaftlichkeit und die Wärmeübertragung von der Flasche an ihre Umgebung. Ein doppelwandiger bzw. ein mit einem Resorber gefüllter Behälter stellt eine weitere Möglichkeit dar.
- Rubidiumbrand: Das Verhalten des Rubidiums beim Bruch oder Aufreißen der Flaschen sollte erforscht werden.
- Abfüllraum und -verfahren: Die Entwicklung eines Abfüllverfahrens (einschließlich Schutzkappe und eines ferngesteuerten Schweißvorgangs zur sicheren Ummantelung des Flaschenventils) und die Konzipierung eines Abfüllraums sind notwendig. (Da beim Abfüllen von Krypton Leckagen nicht auszuschließen sind, sollte der Raum von der Umgebung isoliert werden können).
- Kr-/Rb-Rückgewinnung: Ein Verfahren zur Kr-/Rb-Rückgewinnung sollte zumindest in Erwägung gezogen werden.

## Lager

- Wärmeübertragungsversuche: Der Auslegung des Lagers müssen Wärmeübertragungsexperimente unter simulierten Lagerverhältnissen vorausgehen. Hierbei ist eine Kühlung durch natürliche Konvektion anzustreben; sie ist mit der geringsten Störanfälligkeit verbunden.
- Sicherheitsaspekte: Das Lager ist nach den für kerntechnische Anlagen üblichen Sicherheitsvorschriften bezüglich Erdbeben, Flugzeugabsturz, Explosion, Brand, Wasserinfiltration, technische Pannen, usw. zu erstellen. Die räumliche und thermische Isolierung der gelagerten Flaschen voneinander muß gewährleistet sein. Eine Sicherheitsverzögerungsstrecke am Lagerausgang sowie eine Notkühlungsanlage sind erstrebenswert. Es kann sinnvoll sein, mehrere Flaschen in abgeschlossenen Zellen zusammenzufassen. (Hier sei erwähnt, daß eine zwar nicht vorauszusehende, aber immerhin mögliche Freisetzung des gesamten Kr-Inventars eine Stahlflasche nur zu einer zeitlich begrenzten, von der Auslegung des Lagers abhängenden, lokalen, jedoch nicht zu einer weltweiten Radioaktivitätszunahme führen würde).
- Überwachung: Die kontinuierliche Überwachung der Radioaktivität in der Umgebung der Flasche und der Flaschenwandtemperatur muß bewerkstelligt werden. Eine periodische Kontrolle der Flaschenkorrosion ist durchzuführen.

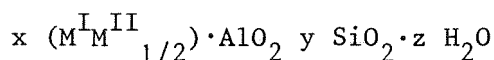
### 4.5. Einschließen in Molekularsieben

Zur Erhöhung der Lagerungssicherheit erscheint die "Verfestigung" des hochradioaktiven Kryptons in einer Stahlflasche als interessante Alternative. Die inzwischen erzielten Kenntnisse über die Fixierung von Edelgasen an zeolithischen Molekularsieben zeigen, daß diese ein sehr hohes Adsorptionsvermögen aufweisen.

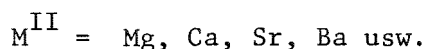
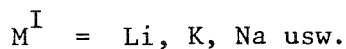
#### 4.5.1. Prinzip der Methode

Unter Zeolithen versteht man wasserhaltige Gerüstsilikate (72) der

allgemeinen Formel



mit



Das Bauprinzip einiger zeolithischer Strukturen erschließt sich, wenn man von einem Kubooktaeder als Baustein ausgeht, dessen Eckpunkte abwechselnd mit  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraedern besetzt sind. Somit entsteht ein aus Vier- und Sechsringen zusammengesetztes Aluminiumsilikat-Grundgerüst, das als  $\beta$ -Käfig bezeichnet wird. Je nachdem, wie diese  $\beta$ -Käfige aneinander gereiht werden, entsteht die Struktur des Sodaliths oder des Zeoliths A (s. Abb. 4.5.1.1). Die Gase werden in den untereinander durch Poren verbundenen Hohlräumen zurückgehalten. Die Fixierung von wesentlich größeren Molekülen als denen, die normalerweise durch die Poren dringen können, ist möglich, weil die Porenöffnung des Molekularsiebs von der Temperatur abhängig ist. Der Einschluß eines Edelgases in einem Zeolith bei einer bestimmten Temperatur hängt folglich von der Porenöffnung im Gefüge, dem Mindestquerschnitt des Fluidatoms und des Kations im Kristallgitter ab. Das hat zur Folge, daß günstige Fixierungsverhältnisse - wie sie bei der Endlagerung in Metallflaschen auftreten - nur bei sehr hohen Drücken (ca. 2000 bar) und relativ hohen Temperaturen (unter  $500^\circ C$ ) nach mehreren Betriebsstunden erzielt werden können. Wird die Temperatur auf  $650^\circ C$  erhöht, dann ist schon bei 1650 bar eine ähnliche Beladungsausbeute des Zeoliths erreichbar (73). Bei diesen hohen Temperaturen und Drücken werden die Gasmoleküle durch die Poren in die Hohlräume gedrängt, wo sie nach Kühlung auf Zimmertemperatur gefangen bleiben.

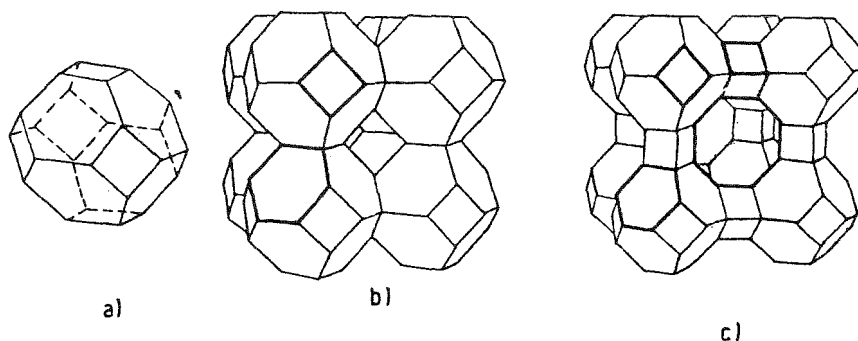


Abbildung 4.5.1.1: Der Aufbau wichtiger Grundstrukturen aus dem Sodalith-Käfig. a)  $\beta$ -Käfig, b) Sodalith-Struktur und c) Zeolith-A-Struktur (nach (71))

#### 4.5.2. Endlagerungsform

Setzt man die in Abschnitt 4.5.1. beschriebenen extremen Fixierungsbedingungen (durch die ca. 100% der Beladungskapazität erreicht wird) voraus und lagert die mit Edelgas beladenen Zeolithe in 50 Liter-Behältern, ist mit diesem Verfahren praktisch das gleiche Endlagerungsvolumen zu erreichen wie bei der Lagerung des freien Gases in Metallflaschen (49).

Wird der Zeolith mit radioaktivem Krypton beladen, ist aufgrund des  $\beta$ -Zerfalls dieses Isotops mit einer beträchtlichen Temperaturzunahme des Gasträgers zu rechnen. Um einer übermäßigen Spaltedelgas-Freisetzung vorzubeugen, können die Poren nach der Fixierung zusätzlich verschlossen werden. Versuche, die Verengung des Porensystems nach der Fixierung durch Eintausch von größeren Kationen ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ) als die der Ausgangssubstanz bzw. durch Bildung großer Ionen im Gitter selbst durch Addition von Aminen zu bewerkstelligen, erbrachten nicht den gewünschten Effekt. Dagegen ergab sich eine Porenverstopfung durch rasches Zustandekommen von Verbindungen im Molekularsieb ( $\text{AgI}$  aus  $\text{Ag}$ -Molekularsieb und  $\text{CH}_3\text{I}$ ) und damit ein Produkt mit stark verzögerter Edelgasfreisetzung (74,75). Problematisch ist die Einbettung der Zeolithkörner in Glas, da diese beim Einschmelzen verstärkt Gase abgeben (49). Bessere Ergebnisse konnten hingegen mit Araldit-Harz erzielt werden.

Beim Einbetten der mit Kr beladenen Zeolithe in einer mit Aluminiumpulver angesetzten Harzmatrix wird zusätzlich noch die Wärmeleitfähigkeit, die Strahlenbeständigkeit und die Härte des Endprodukts erheblich verbessert. Mischungen gleicher Teile von Zeolith, Harz und Aluminiumpulver sind ohne weiteres herzustellen (49). Weiterhin günstig ist die Tatsache, daß zur Erzeugung der Kunststoffmatrizen verhältnismäßig niedrige Temperaturen genügen. Wird eine 50 Liter Metallflasche mit einer 1:1-Mischung von Harz/Aluminium und Zeolith abgefüllt, können ca.  $3,2 \text{ Nm}^3$  Kr/Flasche gelagert werden. Das ergibt für eine 1500 jato WAA etwa 56 Flaschen/Jahr.

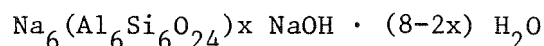
Obwohl bei 50% Kr-Beladung die Wärmefreisetzung ca.  $9,56 \text{ kcal/h}\cdot\text{l}$  beträgt, ist der dadurch bedingte Temperaturanstieg durchaus zu handhaben. Nimmt man für die Außenwandtemperatur des Behälters  $38^\circ\text{C}$  und für die Wärmeleitfähigkeit  $k = 1,8 \cdot 10^2 \text{ (kcal/s}\cdot\text{m}\cdot^\circ\text{C)}$  (Epoxiharz mit 10% Al-Pulver) an, läßt sich eine Zentraltemperatur von  $86^\circ\text{C}$  abschätzen. Durch Zugabe von mehr Al-Pulver (z.B. 30%) oder Aluminiumfasern kann  $k$  um den Faktor 2-3 erhöht werden.

Die Effekte der Strahlung auf die Matrix bzw. das Molekularsieb wurden bisher noch nicht untersucht. Die geringe  $\gamma$ -Komponente von Kr-85 und die durch Abbremsung der  $\beta$ -Strahlen im Eisen entstehende Bremsstrahlung erzeugen - wenn alles Kr zerfallen ist - insgesamt  $8,2 \cdot 10^9 \text{ rad}$ . Für eine Vielzahl von Kunststoffen kann diese Strahlendosis als nicht kritisch angesehen werden. Die  $\beta$ -Strahlung hingegen wird völlig in der Flasche absorbiert. Daraus ergibt sich eine für Kunststoffe sehr hohe Gesamtdosis von  $1,6 \cdot 10^{11} \text{ rad}$  (49). Dies hat zur Folge, daß die obere Dosisgrenze von  $2 \cdot 10^{10} \text{ rad}$  überschritten wird, so daß das Verhältnis  $\text{Nl Kr/l Behältervolumen}$  auf  $1/10$  der Reingaslagerung in Metallflaschen absinken würde. Man wird daher Matrixwerkstoffe auswählen müssen, die durch ihre besondere Strahlenbeständigkeit (z.B. phenolische) ausgezeichnet ist.

Auch einige Metall-Legierungen kommen aufgrund ihrer hervorragenden Strahlenbeständigkeit und ihrer guten Wärmeleitfähigkeit und Festigkeit als Matrixmaterial für die mit Kr beladenen Molekularsiebe in Frage. Die wenigen bisher durchgeführten Versuche sind allerdings nicht

sehr ermutigend; mit Woods-Metall (Schmelzpunkt 60°C) konnten z.B. bei Atmosphärendruck nur 1,8% des in Zeolithen fixierten Gases zurückgehalten werden (49). Tests mit anderen, eventuell günstigeren Metall-Legierungen (Metall L38E) (Schmelzpunkt 38-43°C) oder Metall L41 (Schmelzpunkt 41,5°C) sind noch nicht durchgeführt worden.

Bei Temperaturen zwischen 200°C und 900°C werden 60-80% des eingekapselten Gases abgegeben (74). Wichtig ist, daß sich dieses System, im Gegensatz zur Adsorption, nicht im Gleichgewicht befindet: die entwichenen Moleküle können unter normalen Verhältnissen nicht wieder in das Gefüge zurückdringen. Die Stabilität einiger Zeolithen mit K/Na-Gehalten zwischen 0/100 und 100/0 Mol-% ist auch bei Zimmertemperatur nicht gut: Ein Gasverlust von ca. 2-3% konnte über 30 Tage festgestellt werden (73). Sehr gute Ergebnisse konnten hingegen mit basischem Sodalith erzielt werden. Dieses enthält NaOH nach der Formel



d.h. jedes NaOH ersetzt zwei H<sub>2</sub>O-Moleküle. Brown, Hoza und Knecht (76) bestimmten die Krypton-Abgabe aus mit diesem Gas beladenen Sodalithen mit verschiedenen NaOH-Gehalten (siehe Abb. 4.5.2.1). Die Übereinstimmung mit der von Walker et al. (77) und Barrer und Vaughan (78) entwickelten Theorie über die Diffusion von Gasen in Zeolithen war sehr gut. Zur Verbesserung des Wärmüberganges könnte dem Zeolith Aluminiumpulver zugemischt werden.

Eine schematische Darstellung des von Brown et al. (76) konzipierten Verfahrens ist in Abbildung 4.5.2.2 zu sehen. Zur Einkapsulierung von 0,05 M Ci 6%-igem Kr-85 in Kr ist ein 20 Liter Behälter erforderlich. Kleinere Druck- bzw. Lagerbehälter von z.B. 5 oder 10 Liter Inhalt wären prozeßmäßig leichter zu handhaben und noch innerhalb der Prozeßdurchsatz-Anforderungen.

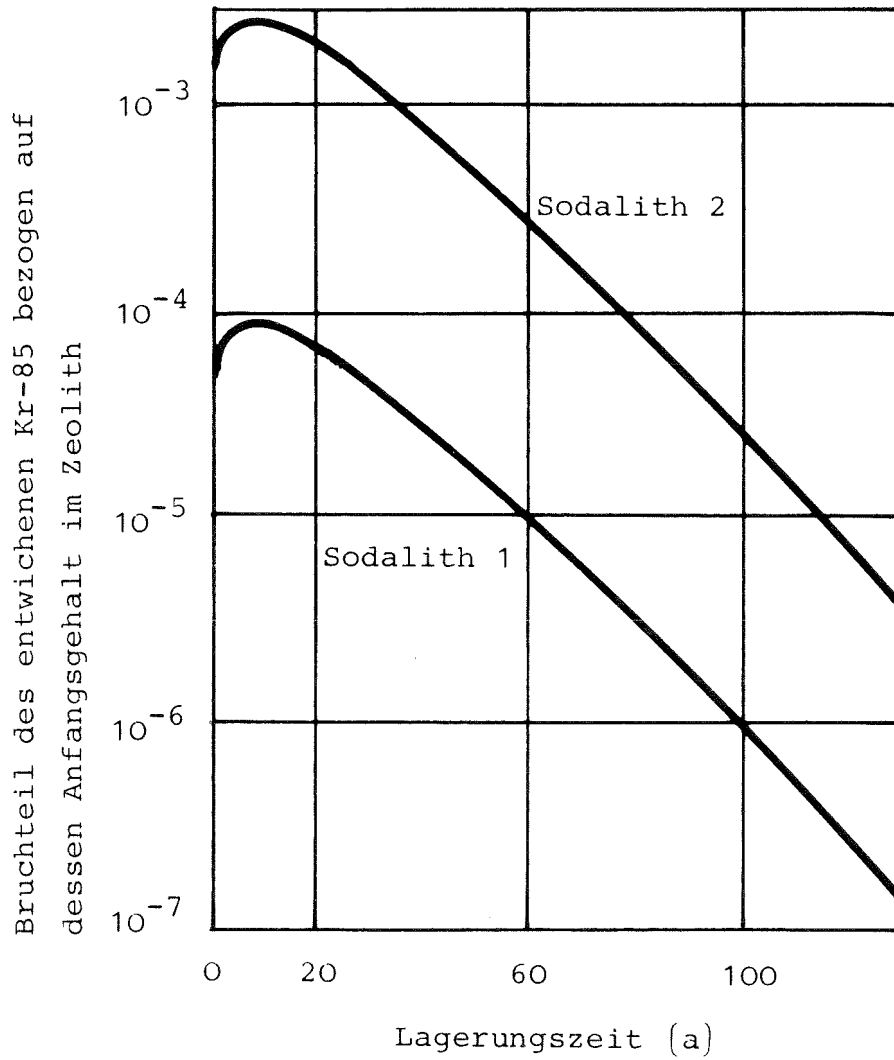


Abbildung 4.5.2.1: Berechneter Zeitablauf der Kryptonabgabe aus Sodalith 1 und 2 bei 150°C. Sodalith 1 enthält 3 mal so viel NaOH wie Sodalith 2 (nach 76)

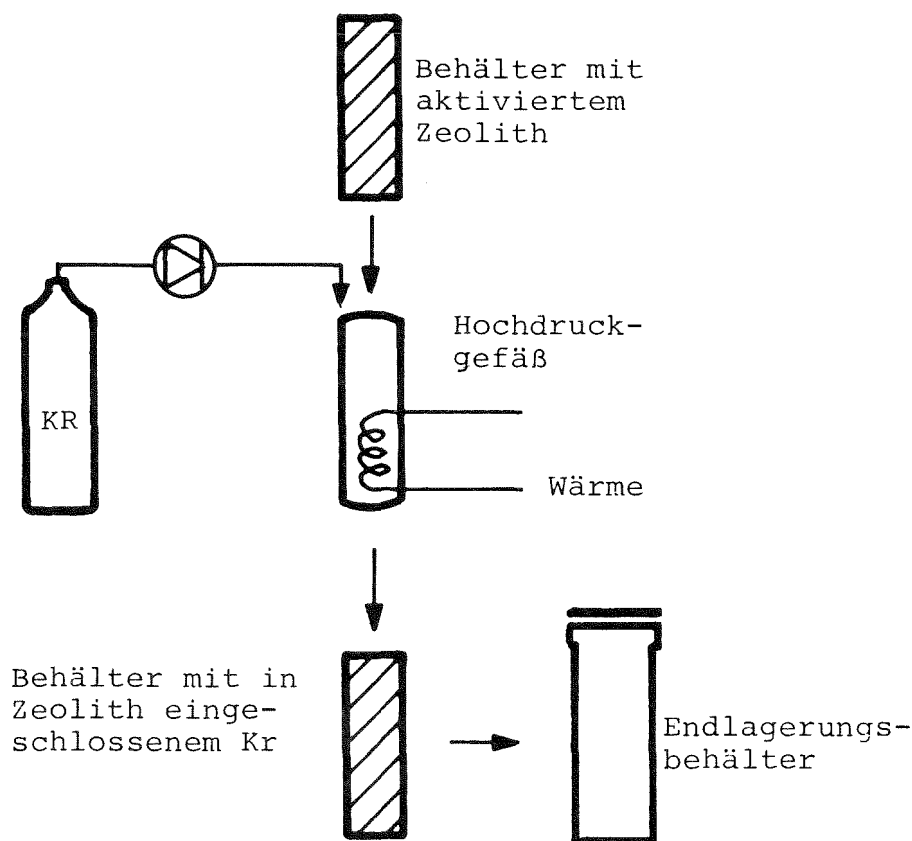


Abbildung 4.5.2.2: Prozeßschema zur Einpressung von Kr in Zeolithen  
(nach 76)

#### 4.5.3. Vor- und Nachteile des Verfahrens

Die Lagerung in Molekularsieben, anscheinend durch eine hohe Sicherheit gekennzeichnet, ist noch nicht anwendungsreif. Abgesehen von Versuchsergebnissen zur Optimierung der Betriebsparameter (p,T, Fixierungszeit, usw.) und der Materialfrage (Zeolith- bzw. Matrixauswahl), fehlen noch auf experimentellen Befunden basierende quantitative Angaben über 1) die Langzeitwirkungen der radioaktiven Strahlung auf die Permeabilität bzw. Stabilität der Zeolithe, 2) das Verhalten des Rubidiums in den Gitterhohlräumen und 3) den Temperaturgradienten des zugrunde liegenden Wärmeübergangs. Zur Veranschaulichung der Bedeutung dieses letzten Punktes ist in Tabelle 4.5.3-I eine Abschätzung der Temperaturverhältnisse in einer 50 Liter Metallflasche mit und ohne Resorber enthalten. Beim Vergleich der Alternativen darf



nicht außer acht gelassen werden, daß die Lagerung von Clathraten und Zeolithen bei niedrigen Drücken erfolgt. In Tabelle 4.5.3-II sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der Lagerung in Zeolithen dargestellt.

Tabelle 4.5.3-I: Vergleich der Lagerkapazität mit und ohne Resorber (nach einer Abschätzung in (70a))

	Temperatur (°C)	Ci Kr-85 per 50 Liter Behälter
Zeolithe	100 *	77 400
Clathrate	55 *	32 300
Stahlflaschen 35 bar	60 **	128 000
Stahlflaschen 141 bar	127 **	419 000

\* Zentrallinientemperatur

\*\* Außenwandtemperatur

Tabelle 4.5.3-II: Vor- und Nachteile der Kr-85-Lagerung in Zeolithen

Vorteile	Nachteile
Gutes N 1 Kr-85/1 Behältervolumen-Verhältnis (3-170 je nach Porenschließungsmethode und Zentrallinientemperatur)	Technisch schwieriges Beladungsverfahren (Druck 1600-2000 bar, Temp. 500-650°C und Betriebsdauer mehrere Stunden), wahrscheinlich aufwendig
Hohe Sicherheit: Molekularsiebe stellen Primärbehälter dar	Optimierung der Betriebsbedingungen, Untersuchungen zur Strahlenbeständigkeit, Rb-Korrosion und Wärmeübertragung stehen noch aus
Mit der Zeit zunehmende Stabilität (Porenschließung durch Rb)	

#### 4.6. Kapseln

Als weitere Lagerungsmethoden sind in Erwägung gezogen worden:

a) mit 170 at Krypton gefüllte kurze Glaskapillarrohre (1 mm ID und 0,8 mm Wandstärke), die in Glas eingeschmolzen sind und b) unter Atmosphärendruck abgefüllte, käufliche, dünnwandige Glasampullen (ca. 2 cm<sup>3</sup> Volumen) die in eine Glasmatrix eingeschmolzen bzw. in Epoxidharz eingebettet sind (49). Diese Methoden erwiesen sich als uninteressant, da mit der ersten nur 6,9 N Liter Krypton pro Liter Lagervolumen untergebracht werden können und mit der zweiten nur 1/20 (0,29-0,32 N Liter) davon. Hinzu kommt noch, daß die größere Zerbrechlichkeit des Glases beim Einschmelzen in Glas (ca. 600°C), insbesondere bei hohen Drücken, einen Risikofaktor darstellt.

Die Kr-Lagerung in 5,5 cm<sup>3</sup> Stahllampullen mit je 100 at, eingebettet in eine Mischung von Epoxidharz mit Aluminiumpulver bzw. -fasern, würde demgegenüber eine graduelle Verbesserung bedeuten, ist aber - wie auch die zuerst genannten Methoden - bezüglich der Kr-/Rb-Rückgewinnung technisch problematisch. Günstig hingegen ist, daß unter diesen Voraussetzungen 54 N Liter Kr (d.h. ca. 6·10<sup>3</sup> Ci oder 9 W) pro Liter Lagervolumen gelagert werden können.

##### 4.6.1. Dispersionen in Feststoffen

Bisherige Untersuchungen über das mechanische Mischen von Newtonschen Flüssigkeiten (wie z.B. Polybuten) mit Krypton unter Verwendung von Laborrührern, käuflichen Mischern oder speziell angefertigten Schleudern zeigen, daß sowohl in statischen als auch in strömenden Systemen Dispersionen erzeugt werden können, die maximal 25 Vol-% Gas enthalten (49). Dies gilt allerdings bei Schleudergeschwindigkeiten von mindestens 5000 UpM. Bei Aufnahme von über 25 Vol-% wird die Geschwindigkeit des Zusammenfallens und Entweichens der Blasen gleich der Blasenbildungsgeschwindigkeit. Die günstigsten Mischungsverhältnisse wurden bei Entstehen eines von der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche bis zur Schleudervorrichtung reichenden, offenen Wirbels erreicht. Die Ganghöhe der Schleuder ist nur für die Entstehung des

Wirbels wichtig, der eine sofortige Erhöhung der Mischgeschwindigkeit bewirkt. Eine Beladungszunahme bei höherer Geschwindigkeit konnte nicht festgestellt werden (49,79,80). Dispersionsversuche mit Bleiboratglas bei 600-700°C mit einem bei hohen Geschwindigkeiten betriebenen Labor-Rührer-Schleuder-Apparat ergaben nach Abkühlen Proben mit nur 25 Vol-% Beladung (entspricht ca. 0,1 N l Gas pro 1 Behältervolumen); die Ausbeute mit Woodmetall war ebenfalls niedrig: ca. 3 Vol-%. Auch die Verwendung von Epoxiharzen als Matrixmaterial erbrachte keine nennenswerte Verbesserung. Die in Araldit-Epoxiharz mit einem Mixer zuerst entstehende gleichmäßige Dispersion ist nicht stabil; die Blasen fallen rasch zusammen und wandern in Richtung Oberfläche, wo sie eine "Blasenschicht" bilden. Während diese Schicht ca. 67 Vol-% Gas enthält, ist die untere praktisch gasfrei. Man kann das Gas auch in eine Matrix einperlen. Hierzu ist eine nach unten gerichtete Düse erprobt worden, durch die das flüssige Material (wie z.B. Glycerin, Polybuten, frisch hergestelltes Araldit-Epoxiharz usw.) fließt und in deren Mitte das Gas durch eine hypothermische Nadel eingeleitet wird (49). Theoretisch könnte aus einer Vielzahl solcher gleichzeitig betriebener Düsen eine beträchtliche Menge an Schaum hergestellt werden. Alle Versuche, erwähnenswerte Schaumvolumina zu erzeugen, blieben jedoch erfolglos. Das Zusammenfallen der Blasen konnte nicht durch Auffangen des Schaumes auf einer kalten Oberfläche (Zimmertemperatur bis zur Temperatur von Trockeneis) unterbunden werden. Hierzu kommt noch, daß ein geeignetes Verhältnis der Strömung beider Fluide eine wesentliche Voraussetzung zur Einsatzfähigkeit der Düse darstellt. Dieses Verhältnis ist umso schwieriger einzustellen, je höher die Viskosität der Flüssigkeit ist. Ergänzend hierzu ist festzustellen, daß dem Einkapseln von gasbeladenen Materialien (Clathrate, Zeolithe, usw.) vor der Dispersion von Gasen in Newtonschen Flüssigkeiten der Vorzug zu geben ist. Die wesentlich bessere Lagerfähigkeit und die höhere Stabilität, die mit dem ersten Verfahren erreichbar ist, stehen bei dieser Folgerung im Vordergrund.

#### 4.7. Unterirdische Speicher

Die von einer kerntechnischen Anlage stammenden radioaktiven Abgase können mit oder ohne Konzentrierung in unterirdischen Speichern gelagert werden. Die erste Variante ist durch geringere Volumina des zu lagernden Gases sowie entsprechend höhere Aktivität gekennzeichnet. Die Zulassung eines unterirdischen Speichers setzt voraus, daß über die gesamte Lagerzeit sowohl die radioaktive Strahlung als auch der Massenaustausch zwischen Endlager und Biosphäre mindestens auf zulässige Werte herabgesetzt wird (81). Im Falle des Kryptons ist die erste Bedingung leicht zu erfüllen, da es sich hier um einen  $\beta$ -Strahler mit nur geringem  $\gamma$ -Anteil handelt. Dagegen sind umfangreiche Untersuchungen und geologische Bewertungen hinsichtlich der langfristigen Dichtheit der Lager erforderlich.

##### 4.7.1. Endlagerung in porösen Gesteinen

Die Lagerung von Gasen, wie z.B. Erdgas, in den Poren verschiedener Sedimentationsgesteine ist von der Industrie bereits in die Tat umgesetzt worden. Die hierfür erforderlichen Injektionsdrücke sind verhältnismäßig gering. Beispielsweise konnten auf dem Gelände der ICPP (Idaho Chemical Processing Plant, USA) bei einem Druck von ca. 1 bar ca. 30 m<sup>3</sup>/min in 130 Meter tief liegenden Basalt eingespeist werden (82).

Ein unterirdischer Kr-Speicher in porösem Gestein muß folgende Anforderungen erfüllen (81,83,84).

- Die geologische Falle muß groß genug sein, um die anfallende Kr-85/Trägergasmenge aufnehmen zu können.
- Für die Gasinjektion muß das Lager durch ausreichende Porosität und Durchlässigkeit gekennzeichnet sein. Hierfür ist eine gute Kenntnis bestimmter physikalischer Eigenschaften des Speichergesteins (Kapillardruck, Durchlässigkeit, Diffusionskoeffizient, Sorptionsvermögen, usw.) unabdingbar. Ferner sollte das Lager so

so tief liegen, daß es dem Druck der eingeleiteten Gase ohne durchzubrechen standhalten kann.

- Es muß ein Deckgebirge ohne vertikale Klüfte und Spalten vorhanden sein, das eine geringe Permeabilität bzw. gute Sorptionseigenschaften aufweisen und auch seismisch inaktiv sein muß. Diese Voraussetzung ist durch geologische und geophysikalische Erkundungen des Lagers zur Ermittlung der phänomenologischen Systemparameter zu prüfen. Böttcher (85) hat Modelle zur Diffusion von Spalteredelgasen durch das Deckgebirge von Untergrundspeichern erarbeitet und Robertson (86) hat Untersuchungen über das Verhalten von radioaktivem Xenon-133 durchgeführt, das in eine Basaltschicht eingeleitet wurde (Bestimmung der Molekular-Diffusion, der Materialbilanz und der Effekte des barometrischen Druckes).
- Auf mögliche Wechselwirkungen zwischen dem gelagerten Gas und dem Speichermedium bzw. Deckgebirge ist zu achten. In diesem Zusammenhang darf zum Beispiel aufgrund der hohen Löslichkeit des Kryptons in Wasser (ca.  $6 \text{ N cm}^3$  pro  $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ) keine Verbindung zwischen Grundwasser und dem Endlager bestehen.

Als Untergrundspeicher für Kr-85 werden erschöpfte Erdöl- und Erdgasfelder in Erwägung gezogen. Die Dichtigkeit dieser Lager ist wohl kaum anzuzweifeln, immerhin haben sie Gase Millionen Jahre zurückgehalten. Berücksichtigt man zusätzlich, daß die der Förderzeit zwangsläufig vorausgegangenen geologischen Erkundungen bereits ein genaues Bild über die Eigenheiten des Lagers liefern, kann von verhältnismäßig geringen Investitionskosten ausgegangen werden. Nur ist diese Lagerungsvariante in Europa nicht praktikabel, da den Anforderungen entsprechende Kohlenwasserstofflagerungsstätten kaum zu finden sind.

Dagegen sind in Europa oftmals die sogenannten Aquiferspeicher benutzt worden, d.h. wasser- bzw. salzwasserführende poröse Gesteine (wie z.B. Sand- oder Kalkstein), die sich unter einer impermeablen Deckschicht befinden (87). Die in der Bundesrepublik Deutschland bekannten Porenspeicher (Reitbrook, Engelbostel, Hähnlein, Eschenfelden und Phiening) besitzen Speicherkapazitäten in der Größenordnung von  $(1-3) \cdot 10^8 \text{ m}^3$ . Solche Lager sind nur dann für die Speicherung von Gasen geeignet, wenn

das Gestein möglichst porös und durchlässig ist, da so ein rasches Verdrängen des in den Poren und Klüften stehenden Wassers durch das Speichergas gewährleistet ist. Als nachteilig erweist sich die Notwendigkeit, das Lager geologisch, petrophysikalisch-chemisch, hydrodynamisch und gasdynamisch zu erkunden sowie die Dichtigkeit der Deckschicht sorgfältig zu prüfen; dies sind Parameter, die größtenteils von den erschöpften Kohlenwasserstoff-Lagerstätten bereits bekannt sind. Folge davon sind höhere Risiken und Kosten. Untersuchungen zur Auswirkung der Wärmefreisetzung bei der Endlagerung von radioaktiven Gasen sind in jedem Fall unerlässlich.

#### 4.7.2. Endlagerung in bergmännisch geschaffenen Hohlräumen

Aus sicherheitstechnischen Gründen ist die unmittelbare Lagerung von radioaktiven Gasen in bergmännisch geschaffenen unterirdischen Speichern nicht zu empfehlen. Während der Förderphase des Bergwerkes sind normalerweise zahlreiche Schächte, Bohrungen und andere Einbrüche entstanden, die zusätzlich zu den ohnehin schon vorhandenen Störstellen die Dichtigkeit des Lagers in einer unübersichtlichen Weise beeinträchtigen. Vielmehr scheinen die künstlich erzeugten Höhlen für die Lagerung von bereits eingeschlossenen, radioaktiven Gasen geeignet.

Besonders geeignet für die Lagerung von radioaktivem Material sind die Kavernen in Salzgebirgen (sowohl künstlich geschaffene als auch natürliche). Das Gefüge des Salzgebirges ist für Gase und Flüssigkeiten unter gewissen Voraussetzungen (ausgesohlte Salzstöcke mit einer für die Dichtigkeit ausreichenden Salzkruste) stark undurchlässig (88). Daß dies nicht immer problemlos verläuft, zeigen Erfahrungen bei der direkten Gaslagerung in sehr tief liegenden Kavernen. Man konnte feststellen, daß - bedingt durch die Druckschwankungen bei der Gaslagerung bzw. -entnahme und den bei großen Tiefen herrschenden Bergdruck - Verschiebungen im Bereich des Salzstocks auftreten (89). Ergänzend sei erwähnt, daß es wahrscheinlich nicht sinnvoll ist, verfestigte hochaktive Abfälle gemeinsam mit radioaktiven Gasen in einem Lager unterzubringen; die ungünstigen Lüftungstechnischen Verhältnisse

sprechen dagegen. Erfolgt die Lagerung in Stahlflaschen, so sind noch Untersuchungen zur Materialfrage zu leisten, um dem korrosiven Medium im Salzstock entgegenzuwirken.

#### 4.8. Versenkung in die Tiefsee

Unter den bisher in der Literatur vorgeschlagenen Alternativen zur Beseitigung von Kr-85 ist noch die Versenkung in der See zu erwähnen (90,91). Das Versenken von mit Kr gefüllten Stahlflaschen in isolierten Tiefseezonen, in denen das Wasser strömungsfrei mit Verweilzeiten von Tausenden von Jahren praktisch ruht, ist vom Sicherheitsstandpunkt gesehen angebracht. Es bleibt noch zu entscheiden, ob die Stahlflaschen vorzeitig nach Erreichen einer vorgegebenen Tiefe (z.B. unter 2000 m), geöffnet werden sollen, oder ob es der Zeit zu überlassen ist, nach Auftreten eines Korrosionsschadens Wasser in die Stahlflasche eindringen zu lassen. In beiden Fällen wird Kr in einem verhältnismäßig kleinen Wasservolumen, wahrscheinlich unter Bildung von Hydraten, über viele Jahre - überwiegend in der Flasche - sicher "gelagert" bleiben. Vom Tochternuklid Rb-85 sind keine Probleme zu erwarten. Tiere bzw. Pflanzen werden von stabilem, chemisch inertem Krypton nicht beeinträchtigt. Eine Kr-85-Kontamination der Tier- und Pflanzenwelt in der Umgebung läßt sich allerdings aufgrund der hohen Krypton-Löslichkeit in Wasser nicht völlig ausschließen.

Es ist damit zu rechnen, daß die öffentliche Meinung aus Gründen des Umweltschutzes Anstoß an dieser Alternative wie auch an der uneingeschlossenen Lagerung in Untergrundspeichern nimmt.

Literatur

1. W. Guber u.a.  
Abtrennung, Behandlung und Lagerung von Spaltedelgasen aus kern-  
technischen Anlagen  
KFK-1789 (1973)
2. J.O. Blomeke, J.J. Perona  
Management of Noble-Gas Fission-Product Wastes from Reprocessing  
Spent Fuels  
ORNL-TM-2677 (1970)
3. P.M. Bryant, J.A. Jones  
The Future Implications of some Longlived Fission Product Nuclides  
Discharged to the Environment in Fuel Reprocessing Wastes  
NRPB-R8 1972
4. P.M. Bryant, J.A. Jones  
Estimation of Radiation Exposure Associated with Inert Gas Radio-  
nuclides Discharged to the Environment by the Nuclear Power Industry  
NRPB-R11 (1973)
5. G. Halbritter, U. Seele  
Rechnungen zur Umgebungsbelastung durch die Emissionen der Nuklide  
Krypton-85, Tritium und Jod-129 einer Wiederaufarbeitungsanlage  
bei Normalbetrieb  
unveröffentlicht (1976)
6. H.J. Dunster, B.F. Warner  
The Disposal of Noble Gas Fission Products from the Reprocessing of  
Nuclear Fuel  
AHSB(RP) R 101 (1970)
7. D.J. Horen  
Nuclear Data Sheets B5, 132 (1971)
8. M. Haisinsky, P. Adloff  
Radiochemisches Lexikon der Elemente und ihrer Isotope  
Dümmler Verlag, Bonn (1968)



9. Edelgasverbindungen  
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur  
8. Auflage  
Band 1, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. (1970)
10. W.P. Kirk  
Kr-85. A Review of the Literature and an Analysis of Radiation  
Hazards  
Env. Prot. Agency, Wash. DC. (1972)
11. S.J. Yeh, R.F. Peterson  
Solubility of Carbon Dioxide, Krypton and Xenon in Aqueous  
Solution  
J. Pharm. Sci. 53, 822 (1964)
12. J.R. Merriman u.a.  
Treatment of Airborne Radioactive Wastes  
Proc. of a Symposium, New York 26. Aug. (1968)
13. Rubidium  
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band 24,  
Nachdruck Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. und Berlin  
(1937)
14. F. Hilbert  
Erzeugung und Freisetzung von radioaktiven Krypton- und Xenon-  
isotopen durch Kernreaktoren und Wiederaufarbeitungsanlagen und  
die voraussichtliche radiologische Belastung bis zum Jahr 2000  
KFK 2035, S. 6 (1974)
15. D'Ans Lax  
Taschenbuch für Chemiker und Physiker 1. Band,  
Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 1967
16. The Chemical Rubber Co.  
Handbook of Chemistry and Physics  
50th Edition (1970)

17. O.A. Hougen und K.M. Watson  
Chemical Process Principles  
John Wiley & Sons, New York (1964)
18. J.T. Cohen, K.R. Peterson  
Considerations in Siting Long Term Radioactive Noble Gas  
Storage Facilities  
UCRL 75243 (1973)
19. M. Laser, H. Beaujean, J. Bohnenstingl, P. Fills, M. Heidendael,  
S. Mastera, E. Merz, H. Vygen  
Off Gas Treatment and Krypton Disposal in HTGR-Fuel Element  
Reprocessing  
Symp. on the Management of Radioactive Wastes from Fuel  
Reprocessing,  
Paris, Nov. (1972)
20. H. Israel, G.W. Israel  
Spurenstoffe in der Atmosphäre  
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1973
21. T.M. Tanner, J.A. Joung, J.A. Cooper  
Multielement Analysis of St. Louis Aerosols by Nondestructive  
Techniques  
BNWL-SA-4824 (1975)
22. T.W. Fowler, D.E. Voit  
A Review of Radiological and Environmental Aspects of Kr-85  
Report NF-69-16 (1969)
23. G. DeVries  
The Corrosion of Metals by Molten Lithium  
Corrosion by liquid Metals; Ed. J.E. Draley, J.R. Weeks,  
Plenum Press, New York, S. 251 (1970)
24. F.L. Laque, H.R. Copson  
Corrosion Resistance of Metals and Alloys  
Reinhold Publishing Corp., New York, (1963)

25. M.J. Fevery u.a.  
Corrosion Rate, Mass Transfer of Selected Austenitic and Ferritic Stainless Steels in High Temperature Sodium  
Proc. of the Int. Conf. on Corrosion, The Institute of Civil Engineers, London (1971)
26. a) L. Champeix, Konovaltschikoff  
b) P. Roy u.a.  
ANL-7520, Teil I
27. R.H. Hiltz  
The Corrosion of Stainless Steel in Oxygen-Contaminated Sodium at 1200 F and 1400 F  
Corrosion by Liquid Metals; Ed. J.E. Draley, J.R. Weeks, Plenum Press, New York (1970)
28. J.H. Devan, A.P. Litman, J.R. Di Stefano, C.E. Sessions  
Alkali Metal Coolants  
IAEA Wien, 675 (1967)
29. P. Hofmann  
Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Stählen mit simulierten Spaltprodukten in Gegenwart von  $UO_2$ ,  $(U,Pu)O_2$  und UC und Möglichkeiten zur Verbesserung des Verträglichkeitsverhaltens von oxidischen Brennstäben  
KFK 1831 (1974)
30. P.M. Winslow  
Corrosivity of Cesium  
Corrosion 11, 341 (1965)
31. Proceedings of the NASA-AEC Liquid Metals Corrosion Meeting Vol. I, Cleveland, Ohio, Okt. 2-3, 167 (1963)
32. R. Carlander  
The High Temperature Corrosion Resistance of Hastelloy B and Molybdenum to Rubidium  
USAEC Report CF-56-8-85, (August 1956)

33. Proceedings of the NASA-AEC Liquid Metals Corrosion Meeting,  
Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, Report NASA SP41 (1963)
34. S. Peterson  
Metals and Ceramics Division  
Annual Progress Report for Period Ending June 30, 1966,  
USAEC Report ORNL-3970 (1966)
35. A. Romano, A. Fleitman, C. Klamut  
Behaviour of Refractory Metals and Alloys in Boiling Sodium  
and other Boiling Alkali Metals  
Proceedings of Symp. IAEA, Wien (1966)
36. J.R. Di Stefano  
Refluxing Capsule Experiments with Refractory Metals in Boiling  
Alkali Metals  
USAEC Report ORNL-4323 (1969)
37. J.R. Weeks  
Nitrogen and Hydrogen  
Proceedings of the NASA-AEC Liquid Metals Corrosion Meeting,  
Vol. I, Cleveland, Ohio, Oct. 2-3, 59 (1963)
38. L.F. Epstein  
Carbon  
Proceedings of the NASA-AEC Liquid Metals Corrosion Meeting,  
Vol. I, Cleveland, Ohio, Oct. 2-3, 61 (1963)
39. L.F. Epstein  
Ceramics  
Proceedings of the NASA-AEC Liquid Metals Corrosion Meeting,  
Vol. I, Cleveland, Ohio, Oct. 2-3, 75 (1963)
40. L.F. Epstein  
Radiation Effects  
Proceedings of the NASA-AEC Liquid Metals Corrosion Meeting,  
Vol. I, Cleveland, Ohio, Oct. 2-3, 101 (1963)

41. J.W. Weber  
Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production  
Champion, Pa., USA, Vortrag VB2 (1976)
42. C. Jech, R. Kelly  
A Gas-Release Study of the Annealing of Bombardment-Induced  
Disorder  
J. Phys. Chem. of Solids 30, 465 (1969)
43. J.W. Mayer, L. Eriksson, J.A. Davies  
Ion Implantation in Semiconductors  
Academic Press (1970)
44. F. Cramer, F.M. Henglein  
Verbindungen von  $\alpha$ -Cyclodextrin mit Gasen  
Chem. Berichte 90, 2101 (1957)
45. H.M. Powell  
The Structure of Molecular Compounds Part VIII,  
The Compound of Krypton and Quinol  
J. Chem. Soc. 300 (1950)
46. R.R. Stottlemeyer, W.S. Diethorn  
Preparation of High-Capacity Argon Clathrate of Hydroquinone  
Int. J. Appl. Rad. and Isotopes 16, 751 (1965)
47. J.O. Wherhahn, M. v. Stackelberg  
Die Kristallstruktur des Phenols und der Einschlußverbindungen  
des Phenols  
Naturwissenschaften 41, 358 (1954)
48. B.A. Staples, D.T. Pence  
An Evaluation of Quinol Clathrate for Fission Product Noble  
Gas Storage  
ICP 1045 (1974)
49. W.E. Clark, R.E. Blanco  
Encapsulation of Noble Fission Product Gases in Solid Media prior  
to Transportation and Storage  
ORNL 4473 (1970)

50. J.E. Mock u.a.  
Crystallization of the Rare-Gas Clathrates  
Ind. Eng. Chem. 53, 1007 (1961)
51. D.J. Chleck, C.A. Ziegler  
Krypton in a Cage-Clathrate Beta Sources  
Nucleonics 17, No. 9, 130 (1959)
52. E.J. Wilson, T.D.H. Hughes  
The Preparation of Krypton-85-Clathrate Compounds  
Int. J. Appl. Rad. and Isotopes 9, 129 (1961)
53. J.H. van der Waals, J.C. Platteeuw  
  
Adv. Chem. Phys. 49, 1478 (1968)
54. J.W. McClain, W.S. Diethorn  
Thermal and Radiation Stability of the Argon Clathrate of  
Hydroquinone  
Int. J. Appl. Rad. and Isotopes 15, 151 (1964)
55. K.O. Lindquist, W.S. Diethorn  
Radiation-Induced Inhibition of the  $\beta \rightarrow \alpha$  Phase Transition in  
Hydroquinone  
Int. J. Appl. Rad. and Isotopes 20, 551 (1969)
56. J.G. Waller  
New Clathrate Compounds of the Inert Gases  
Nature 186, 429 (1960)
57. M. von Stackelberg, B. Menthen  
Feste Gashydrate. VII. Hydrate wasserlöslicher Äther  
Z. Elektrochemie 62, 130 (1958)
58. L. Stein  
Removal of Xenon and Radon from Contaminated Atmospheres with  
Dioxigenyl Hexafluoroantimonate ( $O_2SbF_6$ )  
Nature 243, 30 (1973)

59. a) H. Selig, R.D. Peacock  
A Krypton Difluoride - Antimony Pentafluoride Complex  
J. Am. Chem. Soc. 86, 3895 (1964)
- b) F. Schreiner, J.G. Malm, J.C. Hindman  
The Preparation and Nuclear Magnetic Resonance of Krypton  
Difluoride  
J. Am. Chem. Soc. 87, 25 (1968)
60. J.F. Liebmann  
Oxidant for Trapping Atmospheric Radiokrypton  
Nature 244 (1973)
61. P. Jesperg<sup>o</sup>rd, J.A. Davies  
Ranges of Na, K, Kr and Xe in Amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Energy  
Region 14-1000 keV  
Can. J. Phys. 45, 2983 (1967)
62. J.W. Mayer, L. Eriksson, J.A. Davies  
Ion Implantation in Semiconductors  
Academic Press, New York and London (1970)
63. R.S. Nelson u.a.  
Verfahren zur Speicherung eines Materials und Vorrichtung zur  
Durchföhrung des Verfahrens  
OTOS 2454796 (1975)
64. B.A. Foster, D.T. Pence  
An Evaluation of High Pressure Steel Cyclinders for Fission  
Product Noble Gas Storage  
ICP-1044 (1975)
65. Methods for Hydrostatic Testing of Compressed Gas Cylinders  
Pamphlet C-1, Compressed Gas Association, New York (1970)
66. T. Lyman, Editor  
Metals Handbook  
Vol. 1, 8th Ed. American Society for Metals (1960)

67. Strahlenschutzverordnung der Bundesrepublik Deutschland  
vom 13. Oktober (1976)
68. Autorenkollektiv  
Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoff in Industrie, Leipzig (1969)
69. R.B. Bird, W.E. Steward, E.N. Lightfoot  
Transport Phenomena  
John Wiley & Sons, Inc. (1960)
70. a) B.A. Foster, D.T. Pence, B.A. Staples  
Long Term Storage Techniques for Kr-85  
13th AEC Air Cleaning Conference, San Francisco, Calif. (1974)  
b) H. Beaujean  
persönliche Mitteilung
71. C.L. Bendixsen, J.A. Buckham  
General Survey of Techniques for Separation and Containment of  
Noble Gases from Nuclear Facilities  
CONF 730915-16 (1975)
72. F. Schwochow, L. Puppe  
Zeolithe-Herstellung, Struktur, Anwendung  
Angew. Chemie 18, 659 (1975)
73. W.J. Sesny, L.H. Shaffer  
Fluid Encapsulation Product  
US Patent 3316691 Mai (1967)
74. J. Schneider, T. Tamberg  
Untersuchungen zur Fixierung von Spaltedelgasen in Linde-Molekular-  
Sieben  
Atomenergie (ATKE) 18, 88 (1971)
75. J. Schneider, T. Tamberg  
unveröffentlichte Ergebnisse
76. R.A. Brown, M. Hoza, D.A. Knecht  
Kr-85 Storage by Zeolithe Encapsulation  
14th ERDA Air Cleaning Conference, Sun Valley, Idaho,  
2.-4. August, 118 (1976)



77. P.L. Walker u.a.  
Activated Diffusion of Gases in Molecular Sieve Materials  
The Chemistry and Physics of Carbon Vol. 2, 257 (1966)
78. R.M. Barrer und D.E.W. Vaughan  
Trapping of Inert Gases in Sodalite und Cancrinite Crystals  
J. Phys. Chem. Solids Vol. 32, 731 (1971)
79. M.H. Jorris, L.S. Bowers  
A Study of the Dispersion of Gases in Viscous Liquids with  
Application to Radioactive Krypton and Xenon Disposal.  
ORNL-MIT 81, 8. May (1969)
80. W.A. Heath, M.J. Jorris  
A Study of the Dispersion of Gases in Viscous Liquids with  
Application to Radioactive Krypton and Xenon Disposal, Part II  
ORNL-MIT 84, 8. Juni (1969)
81. H. Schulze  
Lagerung gasförmiger radioaktiver Abfälle in geologischen  
Formationen  
Report SZS-139 (1972)
82. P.J. Nudra, B.L. Schmalz  
An appraisal of gaseous waste disposal into the lithosphere at  
NRTS  
Idaho, IDO-12024 (1965)
83. J. Tadmor, K.E. Cowser  
Underground Disposal of Kr-85 from Nuclear Fuel Reprocessing  
Plants  
Nuclear Eng. and Design 6, 243 (1967)
84. P.C. Reist  
The Disposal of Waste Radioactive Gases in Porous Underground  
Media  
Nuclear Applications 3, 474 (1967)

85. A. Böttcher  
Einfache Modelle der Migration von Spaltgasen (Kr-85) durch das  
Deckgebirge von Untergrundspeichern  
Report SZS-139 (1972)
86. J.B. Robertson  
Behaviour of Xe-133 after Injection Underground: Molecular  
Diffusion, Materials Balance and Barometric Pressure Effects  
IDO-22051 (1969)
87. Report of the Committees on Natural Gases and Mass Storage,  
11th Int. Gas Conference, Moskow, IGU-A.70 (1970)
88. W.R. Aufricht, K.G. Howard  
Salt Characteristics as they affect Storage of Hydrocarbons  
J. Petrol. Technol. 13 (1961)
89. H. Berge, J. Poll  
Gasspeicher zur Spitzendeckung  
Gas- und Wasserfach 110, 57 (1969)
90. M. Laser u.a.  
Symposium on the Managment of Radioactive Wastes from Fuel  
Reprocessing  
Paris, Frankreich (1972)
91. H. Beaujean u.a.  
Gaseous Radioactive Emissions from Reprocessing Plants and their  
possible Reduction  
Symposium on Environmental Behaviour of Radionuklides Released  
in the Nuclear Industry, Aix-en-Provence, Frankreich, 14-18 Mai  
(1973)