

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6651

**Endlagerrelevante Eigenschaften von
hochradioaktiven Abfallprodukten**
- Charakterisierung und Bewertung -
Empfehlungen des Arbeitskreises HAW-Produkte

Herausgeber: Bernhard Kienzler und Andreas Loida

Institut für Nukleare Entsorgung

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2001

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten

- Charakterisierung und Bewertung -
Empfehlungen des Arbeitskreises HAW-Produkte

Zusammenfassung

Der Arbeitskreis HAW-Produkte hat seit 1985 neun Empfehlungen erarbeitet, die die Konditionierung, Zwischen- und Endlagerung von hochradioaktiven Abfallprodukten zum Inhalt haben. Unter anderem sind diese Stellungnahmen Grundlagen für die Akzeptanz der Rückführung von Abfallprodukten aus der Wiederaufarbeitung in Frankreich und Großbritannien nach Deutschland.

Diese Stellungnahmen sind im vorliegenden Bericht zusammengefasst.

Disposal Relevant Properties of High-Level Waste Forms

- Characterization and Assessment -
Recommendations of the High-Level Waste Review Panel

Abstract

Since 1985, the High-Level Waste Review Panel has prepared nine recommendations, concerning conditioning, interim storage and final disposal of highly radioactive waste forms. Among others, the recommendations are basis for the acceptance of waste forms arising from reprocessing in France and Great Britain to be returned to Germany.

The recommendations are compiled in this report.

Inhaltsverzeichnis	Seite
Aufgabenstellung des Arbeitskreises HAW-Produkte	1
Stellungnahme Nr. 1: F+E-Bedarf zur Charakterisierung von HAW-Gläsern	5
Stellungnahme Nr. 2: Kokillendurchmesser	15
Stellungnahme Nr. 3: Korrosionsexperimente an verglasten radioaktiven Abfällen - Salzlösungen und S/V-Verhältnis -	21
Stellungnahme Nr. 4: Abstand zwischen Zentraltemperatur eines HAW-Glasproduktes und der Transformationstemperatur T_g	41
Stellungnahme Nr. 5: BNFL Vitrified Residues Specification: Bewertung der endlagerrelevanten Eigenschaften	53
Stellungnahme Nr. 6: Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für HAW- Glasprodukte	63
Stellungnahme Nr. 7: Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für kompaktierte, wärmeentwickelnde Festabfälle (CSD-C)	75
Stellungnahme Nr. 8: Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für konditionierte LWR-Brennelemente in Endlagergebinden (POLLUX-Behälter und Brennstabkokille)	89
Stellungnahme Nr. 9: Strahlenbeständigkeit von HAW-Glasprodukten	103

Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten

**- Charakterisierung und Bewertung -
Empfehlungen des Arbeitskreises HAW-Produkte**

Aufgabenstellung des Arbeitskreises HAW-Produkte

Der Arbeitskreis "Hochradioaktive Abfallprodukte" (AK HAW-Produkte) wurde im Jahre 1978 zwecks Beratung des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT) gegründet. Seine Hauptaufgabe bildete damals die Koordination der Forschungsarbeiten in den deutschen Großforschungseinrichtungen, die sich der Entwicklung und Charakterisierung hochradioaktiver Abfallprodukte widmeten. Darüber hinaus sollte der AK-HAW-Produkte Forschungsbereiche aufzeigen, die als Voraussetzung zur Genehmigung eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle detailliert bearbeitet werden müssen. Die Mitglieder des AK HAW-Produkte waren folglich Experten der Forschungszentren Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH (KfK), Kernforschungsanlage Jülich GmbH (KFA), Hahn-Meitner-Institut Berlin für Kernforschung GmbH (HMI), Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, Institut für Tieflagerung (GSF-IfT), von Industriefirmen, die mit der Wiederaufarbeitung und HAW-Verglasung befasst waren (Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen GmbH (DWK) und Gelsenberg AG). Um die Arbeiten auf Endlagerfragestellungen orientiert anzulegen, wurden Vertreter der mit der Endlagerung befassten Bundesbehörden, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) und Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), in diesen Arbeitskreis entsandt.

Parallel mit der Entwicklung der deutschen Endlagerprojekte erweiterten sich die Aufgaben des AK HAW-Produkte. Hinzu kamen die Direkte Endlagerung von abgebrannten Kernbrennstoffen und Arbeiten auf den Gebieten der Quelltermformulierung für Sicherheitsanalysen (Performance Assessment), Bewertung der Langzeitsicherheitsanalysen und der geochemischen Modellierung sowie die Anwendung von Ergebnissen der Abfallproduktcharakterisierung auf verschiedene Endlagerfragen. Die Arbeit des AK HAW-Produkte beinhaltet aber auch weitergehende Fragestellungen, wie z. B. den Einfluss von Strahlung auf das Endlagerwirtsgestein, die Abfallspezifikationen und die end- und zwischenlagerrelevanten Eigenschaften aller hochradioaktiven Abfallprodukte. Besonders widmete sich der Arbeitskreis den in Frankreich (COGEMA) und England (BNFL) produzierten Abfällen, die nach Deutschland zurückzuführen sind. Die Experten im AK HAW-Produkte werden derzeit von Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ), Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (FZK), Gesellschaft für Nuklear-Service mbH (GNS), Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH (GRS) und der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe BGmbH (WAK) entsandt.

Seit 1985 gab der AK HAW-Produkte eine Reihe Empfehlungen (Stellungnahmen) heraus, die wesentliche Konsequenzen für die Charakterisierung und die Qualitätssicherung der wärmeentwickelnden Abfallprodukte hatten (siehe auch nachfolgende

Tabelle). Ein Teil dieser Empfehlungen wurden in die Beratungen der Reaktorsicherheitskommission eingespeist. 1985 wurden zwei Empfehlungen des AK HAW-Produkte verabschiedet, wobei die erste den F&E-Bedarf für die Verglasung hochradioaktiven Abfällen aufzeigte. Die zweite Empfehlung beinhaltete die Konsequenzen, die sich aus dem Durchmesser/Volumen-Verhältnis der Glaskanister (Glaskokillen) hinsichtlich des Wärmeeintrags in ein Endlager ergeben. Im Jahr 1986 wurde eine Empfehlung erarbeitet, welche die Methoden definierte, die bei Korrosionsexperimenten mit HAW-Glasprodukten angewandt werden sollten. Im Rahmen dieser Empfehlung wurde die Zusammensetzung und die Art der Herstellung von drei hochkonzentrierten Salzlösungen angegeben, die - auch heute noch - als relevant für die deutschen Salzstöcke angesehen werden. Diese Empfehlung ist die Basis von nahezu allen Korrosionsexperimenten, die in Deutschland an HAW-Glasprodukten, abgebrannten Kernbrennstoffen, zementierten Abfällen und Behältermaterialien sowie potentiellen Versatzstoffen durchgeführt wurden. Im Jahr 1990 bearbeitete der AK HAW-Produkte die Frage der Wärmeproduktion der HAW-Glasprodukte, die resultierenden Temperaturen und ihr Einfluss auf die Eigenschaften des Abfallglases über lange Zeiträume. 1992 und 1993 bewertete der Arbeitskreis die endlagerrelevanten Eigenschaften der verglasten Abfälle allgemein und verabschiedete zusätzlich eine Begutachtung der "BNFL Vitriified Residues Specification". Diese Stellungnahmen sind Grundlage für die Produktkontrolle und daher für die Genehmigung zum Rücktransport von HAW-Glasprodukten nach Deutschland. 1998 und 1999 wurden Stellungnahmen erarbeitet, die sich auf die endlagerrelevanten Eigenschaften von wärmeproduzierenden kompaktierten festen Abfällen der COGEMA (CSD-C) und von konditionierten abgebrannten LWR-Brennstoffgebinden erstreckten, die in der Pilotkonditionierungsanlage PKA hergestellt werden sollen. Diese Empfehlung lieferte einen wichtigen Beitrag zur Genehmigung der PKA. Die bisher letzte Stellungnahme hat die Strahlenbeständigkeit von HAW-Glasprodukten zum Inhalt.

Bisher wurden die Empfehlungen des AK HAW-Produkte nicht publiziert, sondern direkt an jene Institutionen gerichtet, welche mit der jeweiligen Fragestellung befasst waren. Mit dem vorliegenden Bericht sollen die Stellungnahmen allgemein zugänglich gemacht werden.

Auch in Zukunft wird der Arbeitskreis die Forschungszentren, die Industrie und die Behörden unabhängig und auf der Basis des Know-hows seiner Experten beraten. Der Arbeitskreis vermittelt zwischen den teilweise konkurrierenden Anforderungen an die Abfallprodukte, die einerseits aus den technologischen Gegebenheiten des Konditionierungsprozesses und andererseits aus den Randbedingungen der geplanten HAW-Endlagerung resultieren. Gegenwärtig bildet sich der Arbeitskreis eine Meinung zu den hochradioaktiven Abfallprodukten aus der WAK, die in einer Standortverglasungsanlage (VEK) hergestellt werden sollen, zu den Optionen für die Behandlung und Endlagerung von Actiniden, zur Gasbildung im Endlager sowie zur Rückholbarkeit von hochradioaktiven Abfällen.

Recommendations issued by the High-Level Waste Review Panel

No.	Year	Title of Recommendation	Reason for Issuing	Application
1	1985	R&D work needed for the characterization of HLW glass product	Update of BfS list of requirements on the properties of HLW glass products	R&D planning of the involved research centers and institutes
2	1985	Diameter of HLW canisters	Planned enlargement of canister diameter, need of proof that glass product quality will be unchanged	BMU approval for the COGEMA glass product to be returned to Germany, granted in 1988
3	1986	Corrosion experiments on vitrified radioactive waste - brines and S/V-ratio	Need of definition of standards for the investigation of the Gorleben salt dome	Involved research centers and institutes, mainly BGR and FZK
4	1990	Interval between the central temperature of HLW products and the transformation temperature T_g	Proof of durability of glass products being stored at elevated temperatures	Thermal lay-out of interim storage facilities (including flasks) and final disposal concepts
5	1992	BNFL Vitrified Residue Specification, assessment of properties relevant for final disposal	Support of the RSK working group in charge of reprocessing waste	BMU approval for the BNFL glass product to be returned to Germany, granted in 1994
6	1993	Properties and characteristic values of HLW glass products relevant for final disposal	Product control measures required by BfS for the disposal of heat generating waste	Issuing of the Process Qualification Handbooks for the vitrification plants PAMELA, R7/T7, WVP and VEK and the assessment by PKS
7	1998	Properties and characteristic values of compacted heat generating waste (CSD-C) relevant for final disposal	Product control measures required by BfS for the disposal of heat generating waste	Issuing of the Process Qualification Handbooks for the ACC compaction facility (in progress for waste to be returned to Germany)
8	1999	Properties and characteristic values of conditioned LWR spent fuel relevant for final disposal (POLLUX and BSK-3 package)	Product control measures required by BfS for the disposal of heat generating waste	PKA license granted by NMU, issuing of the PKA Process Qualification Handbook (in preparation)
9	2001	Radiation stability of HLW glass products	Special request by BfS	Used for public acceptance issues

Stellungnahme Nr. 1

F+E-Bedarf zur Charakterisierung von HAW-Gläsern

Arbeitskreis "HAW-Produkte" des BMFT

März 1985

INHALT

1. Einleitung und Zielsetzung
2. Basisdokumente
3. Liste der charakteristischen Eigenschaften
4. Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften (inkl. Behältnis)
5. Mitglieder des Beratungsgremiums

1. Einleitung und Zielsetzung

Diese Stellungnahme des AK "HAW-Produkte" gilt der Ermittlung des F+E-Bedarfs zur hinreichenden Charakterisierung von HAW-Gläsern mit dem Ziel der sicheren Endlagerung. Die wesentlicher Bestandteil dieser Stellungnahme ist eine Liste von Produkteigenschaften, die vom jeweiligen Produkt bekannt sein müssen. Zukünftige Arbeiten zur Produktcharakterisierung sollten sich daher an dieser Aufstellung orientieren.

Eine wesentliche Grundlage für die Definition und Auswahl der aufgeführten charakteristischen Größen ist eine von PTB herausgegebene Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften (inkl. Behältnis). Die durchzuführenden F&E-Arbeiten zur Charakterisierung des Glasproduktes aber auch die Betriebsparameter einer Verglasungsanlage müssen darauf ausgerichtet sein, Aussagen zu diesen (in Abschnitt 5 genannten) endlagerrelevanten Eigenschaften zu ermöglichen, soweit diese für Glasprodukte relevant sind.

Darüber hinaus fußt diese Stellungnahme auf verschiedenen, bereits durchgeführten bzw. laufenden Arbeitsprogrammen, die nachfolgend ebenfalls genannt sind.

2. Basisdokumente

Die Grundlage dieser Stellungnahme ist das Protokoll der Sitzung der Vertreter von HMI, KFA, KfK und DWK vom 07.09.1984. Sie ist zunächst auf die COGEMA-Gläser ausgerichtet und bezieht sich auf folgende Papiere:

- Dr. Montserrat, Dr. Kunz, DWK: "Programmvorschlag zur Untersuchung von inaktiven COGEMA-Proben" (*)
- Dr. Montserrat, Dr. Kunz, DWK: "Geplante und durchgeführte Experimente der COGEMA zur Charakterisierung des Glasproduktes SON-68-18-17 L1C2 A2Z1" (*)
- DWK: "Auslaugversuche am Glasprodukt SON-68-18-17 L1C2 A2Z1" (*)
- COGEMA, Erste Serie - Sept.1982: "Spezifikation betreffend die aus den Wiederaufarbeitungsanlagen UP 2 u. UP 3A in La Hague stammenden verglasten Abfälle" (*)
- Auszug aus EG-Halbjahresbericht, 1983 des HMI, Absatz 2.2: "Glas SON-68-18-17 L1C2 A2Z1" (*)
- Seminarunterlagen der COGEMA 84/54-5 (*)
- Hermansson, H. P.; Christensen, H.; Clark, D.E.; Björner, I.K.; Yokoyama, H.; Werme, L.: "Static Leaching of Radioactive Glass under Conditions Simulating a Granitic Repository for High Level Waste: Phase I" (*)
- CEA-Group Dec. 30, 1981: "Radioactive Glasses, Research and Testing" (*)
- Brennecke, P.; Warnecke, E.: Erarbeitung von Spezifikationen für endlagerfähige radioaktive Abfälle, Vorlage zur 12. Sitzung des AK 'HAW-Produkte' am 11./12.05.1981 (*)
- Warnecke, E.: "Liste der endlagerrelevanten Produkteigenschaften (incl. Behältnis)" vom 10.09.1979 (*)
- Kelm, M.: "Vorschläge zur Charakterisierung von Glasprodukten" vom 04.09.1984 (*)
- Malow, G.; Offermann, P.; Haaker, R.F.; Müller, R.; Schubert, P.: "Characterization and Comparison of High Activity Waste Products", WAS-322-83-53-D (B), First Annual Report 1983

3. Liste der charakteristischen Eigenschaften

Für das Produkt "Glas" sind die nachfolgend aufgeführten Eigenschaften entsprechend der von der PTB erstellten "Liste der endlagerrelevanten Produkteigenschaften (inkl. Behältnis)" relevant (siehe Abschnitt 4)

Die Nummern in der nachfolgenden Auflistung verweisen auf die in Abschnitt 4 genannten endlagerrelevanten Eigenschaften.

a) Datenbereitstellung durch den Hersteller:

Nachfolgende Eigenschaften müssen durch Unterlagen des Produktherstellers belegt werden:

- 1.1 Chemische Analyse von Abfall und Fixierungsmittel
- 1.2, 1.10 Radionuklidinventar (Angaben bis zu "sinnvoller" Aktivitätsuntergrenze), Wärmeleistung
- 1.5, 3.3 Entmischungerscheinungen (Verwendung repräsentativen Probenmaterials; die Zusammensetzung sollte dem techn. Produkt möglichst nahe kommen).
- 1.6 Alterungsprozesse
Daten über Kristallisation und Nuklidumwandlung, Metamiktisierung
- 1.7 Dichte
- 1.8 Porosität (Angabe der Größenordnung für 1:1-Gebinde)
- 2.4 Energiespeicherung und -freisetzung bei der Bestrahlung
- 3.2 Ribbildung (E-Modul, Ausdehnungskoeffizient, Härte, Ribwiderstand, Oberflächenvergrößerung im 1:1-Gebinde)
- 3.6 Schmelz- und Erweichungspunkt¹
- 3.7 Transformationsintervall
- 3.9 Wärmeleitfähigkeit
- 3.10 Spezifische Wärme
- 3.11 Phasenübergänge (mit Entmischung verbundene Phasenübergänge unter 1.5, 3.3)
- 4.1 Homogenität (Makroskopische Konzentrationsschwankungen innerhalb einer Kokille und in den Kokillen untereinander)

¹ auf Grund heutiger Erkenntnisse: Erweichungspunkt und Viskositätsverlauf

- 4.2 Abfüllvorgang: Die Folgen bestimmter Abfülltechniken bzgl. Porosität, Homogenität und Rißbildung müssen berücksichtigt werden (s. 1.8; 4.1; 3.2)
- 4.3 Abkühlvorgang: Wärmebehandlung zur Verringerung thermischer Spannungen; Einfluß auf Kristallisation / Entglasung (Rißbildung s. 3.2)
- 4.4 Gebindegröße: Es werden Einflüsse auf die Kristallisation und Rißbildung erwartet (s. 3.2, 3.3)
- 5.1, 5.2 Druckfestigkeit, Zugfestigkeit: Schlagbeanspruchung/Schlagzähigkeit (nur am inaktiven Produkt)
- 5.3 Zeitstandverhalten: Dies bezieht sich auf die Stapelbarkeit der Kanister im Endlager
- 5.4 Bildung flugfähiger Stäube
Kornspektrum gerissener oder durch Absturz zerlegter Kokillen; Kornobergrenze flugfähiger Partikel
- 7.1 Abmessungen des Behälters
- 7.2 Füllung des Behälters (Befüllungsgrad)
- 7.3, 1.9 Werkstoff (Behälter): Die thermische Belastung durch Abgießen/Abkühlen ist zu berücksichtigen.
- 7.4 Dichtigkeit (Behälter)
- 7.5 Korrosionsverhalten (Behälter): Korrosionsrate, (Korrosions-)Gasmengen
- 7.6 Mechanische Eigenschaften (Behälter)
- 8. Abfallmenge (Gebindezahlen)

b) Bereitstellung durch weitere F+E-Arbeiten

Folgende Eigenschaften und Einflüsse sind für das Produkt relevant und müssen durch F+E-Arbeiten weiter quantifiziert werden:

1.3, 6.2 Auslaug- und Korrosionsverhalten

Für die notwendigen Experimente sind die folgenden Versuchsparameter wichtig:

- Maximale und minimale Versuchstemperatur
- Temperaturschritte
- Laugenkomposition
- S/V-Verhältnis
- Strömung, wenn ja, wie groß

- Druck
- Strahlung (inkorporiert oder von außen)
- Versuchszeiten und Zeitschritte
- Probenform und Probengröße

Das Untersuchungsziel sollte die Kenntnis des Korrosionsmechanismus sein, um belastbare Aussagen (Auslaugraten) über langfristige Nuklidfreisetzung zu erhalten. Dabei ist dann die sich ändernde Umgebungstemperatur und die chemische Form der Radionuklide zu berücksichtigen.

- 1.9 Wechselwirkung Abfall/Behältnis: Eine direkte Wechselwirkung zwischen Abfall und Behälter wird nicht erwartet, jedoch kann die Korrosion des Abfallproduktes in Gegenwart des Behältermaterial verändert werden (s. 7.3).
- 6.1 Korrosionsverhalten gegen Salz²
- 6.3 Einfluß von Radiolyseprodukten aus dem Salz
- 6.4 Gebirgsdruck: Der Gebirgsdruck kann zu mechanischen Belastungen des Produkts führen, z. B. Rißbildung oder Rißverteilung.

c) Nichtzutreffende oder bereits bekannte Eigenschaften

Die restlichen in der Liste aufgeführten endlagerrelevanten Eigenschaften sind für das Glas-Produkt nicht anwendbar oder durch Veröffentlichungen soweit aufgeklärt, daß ein weiterer F+E-Bedarf nicht vorliegt. Für letzteren Fall muß dies jeweils belegt werden (Punkte 2.1; 2.2; 2.5; 4.2; 4.4)

1.4,2.3,3.4 Gas- und Flüssigkeitsfreisetzung: nicht anwendbar

1.11 Äußere Oberflächen: nicht anwendbar

2.1 Strahlenbeständigkeit: Glas wird als beständig angesehen, die He-Diffusion im kalten Glas ist vernachlässigbar.

2.2, 3.1 Radionuklidfreisetzung: Denkbar wäre die Freisetzung gasförmiger Radionuklide.

2.5 Innerer Druckaufbau: He-Löslichkeit in Glas wird schnell überschritten. Effekte auf das Glasprodukt werden nicht erwartet.

3.5 Thermische Zersetzung: nicht anwendbar

² Korrosionsverhalten gegen Salzlösung

3.8 Flammpunkt: nicht anwendbar

4. Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften (inkl. Behältnis)

Diese Liste wurde von PTB am 10.09.1979 erstellt und deckt prinzipiell alle Arten von Abfällen ab. Für das Glasprodukt wurden in Abschnitt 3 daraus die zutreffenden Größen abgeleitet.

1. Physikalische-chemische Eigenschaften

- 1.1 Chemische Analyse von Abfall und Fixierungsmittel
- 1.2 Radionuklidinventar
- 1.3 Auslaug- und Korrosionsverhalten
- 1.4 Gas- und Flüssigkeitsfreisetzung
- 1.6 Alterungsprozeß
- 1.7 Dichte
- 1.8 Porosität
- 1.9 Wechselwirkung Abfall/Behältnis
- 1.10 Wärmeleistung
- 1.11 Äußere Oberfläche

2. Radiolyseverhalten

- 2.1 Strahlenbeständigkeit
- 2.2 Radionuklidfreisetzung
- 2.3 Gas- und Flüssigkeitsfreisetzung
- 2.4 Energiespeicherung und -freisetzung
- 2.5 Innerer Druckaufbau

3. Thermische Eigenschaften

- 3.1 Radionuklidfreisetzung
- 3.2 Ribbildung
- 3.3 Entmischungserscheinungen
- 3.4 Gas- und Flüssigkeitsfreisetzung

- 3.5 Thermische Zersetzung³
- 3.6 Schmelz-, bzw. Erweichungspunkt⁴
- 3.7 Transformationsintervall
- 3.8 Flammpunkt
- 3.9 Wärmeleitfähigkeit
- 3.10 Spezifische Wärme
- 3.11 Phasenübergänge

4. Einfluß der Herstellungsbedingungen

- 4.1 Homogenität
- 4.2 Abfüllvorgang (Rütteln, Vakuum, o. ä.)
- 4.3 Reaktionswärme /Abkühlvorgang
- 4.4 Gebindegröße

5. Mechanische Eigenschaften

- 5.1 Druckfestigkeit
- 5.2 Schlagbeanspruchung/Schlagzähigkeit
- 5.3 Zeitstandverhalten
- 5.4 Bildung von Stäuben

6. Physikalisch-chemische Wechselwirkung zwischen Abfall und Endlager (Salz)

- 6.1 Korrosionsverhalten gegen Salz(lösung)
- 6.2 Einfluß der Laugenmigration
- 6.3 Einfluß von Radiolyseprodukten aus dem Salz
- 6.4 Gebirgsdruck

7. Behältnis (inkl. Zusatzverpackung)

- 7.1 Abmessungen (Zeichnung)
- 7.2 Füllung

³ auf Grund heutiger Erkenntnisse: Entglasungs- und Kristallisationsverhalten
⁴ auf Grund heutiger Erkenntnisse: Erweichungspunkt und Viskositätsverlauf

- 7.3 Werkstoff
- 7.4 Dichtigkeit
- 7.5 Korrosionsverhalten
- 7.6 Mechanische Eigenschaften

8. Abfall-Menge

Die aufgelisteten Eigenschaften sind für die einzelnen Abfallprodukte sinnvoll anzuwenden! Z. B. kann der Einfluß der Laugenmigration für fixierten LAW kaum von Bedeutung sein. Die Eigenschaftsuntersuchungen müssen vor dem Hintergrund des Endlagerkonzeptes durchgeführt werden. Eine gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Eigenschaften ist zu berücksichtigen.

5. Mitglieder des Beratungsgremiums

An der Erarbeitung der Stellungnahme haben mitgewirkt:

- **Herr Dr. H. Albrecht**, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover
- **Herr Prof. Dr. H. Gies**, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF), Institut für Tief Lagerung, Braunschweig
- **Herr Dr. St. Halaszovich**, Kernforschungsanlage Jülich (KFA)
- **Herr Dr. W. Heimerl**, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), PAMELA, Mol
- **Herr Dr. M. Kelm**, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
- **Herr Dr. W. Kunz**, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), Hannover
- **Herr Dr. B. Luckscheiter**, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK)
- **Herr Dr. W. Lutze**, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung (HMI), Berlin, Arbeitskreisvorsitzender
- **Herr Dr. W. Montserrat**, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), Hannover
- **Herr Dr. G. Tittel**, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig
- **Herr Dr. E. Warnecke**, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig

Stellungnahme Nr. 2

Kokillendurchmesser

Arbeitskreis "HAW-Produkte" des BMFT

März 1985

INHALT

1. Einleitung
2. Auswirkungen auf Betriebsablauf und Glasprodukt
3. Auswirkungen auf das Endlager
4. Zusammenfassung
5. Mitglieder des Beratungsgremiums

1. Einleitung

Die Abmessungen der Kokille haben Rückwirkungen auf nahezu alle Verfahrensschritte von der Verglasung des HAWC bis hin zur Endlagerung. Dies betrifft den technischen und zeitlichen Ablauf der Verfahrensschritte, Konstruktion und Größe der jeweiligen Betriebsräume und die Auslegung der Handhabungs- und Transportmittel am Schmelzofen, in der Temperstation, im Zwischen- und Endlager sowie auf den jeweiligen Transportwegen. Darüber hinaus sind aber auch die Qualität des Glasblockes und die Endlagergeometrie direkt betroffen.

2. Auswirkungen auf Betriebsablauf und Glasprodukt

Der Vergleich von drei verschiedenen Kokillenarten (vergl. Tab. 1) aus der betrieblichen Sicht einer Verglasungsanlage (WA 350) im Hinblick auf die Auswirkungen auf die Abfüllfrequenzen und auf die Standzeit des keramischen Schmelzofens ergibt folgendes:

Lediglich für die Kokille PAMELA (30 cm Durchmesser, 55 l Netto-Volumen) liegen bisher praktische Betriebserfahrungen vor. Bei Verwendung dieser Kokille muss wegen der um ca. 30 % häufigeren Inbetriebnahme des Auslaufes gegenüber den anderen Kokillen (siehe unten) mit entsprechend kürzeren Standzeiten des Schmelzofens gerechnet werden. Außerdem erhöhen sich dadurch die Zeiten instabiler Betriebsbedingungen im Schmelzofen, da sich jeder Abfüllvorgang auf die Betriebsparameter (Schmelzbadtemperatur, Kalzinatbedeckung usw.) auswirkt. Die Kokillen mit 43 cm Durchmesser und 150 l Netto-Volumen bzw. mit 30 cm Durchmesser und 75 l Netto-Volumen würden beide in 75 l-Chargen befüllt werden. Hierbei ergibt sich bei der 75 l-Kokille die doppelte Anzahl von Hantierungsschritten zum Wechseln der Kokillen. Bei Verwendung der 150 l-Kokille erfolgt die Befüllung in zwei Abfüllschritten im Abstand von ca. 6 h. Das bedingt zwischen der 1. und 2. Abfüllung eine Abkühlung der Glasschmelze.

Im Hinblick auf das Glasprodukt ergibt sich daraus folgendes:

Heizen zwischen den Abfüllungen oder erneutes Aufheizen kann je nach Temperatur die Korrosion des Behälters und die Kristallisation des Glasproduktes begünstigen. Auch die Abkühlzeiten haben direkten Einfluss auf die Qualität des Glasproduktes. Mit steigendem Kokillendurchmesser nimmt das Ausmaß der Rissbildung durch Thermospannung zu, wenn die Abkühlzeiten nicht entsprechend verlängert werden.

Risse haben Auswirkungen auf die Auslaugrate (g/Tag) des HAW-Glasblocks bei Zutritt von Laugen, weil die Auslaugrate proportional zur Oberflächenvergrößerung steigt. Außerdem wird durch Risse der Wärmetransport verändert. Dies führt zu einem

gegenüber dem unversehrten Glasblock veränderten Temperaturprofil und damit zu einer erhöhten Zentraltemperatur in der Kokille. Damit vermindert sich auch der Abstand der Zentraltemperatur zur Transformationstemperatur für ein hochaktives Glas. Bedingt durch die größere Glasmenge benötigt die 43 cm-Kokille längere Abkühlzeiten als die 30 cm-Kokille (siehe Tab. 2).

Bei den in Tabelle 2 aufgeführten Werten ist zu berücksichtigen, dass alle Messungen an inaktiven Kokillen vorgenommen wurden.

3. Auswirkungen auf das Endlager

Berechnungen zur Temperaturverteilung im Endlager und das daraus resultierende Endlagervolumen (bei 300 m tiefen Bohrlöchern) ergeben: das zur Endlagerung benötigte Endlagervolumen verringert sich mit verringertem Durchmesser der Kokillen bei sonst gleichen Bedingungen. Dieses wird durch die homogenere Verteilung der Wärmequellen und gleichmäßigere Temperaturverteilung bei kleinen Kokillendurchmessern bedingt.

Die unmittelbare Endlagerung der 43 cm-Kokille nach Wiederaufarbeitung (z. B. 1,2 Jahre, siehe "DKW: Abschlussbericht zum Fördervorhaben KWA 3206 7, Optimierung der Spezifikation von HAW-Kokillen im Hinblick auf Konditionierung, Transporte, Zwischen- und Endlagerung") ist nur möglich, wenn innerhalb eines Bohrloches zwischen den Kokillen zwei Distanzstücke eingelagert werden. Das benötigte Endlagervolumen wird danach vergleichbar mit dem der Einlagerung der 30 cm-Kokille bei ununterbrochener Stapelung. Die unterbrochene Stapelung bedingt allerdings zusätzliche Sicherheitsnachweise, z. B. hinsichtlich der Stapelfähigkeit der Distanzstücke, während für den Fall der ununterbrochenen Stapelung der Nachweis der Stapelfähigkeit der Kokillen ausreichend ist.

Die Endlagerung der 43 cm-Kokille ist in 300 m tiefen Bohrlöchern wegen der höheren Wärmeleistung erst nach einer Kokillenzwischenlagerung von 30 Jahren in ununterbrochener Stapelung bei Erhöhung des Bohrlochabstandes auf 57 m möglich. Das benötigte gesamte Endlagervolumen für HAW verringert sich bei dieser Lösung um mehr als den Faktor 2 gegenüber der ununterbrochenen Stapelung. Dem steht ein entsprechend großes Zwischenlager gegenüber. Die derzeitigen Planungen der DWK sehen eine 20-jährige Zwischenlagerung vor.

Die Auswirkungen veränderter Planungsvorgaben durch die Vergrößerung des Kokillendurchmessers auf die Gebirgsmechanik sind noch nicht untersucht. Gebirgsmechanische Rechnungen zu den Konzepten der Endlagerung von 43 cm-Kokillen wird die BGR im Auftrag der PTB durchführen. Grundlage hierfür sind die nach den Berechnungen der PTB erarbeiteten Modelle der unterbrochenen Stapelung nach 1,2 jähriger

Zwischenlagerung der Kokillen und der ununterbrochenen Stapelung nach 30-jähriger Zwischenlagerung. Dabei werden die Konvergenz der Lagerbohrung und der verfüllten Lagerstrecke, der Gebirgsdruck auf die Behälter und den Bohrlochverschluss sowie in einer vereinfachten Berechnung die großräumigen Auswirkungen auf das Langzeitverhalten des Salzstockes untersucht. Hinsichtlich der mechanischen Integrität des Salzstockes werden keine Ergebnisse erwartet, die die Endlagerfähigkeit der 43 cm-Kokille in Frage stellen. Wegen der unterschiedlichen raum-zeitlichen Entwicklung des Temperaturfeldes im Endlagerbereich und im gesamten Salzstock können aber durchaus Unterschiede in den Spannungs- und Verschiebungsfeldern resultieren, die im Hinblick auf notwendige Zwischenlagerzeiten, eine optimale Lagergeometrie bzw. auf die Anforderungen an die Stabilität der Lagerbehälter (max. zu erwartender Gebirgsdruck z. B.) analysiert werden müssen.

4. Zusammenfassung

Die Abmessungen der endzulagernden HAW-Kokille haben Rückwirkungen auf nahezu alle Verfahrensschritte von der Verglasung bis hin zur Endlagerung und auf die Produktqualität.

Die Konsequenzen einer Änderung des Kokillendurchmessers im Hinblick auf die Betriebsabläufe hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen geänderten Betriebsabläufen und Glasqualität und hinsichtlich der Rückwirkungen auf eine optimale Endlagerungsgeometrie sind nur qualitativ bekannt. Primäres Ziel muß nach Ansicht des Arbeitskreises ein wenig kristallisiertes und rissarmes Glasprodukt und eine an die Gebirgsverhältnisse angepasste Endlagergeometrie sein, damit sowohl das Endlagerungsprodukt als auch das Salzgebirge Barrierenfunktion erfüllen können.

Die Verwendung von Kokillen mit 43 cm Durchmesser statt der ursprünglich vorgesehenen 30 cm-Kokillen bringt infolge des größeren Glasblockvolumens einige betriebliche Vorteile.

Hinsichtlich Produktqualität und Endlagergeometrie ergeben sich jedoch Nachteile. Diese Effekte müssen im Einzelnen noch gegeneinander abgewogen werden.

Aufgrund des bisherigen Standes der Untersuchungen sind jedoch keine Ergebnisse bekannt geworden, die Machbarkeit der Endlagerung der Kokillen in Frage stellen.

Tabelle 1: Daten für verschiedene HAW-Kokillen

Kokillentyp	Durchmesser [cm]	Höhe* [cm]	Nutzvolumen [l]	Abfüll- vorgänge pro Kokille	Abfüll- frequenzen **	Zahl der Blöcke pro Tag**
PAMELA	30	120	55	1	5,1	5,1
WA (frühere Planung)	30	145	75	1	3,7	3,7
COGEMA/ WA 350	43	134	150	2	3,7	1,9

* inkl. Deckel

** bezogen auf 31 kg/h = 744 kg/d Glasprodukt (=280 l)

Tabelle 2: Abkühlzeiten für inaktive HAW-Kokillen

Kokillen- Ø	Therm. Isolierung	Kühlzeiten für Wandtemperatur bis			Kühlzeiten für Zentraltemperatur bis		
		T _w =200°C	T _w =50°C	T _w =25°C	T _z =200°C	T _z =50°C	T _z =25°C
43 cm (Absaug- methode)	-	8 h	35 h	50 h	17-20 h	45 h	50 h
	5 cm	60 h	180 h	-	75 h	200 h	-
	10 cm	130 h	240 h	-	140 h	260 h	-
30 cm (Bodenausl auf)	-	4 h	-	24 h	11 h	-	24 h
	5 cm	-	-	-	-	-	-
	10 cm	48 h	-	120 h	55 h	-	120h

5. Mitglieder des Beratungsgremiums

An der Erarbeitung der Stellungnahme haben mitgewirkt:

- **Herr Dr. H. Albrecht**, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover
- **Herr Prof. Dr. H. Gies**, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF), Institut für Tieflagerung, Braunschweig
- **Herr Dr. St. Halaszovich**, Kernforschungsanlage Jülich (KFA)
- **Herr Dr. W. Heimerl**, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), PAMELA, Mol
- **Herr Dr. M. Kelm**, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
- **Herr Dr. W. Kunz**, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), Hannover
- **Herr Dr. B. Luckscheiter**, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK)
- **Herr Dr. W. Lutze**, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung (HMI), Berlin, Arbeitskreisvorsitzender
- **Herr Dr. W. Montserrat**, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), Hannover
- **Herr Dr. G. Tittel**, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig
- **Herr Dr. E. Warnecke**, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig

Stellungnahme Nr. 3

**Korrosionsexperimente an verglasten
radioaktiven Abfällen
- Salzlösungen und S/V-Verhältnis -**

Arbeitskreis "HAW-Produkte" des BMFT

Februar 1986

ANMERKUNG:

Diese Stellungnahme war Grundlage für eine große Anzahl von Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von HAW-Gläsern in Salzlösungen. Da aber einige Annahmen über die Lösungszusammensetzungen und deren Herstellung heute (2001) besser belegt werden können, sind im Anhang entsprechende Kommentare und Ergänzungen aufgeführt. Hierauf wird in Form von Fußnoten zu den jeweiligen Kapiteln hingewiesen

INHALT

0. Vorbemerkung
1. Einleitung
2. Empfehlung für die Zusammensetzung und Herstellung von Salzlösungen für Korrosionsexperimente an verglasten radioaktiven Abfällen
3. Empfehlung des Arbeitskreises zur Wahl eines S/V-Verhältnisses (Probenoberfläche zu Lösungsvolumen) bei Korrosionsexperimenten an radioaktiven HAW-Gläsern
4. pH-Messungen in Salzlösungen
5. Literaturhinweise
6. Mitglieder des Beratungsgremiums
7. Anhang: Ergänzungen auf Grundlage des Wissensstandes zum Jahresende 2000

0. Vorbemerkung

Der Arbeitskreis hat die vorliegende Empfehlung auf der Basis des bis zum Jahresende 1985 bekannten Wissens über die infrage stehenden Salzlösungen abgegeben. Einige Effekte, die das Korrosionsverhalten von Salzlösungen gegenüber Glas beeinflussen können, mußten vernachlässigt werden, da die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind. Hierzu gehören Angaben zur Qualität und Menge an chemischen Verunreinigungen in natürlich vorkommenden Salzlösungen und über die pH-Werte. Der Arbeitskreis empfiehlt deshalb die Durchführung bzw. Fortsetzung von F&E-Arbeiten zu diesem Thema. Unabhängig von diesen Untersuchungen empfiehlt der Arbeitskreis, Korrosionsuntersuchungen mit den in dieser Stellungnahme angegebenen Laugen unverzüglich durchzuführen, da denkbare Einflüsse von Verunreinigungen durch ergänzende Experimente gezielt untersucht werden können.

1. Einleitung

In einem ersten Gespräch über die "Zusammensetzung von Laugen für Auslaug- und Korrosionsexperimente an verfestigten radioaktiven Abfällen", das am 26.11.1980 bei der PTB stattfand, wurden elf Salzlösungen als für Salzlagerstätten relevant identifiziert. Als Ergebnis dieser Besprechung wurde festgelegt, daß für Korrosionsexperimente an verfestigten radioaktiven Abfällen sechs Systeme verwendet und mit den übrigen fünf Systemen Übersichtsexperimente (Screening Tests) ausgeführt werden sollen. Aufgrund der vom HMI an Gläsern ausgeführten Experimente sowie der zusätzlichen Erläuterungen und Diskussionen beim zweiten Laugengespräch, das am 8. und 9. Mai 1984 bei der PTB stattfand, wurde hinsichtlich der experimentellen Untersuchungen an Gläsern festgestellt:

"Aufgrund der vorliegenden Versuchsergebnisse und der Diskussion wird empfohlen, die für abdeckende Auslaugexperimente an Gläsern zu verwendenden Salzlösungen auf die Systeme

- NaCl - KCl - MgCl₂ - Na₂SO₄ - H₂O im Punkt Qⁱ und
- NaCl - CaSO₄ - H₂O

zu beschränken".

Da bei der Standorterkundung Gorleben auch CaCl₂-haltige Lösungen angetroffen wurden, hat der Arbeitskreis die Frage erneut aufgegriffen und sowohl intern als auch mit Vertretern der BGR, der PTB und GSF diskutiert und beurteilt. Als Ergebnis dieser Überlegungen erarbeitete der Arbeitskreis die in Kap. 2 folgenden "Empfehlungen für die Zusammensetzung und Herstellung von Salzlösungen für Korrosionsexperimente an verglasten radioaktiven Abfällen". Diese Empfehlung ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Besprechung zwischen BGR, GSF und PTB vom 06.09.1985 (Protokoll vom 24.01.1986).

Zur realistischen Durchführung und Interpretation von Korrosionsexperimenten an Gläsern gehört auch die Angabe des Oberflächen- zu Volumen-Verhältnisses. Abschätzungen hierfür lagen bisher nicht vor. Der Arbeitskreis hat auch diese Frage eingehend diskutiert. Die Ergebnisse der Abschätzungen und die "Empfehlung des Arbeitskreises zur Wahl eines S/V-Verhältnisses bei Korrosionsexperimenten an radioaktiven HAW-Gläsern" sind in Kap. 3 niedergelegt.

ⁱ *Quinäres System definiert nach [13]*

2. Empfehlung für die Zusammensetzung und Herstellung von Salzlösungen für Korrosionsexperimente an verglasten radioaktiven Abfällen [ii]

Aus geologischer Sicht müssen auf der Basis des heutigen Kenntnisstandes (1986) die folgenden Salzlösungen für Korrosionsexperimente unbedingt verwendet werden:

1. NaCl-KCl-MgCl₂-Na₂SO₄-H₂O in den Punkten Q und R (Lösung 1)
2. MgCl₂-CaCl₂-(NaCl-KCl) - H₂O (Lösung 2)
3. NaCl-CaSO₄-(KCl-MgCl₂) - H₂O (Lösung 3)

Nach den bisherigen Erkundungsergebnissen muß mit ihrem Auftreten im Salzstock Gorleben gerechnet werden. Sie sind deshalb auch gleichrangig zu bearbeiten.

2.1 NaCl-KCl-MgCl₂-Na₂SO₄-H₂O in den Punkten Q und R [iii]

Quinäre Salzlösungen in den Punkten Q oder R treten immer dann auf, wenn Kaliflöze berührt werden. Nach den bisherigen Aufschlußverhältnissen ist damit im Salzstock Gorleben zu rechnen. Sie unterscheiden sich hauptsächlich im Gehalt an MgSO₄. So wurden z.B. bei T = 25°C folgende MgSO₄-Konzentrationen rechnerisch bestimmt:

- Lösung im Punkt Q: 5,1 Mol MgSO₄/1000 Mol H₂O (Kainit-Sättigung)
- Lösung im Punkt R: 8,0 Mol MgSO₄/1000 Mol H₂O (Kieserit-Sättigung).

Korrosionsexperimente an verglasten radioaktiven Abfällen sollen mit der quinären Salzlösung im Punkt Q durchgeführt werden. Die meisten bisherigen Korrosionsexperimente an Gläsern wurden mit der Lösung im Punkte Q durchgeführt und haben gezeigt, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen Lösungen in den Punkten Q und R hinsichtlich ihres Korrosionsvermögens besteht.

2.1.1 Zusammensetzung der Lösung für Experimente [iv]

Es wird davon ausgegangen, daß diese Lösung auf ihrem Weg im Endlager zu den Abfallgebänden keine weiteren Kaliflöze berührt und deshalb im wesentlichen nur eine Nachsättigung mit NaCl erfolgt. Für die Experimente ist deshalb von der unten aufgeführten Zusammensetzung bei 55°C auszugehen und eine Nachsättigung bei den jeweiligen Versuchstemperaturen mit NaCl vorzunehmen.

ⁱⁱ Siehe Kommentar zu Kapitel 2 im Anhang der Stellungnahme

ⁱⁱⁱ Siehe Kommentar zu Kapitel 2.1 im Anhang der Stellungnahme

^{iv} Siehe Kommentar zu Kapitel 2.1.1 im Anhang der Stellungnahme

Zusammensetzung der Lösung im Punkt Q bei 55°C (Werte nach d'Ans (1933) [7]):

NaCl:	6,8 Mol/1000 Mol H ₂ O	KCl:	17,4 Mol/1000 Mol H ₂ O
MgCl ₂ :	77,3 Mol/1000 Mol H ₂ O	MgSO ₄ :	3,2 Mol/1000 Mol H ₂ O

Eine Angabe in g/l ist für Lösung 1 nicht sinnvoll, weil bei der Herstellungstemperatur von 90°C die Volumenbestimmung stark fehlerhaft ist.

Nachsättigung mit NaCl

Nach den Untersuchungen von Conradt [8] ergeben sich für die quinäre Lösung im Punkt Q in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Mengen für je 100 g Lösung:

- 110°C: 1,7 g NaCl
- 150°C: 3,3 g NaCl
- 190°C: 5,25 g NaCl

2.1.2 Herstellungsanleitung für die Lösung 1

Chemikalien

MgCl₂ wird als MgCl₂•6H₂O und MgSO₄ als MgSO₄•7H₂O verwendet, alle Chemikalien haben p.a.-Qualität.

Für ca. 600 ml Lösung sind folgende Mengen zu verwenden:

- NaCl: 11,03 g (Merck-Nr. 6404 E)
- KCl: 36,01 g (Merck-Nr. 4933)
- MgCl₂•6H₂O: 436,12 g (Merck-Nr. 5833)
- MgSO₄•7H₂O: 21,89 g (Merck-Nr. 5886)
- H₂O (DI) 257 ml

Lösungsvorgang

Alle Salze und das Wasser werden in einen 1 l-Kolben überführt. Unter Rühren wird auf ca. 90°C erhitzt. Es entsteht nach kurzer Zeit eine völlig klare Lösung. Sie ist heiß (90-70°C) für die Korrosionsexperimente abzufüllen; beim Abkühlen unter 70°C beginnen Kristallausscheidungen. Der Volumenfehler beim heißen Abfüllen beträgt ca. 2 %.

Nicht verbrauchte Lösung kann durch erneutes Erwärmen wieder gebrauchsfähig gemacht werden.

Lösungseigenschaften

Die Dichte der Lauge beträgt bei 70°C (gerundet): 1,3 g/cm³.

Der pH-Wert beträgt (gemittelt): 5,5 (siehe unter 4.).

2.2 MgCl₂-CaCl₂-(NaCl-KCl) - H₂O (Lösung 2) [v]

Calciumchloridhaltige Laugen wurden in unterschiedlichen Konzentrationen sowohl in Kalibergwerken (z. B. Hope) als auch in Erkundungsbohrungen in Gorleben festgestellt.

Diese Lösungen, deren Genese noch nicht geklärt ist, sind gekennzeichnet durch einen schwankenden CaCl₂-Gehalt (3,5 g - 29,9 g CaCl₂/l in Gorleben-Lösungen; 200,23 g CaCl₂/l in Hope-Lösungen) und niedrige pH-Werte (Möglichkeit der Säurekorrosion).

2.2.1 Zusammensetzung der Lösung für Experimente

Wegen der evtl. nicht immer gleichartigen Genese derartiger CaCl₂-haltigen Lösungen ist es nicht möglich, eine einzige Zusammensetzung anzugeben. Um dennoch realitätsnah arbeiten zu können, wird empfohlen, von der Lösung auszugehen, die bei der Erkundung des Salzstockes Gorleben mit den höchsten Gehalten an MgCl₂ und CaCl₂ angetroffen wurde. Bei T = 25°C hatte diese Lösung folgende Zusammensetzung:

➤ NaCl:	4,13 g/l	1,49 Mol/1000 Mol H ₂ O
➤ KCl:	1,42 g/l	0,40 Mol/1000 Mol H ₂ O
➤ MgCl ₂ :	438,90 g/l	97,21 Mol/1000 Mol H ₂ O
➤ CaCl ₂ :	29,90 g/l	5,68 Mol/1000 Mol H ₂ O
➤ CaSO ₄ :	0,07 g/l	0,01 Mol/1000 Mol H ₂ O

Nachsättigung mit NaCl

Es wird empfohlen, für die Nachsättigung mit NaCl die unter 2.1.1 angegebenen Werte für die quinäre Lösung im Punkt Q zu verwenden, weil die Lösungszusammensetzung ähnlich ist, es jedoch für diese Lösung keine Untersuchungen zur Nachsättigung gibt.

^v Siehe Kommentar zu Kapitel 2.2 im Anhang der Stellungnahme

2.2.2 Herstellungsanleitung für die Lösung 2

Vorgaben: Die Lauge soll

4,13 g/l NaCl
1,42 g/l KCl
438,90 g/l MgCl ₂
29,90 g/l CaCl ₂
0,07 g/l CaSO ₄

bei 25° C enthalten.

Chemikalien

Alle Chemikalien sind in p.a.-Qualität zu verwenden.

Um die Lösungssträgheit des Anhydrits zu umgehen, wird die entsprechende Menge Calcium als Calciumchlorid-2-hydrat und die entsprechende Menge Sulfat als Magnesiumsulfat-Heptahydrat eingesetzt.

- NaCl: 4,13 g/l
- KCl: 1,42 g/l
- MgCl₂•6H₂O 937,18 - 0,10^{vi} = 937,08 g/l
- CaCl₂•2H₂O 39,61 + 0,075^{**vii} = 39,68 g/l (Merck-Nr. 2382)
- MgSO₄•7H₂O 0,126 g/l

Lösungsvorgang

Zuerst wird das MgCl₂ in einen 1000 ml Meß-Kolben überführt und zum größten Teil unter Rühren in Lösung gebracht. Um die Lösungsgeschwindigkeit zu erhöhen, wird die Temperatur auf 80°C gebracht.

Die restlichen Salze werden mit etwas destilliertem Wasser in den Kolben überführt.

Nach etwa 3 Stunden bei 80°C wird die Lösung vollständig klar. Auch nach dem Abkühlen auf 25°C wird kein Niederschlag registriert.

Das restliche Wasser wird bis zur Eichmarke ergänzt.

Lösungseigenschaften

Der pH-Wert der Lösung beträgt gemittelt: 5,7 (siehe unter 4.)

Dichte der Lösung bei 25°C: 1,3287 g/cm³

^{vi} Magnesiumanteil durch das Magnesiumsulfat-Heptahydrat

^{vii} Calciumanteil des Anhydrits

2.3 NaCl-CaSO₄-(KCl-MgCl₂) - H₂O (Lösung 3)

Diese Lösung tritt durch Ausheizen aus dem Wirtsgestein während des bestimmungsgemäßen Betriebes eines Endlagers im Salzstock Gorleben auf. Die Salzlösung bildet sich aus einem Wirtsgestein, für das folgende mittlere Zusammensetzung angegeben wird:

- Halit: ca. 93 %
- Anhydrit: ca. 5 %
- Polyhalit (u. a.): ca. 2 %

Die Lösung hat folgende Zusammensetzung (Angaben in Mol/1000 Mol H₂O):

Komponente	T = 55°C	T = 100°C	T = 200°C	Bemerkungen
NaCl	112,2	114,6	Bodenkörper	
CaSO ₄	0,574	0,41	Bodenkörper	
K ₂ SO ₄	0,33	0,33	0,33	entsprechend 3% Polyhalit im Wirtsgestein
MgSO ₄	0,33	0,33	0,33	
CaSO ₄	0,66	0,66	0,66	
H ₂ O	0,66	0,66	0,66	

(Berechnungen aufgrund von Werten aus Veröffentlichungen von D'Ans [11])

Für die Lösung zu berücksichtigen sind daher außer NaCl und CaSO₄ auch geringe Anteile K⁺- und Mg²⁺-Ionen, die aus z.B. Polyhalit oder Spuren von KCl und MgCl₂ stammen. Über den Gehalt an MgSO₄, sind zur Zeit keine Aussagen möglich, da noch nicht geklärt ist, wieviel MgSO₄ bei der Auflösung des Polyhalits in die Lösung gelangt. CaSO₄-Löslichkeiten sind derzeit nur bis zu einer Temperatur von etwa 70°C bekannt.

2.3.1 Zusammensetzung der Lösung für Experimente

Zur Herstellung von Lösungen für Auslaugversuche wird vorgeschlagen, die bis ca. 70°C bekannten NaCl- und CaSO₄-Konzentrationen [11] auf T=100°C zu extrapolieren und dann der Lösung die Salze K₂SO₄, MgSO₄ und CaSO₄ entsprechend 3% natürlichem Polyhalit zuzusetzen.

Nachsättigung

Es wird vorgeschlagen, für die NaCl-Nachsättigung die Werte für das reine System NaCl zu verwenden (s. [9], [10] und Anlage) und die CaSO₄-Zugabe so zu bemessen, daß der Polyhalitanteil (0,66 Mol/1000 Mol H₂O) und der "fehlende" Anteil in der Stammlösung (~0,2 Mol/1000 Mol H₂O) vorliegen. Für je 100 ml Lösung ergibt sich dann der minimal benötigte Bodenkörper in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur zu:

110°C	≥	3,6 g NaCl und 0,72 g CaSO ₄ •H ₂ O
150°C	≥	5,5 g NaCl und 0,72 g CaSO ₄ •H ₂ O
190°C	≥	6,9 g NaCl und 0,72 g CaSO ₄ •H ₂ O

2.3.2 Herstellungsanleitung für die Lösung 3

Will man eine handhabbare Lösung herstellen, muß man den NaCl- und CaSO₄-Gehalt der "Stammlösung" zugunsten der Sulfate des Polyhalits reduzieren. Auf den CaSO₄-Anteil des Polyhalits muß ganz verzichtet werden. Lösungsversuche ergaben eine gut herzustellende Lösung, die folgende Zusammensetzung hat:

➤ NaCl	311,57 g/l	108,65 Mol/1000 Mol H ₂ O
➤ CaSO ₄	2,54 g/l	0,38 Mol/1000 Mol H ₂ O
➤ K ₂ SO ₄	2,82 g/l	0,33 Mol/1000 Mol H ₂ O
➤ MgSO ₄	1,95 g/l	0,33 Mol/1000 Mol H ₂ O

Bietet man dieser Lösung für alle Versuchstemperaturen Bodenkörper von NaCl und CaSO₄ an, müßte im Korrosionsexperiment eine ausreichend gute Annäherung an die unter 2.3 gegebene Zusammensetzung des Wirtsgesteins erreicht werden.

Chemikalien

CaSO₄ wird in Form von CaCl₂•2H₂O und Na₂SO₄ zugesetzt, MgSO₄ als MgSO₄•7H₂O alle Chemikalien haben p.a.-Qualität. 1 l Lösung erhält man aus folgenden Einwaagen:

NaCl	=	309,40 g	
CaCl ₂ •2H ₂ O	=	2,74 g	
Na ₂ SO ₄	=	2,65 g	
K ₂ SO ₄	=	2,83 g	(Merck-Nr. 6649)
MgSO ₄ •7H ₂ O	=	4,00 g	(Merck-Nr. 5153)

Lösungsvorgang

NaCl und der Hauptteil des Wassers werden in einen 1 l Meßkolben gebracht. Unter Rühren und Erwärmen auf ca. 60°C wird das NaCl gelöst. Der klargewordenen Lösung werden nacheinander die Salze in obiger Reihenfolge zugesetzt. Man wartet jeweils bis das zugesetzte Salz gänzlich in Lösung gegangen ist. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt und bis zur Eichmarke aufgefüllt. Diese Lösung bleibt auch bei Raumtemperatur vollkommen klar, so daß man sie gut auf Vorrat herstellen kann.

Lösungseigenschaften

Die Dichte der Lösung beträgt bei 22°C = 1,203 g/cm³.

Der pH-Wert beträgt gemittelt: 5,9 (siehe unter 4.).

3. Empfehlung des Arbeitskreises zur Wahl eines S/V-Verhältnisses (Probenoberfläche zu Lösungsvolumen) bei Korrosionsexperimenten an radioaktiven HAW-Gläsern [viii]

3.1 S/V-Abschätzung, Migrationsfall

Die Menge der durch Migration einem Endlagerbohrloch zuzitenden Lauge hängt ab von

- der Migrationsgeschwindigkeit V_L
- der Menge der im Salz vorhandenen Flüssigkeitseinschlüsse.

Hierfür müssen plausible Annahmen getroffen werden.

Nach verschiedenen Theorien über den Mechanismus der Migration von Flüssigkeitseinschlüssen in Salz und nach den Ergebnissen von Labor- und in-situ-Versuchen ist die Migrationsgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur und direkt proportional dem Temperaturgradienten. Die am häufigsten gebrauchte Anpassung von Jenks [1] ermöglicht eine Abschätzung der Migrationsgeschwindigkeit:

$$V_L = G \cdot 10^{(0,00656T-0,6036)}$$

mit	V_L (cm/a):	Migrationsgeschwindigkeit
	G (°C/cm):	Temperaturgradient
	T (°C):	Temperatur

^{viii} Siehe Kommentar zu Kapitel 3 im Anhang der Stellungnahme

Hiernach ergeben sich bei einem T-Gradienten von 1°C/cm folgende Geschwindigkeiten der Flüssigkeitseinschlüsse:

T [°C]	50	100	150	200	250
V _L [cm/a]	0,53	1,13	2,40	5,11	10,87

Bradshaw und McClain [2] geben nach einem theoretischen Modell berechnete Migrationsraten an, die bei einem T-Gradienten von ebenfalls 1°C/cm zwischen 1,25 cm/a bei 100°C und 6 cm/a bei 250°C liegen. Auch in ihrem Modell ist die Geschwindigkeit dem T-Gradienten direkt proportional. In Laborversuchen an ziemlich reinen Steinsalzkrystallen gemessene Werte stimmen relativ gut mit den berechneten überein, wobei jedoch im Einzelfall Migrationsraten gemessen wurden, die doppelt so groß waren wie die berechneten.

Roedder [3] gibt bei einem Gradienten von 1,5°C/cm im Temperaturbereich zwischen 108°C und 260°C gemessene Werte von 1,2 cm/a bis 5,4 cm/a an.

Unter Berücksichtigung auch anderer experimenteller Ergebnisse scheint die Formel von Jenks die maximal möglichen Migrationsgeschwindigkeiten gut zu beschreiben. Sie wurde auch bei der Planung des Laugenmigrationsversuches auf der Asse benutzt [4].

Zur Abschätzung des um ein Endlagerbohrloch vorhandenen Temperaturgradienten unter realistischen Bedingungen eines Endlagers in Salzlagerstätten wurden die Temperaturberechnungen von Fischer und Illi [5] herangezogen. Danach ergeben sich in einem Feld mit 50 m Abstand der Einlagerungsbohrlöcher folgende Temperaturen (T):

I. Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente nach 3 Jahren und Beginn der Endlagerung 10 Jahre nach Entladung des Reaktors:

Zeit nach Einlagerung [Jahre]	0,2	2	20	40	64	114
T an der Bohrlochwand [°C]	157	190	229	246	250	242
T in 2 m Entfernung [°C]	71	104	167	205	225	234
T in 4 m Entfernung [°C]	52	82	151	194	219	231

II. Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente nach 3 Jahren und Beginn der Endlagerung 20 Jahre nach Entladung des Reaktors:

Zeit nach Einlagerung [Jahre]	0,2	2	20	40	74	118
T an der Bohrlochwand [°C]	119	142	174	192	197	193
T in 2 m Entfernung [°C]	61	84	134	164	183	187
T in 4 m Entfernung [°C]	49	70	122	155	179	185

Bei einer Temperatur von 200°C und einem Temperaturgradienten von 1°C/cm ergibt sich nach der Formel von Jenks eine Laugenmigrationsgeschwindigkeit von $V_L = 5,1 \text{ cm/a}$. Obwohl die Migrationsgeschwindigkeit mit zunehmender Entfernung vom Bohrloch wegen des abnehmenden Gradienten kleiner wird, soll sie für die hier vorzunehmende Abschätzung als konstant angenommen werden. Unter dieser Voraussetzung würden alle Flüssigkeitseinschlüsse aus bis zu 2 m Entfernung in 40 Jahren zum Bohrloch migrieren. Nach 40 Jahren sind die Temperaturgradienten bereits derart klein, daß nur noch unbedeutende Mengen nachfließen können.

Unterstellt man einen durchschnittlichen Laugengehalt von 0,5 Vol.-% in Salz, so ergibt sich daraus in 40 Jahren ein Zufluß von 76,3 l Flüssigkeit pro Meter Bohrloch. Bei 1,5 m² Oberfläche der Glaskokille entspricht dies einem Verhältnis

$$S/V = 1,5 \text{ m}^2 / 0,076 \text{ m}^3 \approx 20 \text{ m}^{-1} \text{ nach 40 Jahren}$$

Bei der Beurteilung dieses Wertes ist noch zu berücksichtigen, daß die angenommene Menge von Flüssigkeitseinschlüssen mit 0,5 Vol.-% sicherlich weit überhöht ist. Røedder [3] schätzt, daß die Menge von Flüssigkeitseinschlüssen in Salzdomen um 1 bis 2 Größenordnungen geringer ist als in den ursprünglichen Lagerstätten, wo sie bei ca. 1 bis 2 Vol.-% liegen soll. Für die Planung des Laugenmigrationsversuches auf der Asse wurde eine Anfangswasserkonzentration von 0,05 Gew.-% ($\approx 0,09 \text{ Vol.-%}$) in Form von Flüssigkeitseinschlüssen angenommen [4]. An 10 Kernen aus den Bohrungen Gorleben wurden Gesamtwassergehalte (Flüssigkeitseinschlüsse, eingedrungene Bohrspülung, bei über 200°C freigesetztes Kristallwasser aus Nebengemengemineralen) von 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% in einem Fall bis 0,3 Gew.-% ($\approx 0,5 \text{ Vol.-%}$) bestimmt [6].

Unter Würdigung aller sehr konservativ getroffener Annahmen dürfte die oben angegebene Laugenzuflußmenge von 76 l/m in 40 Jahren noch stark überschätzt sein.

3.2 S/V-Abschätzung, befülltes Bohrloch, Zuflußfall

Es wird unterstellt, daß die gesamte befüllte, aber noch nicht verschlossene Einlagerungsbohrung voll Salzlösung läuft. Bei einem Kokillendurchmesser von 43 cm und

einem Bohrl Lochdurchmesser von 50 cm ergibt sich ein freies Volumen für den Ring-spalt von $0,05 \text{ m}^3/\text{m}$ Abfallgebinde. Außerdem wird ein Leervolumen von 10 % in der Kokille angenommen, entsprechend $0,0145 \text{ m}^3/1,5 \text{ m}$, entsprechend $0,01 \text{ m}^3/\text{m}$ Abfall-gebinde. Auflösung von NaCl im Bohrl Loch durch Aufheizung der Lauge schafft ein zusätzliches Freivolumen.

1. Fall: Quinäre Lauge am Punkt Q: Die Lauge enthält bei 55°C $1,45 \text{ g NaCl}/100 \text{ g H}_2\text{O}$. Bei 200°C werden zusätzlich 60 g festes NaCl je $1000 \text{ g H}_2\text{O}$ aufgelöst. Dichte von NaCl $2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$. Daraus ergibt sich ein zusätzliches Volumen im Bohrl Loch von 2 l je Meter Abfallform. Das Gesamtvolumen je Meter Abfall-form ist im Bohrl Loch $0,06 \text{ m}^3$.
2. Fall: Für NaCl-Lauge ergibt sich dasselbe Freivolumen wie bei der quinären Lauge. Damit ist das S/V-Verhältnis bei einer geometrischen Oberfläche des Glases von rd. $1,5 \text{ m}^2$: $S/V = 20 \text{ m}^{-1}$.

3.3 Empfehlung für die Wahl des S/V-Verhältnisses bei Experimenten

3.3.1 Migrationsfall

S/V [m^{-1}]	Begründung
10	Vergleichbarkeit mit MCC-1-Test [12]
10^2 und 10^3	geringerer Wassergehalt und/oder geringere Zuflußrate (vgl. Berechnungen in 3.1)

3.3.1 Zuflußfall

S/V [m^{-1}]	Begründung
10	Vergleichbarkeit mit MCC-1-Test [12]
10^2 und 10^3	kleinerer Ringspalt und/oder größere Oberfläche durch Bruch (vgl. Berechnungen in 3.2)

Zwischenwerte können in 3.3.1 und 3.3.2 verwendet werden.

Kleinere Werte als 10 m^{-1} sind unrealistisch, größere experimentell schwierig zu hand-haben und werden nicht empfohlen.

4. pH-Messungen in Salzlösungen [ix]

Die für die Lösungen 1, 2 und 3 angegebenen pH-Werte wurden in den 1:10 verdünnten Lösungen mit einer Elektrode gemessen. Nach dem augenblicklichen Kenntnisstand über pH-Messungen in konzentrierten Lösungen ist es nicht statthaft, daraus den pH-Wert der unverdünnten Lösung zu errechnen.

^{ix} Siehe Kommentar zu Kapitel 3 im Anhang der Stellungnahme

5. Literaturhinweise

- [1] Jenks, G. H., 1979: Effects of Temperature, Temperature Gradients, Stress, and Irradiation on Migration of Brine Inclusions in a Salt Repository. ORNL-5526.
- [2] Bradshaw, R.L. and W.C. McClain, Ed., 1971: Project Salt Vault: A Demonstration of the Disposal of High-Activity Solidified Wastes in Underground Salt Mines. ORNL 4555.
- [3] Roedder, E., 1984: The Fluids in Salt. American Mineralogist, Vol. 69, 413-439.
- [4] Anonym, 1981: Versuchsprogramm für einen Laugenmigrationsversuch im Salzbergwerk Asse. ONWI-245, GSF-T 118.
- [5] Fischer, S. und Illi, H., 1981: Wärmeausbreitung in einem Endlagerfeld für hochradioaktive Abfälle - Teil 1 - PTB Sicherstellung und Endlagerung SE I; Interner Bericht. (*)
- [6] Jockwer, N., 1982: Untersuchungsmethoden und Ergebnisse der Wassergehaltsbestimmungen an Steinsalzkerne der Bohrungen Gorleben 1002 und 1003, Inst. f. Tieflagerung, Wiss. Abt., ABT 9/82.
- [7] D'Ans, J.: Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, Verlagsgesellschaft für Ackerbau mbH, Berlin 1933.
- [8] Conradt, R., Engelke, H. u. Kaiser, A.: Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, S. 487 ff., 1982.
- [9] D'Ans, J. und Lax, E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag 1949, S. 917.
- [10] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 1928, System-Nr. 21, S. 331.
- [11] D'Ans, J., 1965: Die Löslichkeitsisothermen der Calciumsulfate in Kochsalzlösungen, Kali- und Steinsalz, Bd. 4, Heft 9.
- [12] Materials Characterization Center, 1981, "MCC-1 Static Leach Test Method". In Nuclear Waste Materials Handbook -Waste Form Test Methods, DOE/TIC-11400, Department of Energy, Washington D.C.
- [13] Braitsch, O., 1962, Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. Springer-Verlag, Göttingen-Heidelberg, S. 232.

(*) unveröffentlicht

6. Mitglieder des Beratungsgremiums

An der Erarbeitung der Stellungnahme haben mitgewirkt:

- **Herr Dr. H. Albrecht**, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover
- **Herr Prof. Dr. H. Gies**, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF), Institut für Tieflagerung, Braunschweig
- **Herr Dr. St. Halaszovich**, Kernforschungsanlage Jülich (KFA)
- **Herr Dr. W. Heimerl**, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), PAMELA, Mol
- **Herr Dr. M. Kelm**, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
- **Herr Dr. W. Kunz**, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), Hannover
- **Herr Dr. B. Luckscheiter**, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK)
- **Herr Dr. W. Lutze**, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung (HMI), Berlin, Arbeitskreisvorsitzender
- **Herr Dr. W. Montserrat**, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), Hannover
- **Herr Dr. G. Tittel**, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig
- **Herr Dr. E. Warnecke**, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig

7. Anhang: Ergänzungen auf Grundlage des Wissensstandes zum Jahresende 2000

Kommentar zu Kapitel 2:

Die im Kapitel 2 genannten NaCl-gesättigte Lösungen, stehen allein im Kontakt mit dem Steinsalz des Einlagerungsbereiches (NaCl mit max. ca. 5 Gew.% Anhydrit, Ca-SO₄, im Liegenden des Hauptsalzes, z2HS). Demgegenüber kann die im Kapitel 2.3 spezifizierte Lösung (Ausheizen aus dem Wirtsgestein während des bestimmungsgemäßen Betriebes) nur bei Anwesenheit von Polyhalit entstehen. Die Polyhalitführung im Steinsalz der Staßfurt-Folge (Zechstein z2) ist dort auf die stratigraphisch jüngsten Einheiten begrenzt. Diese umfassen das jüngste Kristallbrockensalz (z2HS3), das Hangendsalz (z2HG) und die kieseritischen Übergangsschichten (z2UE). Diese Einheiten erreichen eine bankrechte Mächtigkeit von bis zu ca. 13 Metern. Sie werden wegen ihrer Nähe zum Kaliflöz Staßfurt (z2SF) niemals Wirtsgestein sein. Daher muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bezüglich des Korrosionsverhaltens von Glas die Lösung gemäß "2.3" den konservativen Grenzfall für das Einlagerungs-Wirtsgestein "Hauptsalz des z2" darstellt. Neuere Ergebnisse zur Zusammensetzung finden sich in der genannten Literatur:

Referenz:

Herbert, H.-J. (2000): Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalinärer Lösungen mineralischer Rohstoffe.- Geol. Jahrbuch, Reihe D, Heft SD1, 191 Seiten (zzgl. Anhang), Hannover.

Kommentar zu Kapitel 2.1:

Im Kapitel 2.1 werden die für die Temperatur $T = 25\text{ °C}$ rechnerisch bestimmten Löslichkeiten für MgSO₄ im Punkt Q und im Punkt R genannt. Mittlerweile liegen neuere Daten hierzu vor, die zum Teil allerdings auch wieder durch Extrapolation ermittelt worden sind (Mattenklott 1994, S. 69). Experimente zu Lösungsgleichgewichten oder daraus abgeleitete Extrapolationen sind häufig auf $T = 35\text{ °C}$ bezogen worden, da diese Temperatur der Situation in einem Bergwerk (z.B. an Tropfstellen) eher entspricht als $T = 25\text{ °C}$. Mattenklott (1994) gibt an: :

MgSO₄ im Punkt Q: 4,2 Mol pro 1000 Mol H₂O

MgSO₄ im Punkt R: 5,0 Mol pro 1000 Mol H₂O

Referenzen:

Mattenklott, M. (1994): Die Bromid- und Rubidiumverteilung in Carnallitgesteinen - Kriterien für die Genese mariner Evaporite.- Dissertation, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 214 Seiten.

Usdowski, E. & Dietrich, M. (1999): Atlas and Data of Solid-Solution Equilibria of Marine Evaporites.- Springer-Verlag, 316 Seiten.

Kommentar zu Kapitel 2.1.1:

Im Kapitel 2.1.1 sind für die Zusammensetzung der Lösung im Punkt Q bei $T = 55\text{ °C}$ nach Mattenklott (1994) andere Werte anzusetzen, als die nach D'Ans (1933) genannten:

NaCl:	4,4 Mol/1000 Mol H ₂ O	KCl:	8,7 Mol/1000 Mol H ₂ O
MgCl ₂ :	75,8 Mol/1000 Mol H ₂ O	MgSO ₄ :	3,6 Mol/1000 Mol H ₂ O

Gegenüber der Lösung nach d'Ans verringert sich die Konzentration des Hauptbestandteils MgCl₂ um knapp 2 %, was keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse erwarten läßt.

Kommentar zu Kapitel 2.2:

Calciumchloridhaltige Lösungen wurden in unterschiedlichen Konzentrationen sowohl in Kalibergwerken als auch im Erkundungsbergwerk Gorleben festgestellt.

Zur Bewertung des Auftretens und der Verbreitung dieser Lösungen ist davon auszugehen, daß eine CaCl₂-reiche Lösung nur dann entsteht, wenn eine MgCl₂-reiche Lösung im Kontakt mit Calciumcarbonat zur Bildung von Magnesit (MgCO₃) führt. Calciumcarbonat wird in nennenswerten Mengen nur im Hauptanhydrit (z3) und im benachbarten Leinekarbonat (z3) angetroffen. Die Mächtigkeiten der ebenfalls Karbonate führenden Anhydritmittel des Anhydritmittelsalzes (z3) und des Pegmatitanhydrits (z4) sind dagegen vernachlässigbar. Die calciumchloridhaltigen Lösungen sind gekennzeichnet durch einen schwankenden CaCl₂-Gehalt (bis zu ca. 30 g CaCl₂/l in Gorleben-Lösungen; bis zu ca. 200 g CaCl₂/l in Hope-Lösungen) und durch pH-Werte im sauren Bereich (Möglichkeit der Säurekorrosion).

Zur Genese dieser CaCl₂ reichen Lösungen kann auf die nachfolgende neuere Literatur verwiesen werden:

Referenzen:

Herrmann, A.G., Rühle, S. & Usdowski, E. (1997): Fluid Inclusions: Neu Erkenntnisse über den Stoffbestand NaCl-gesättigter Meerwasserlösungen im Zechstein 3.- Kali und Steinsalz 12 (4): 115 - 125, Essen.

Bäuerle, G. (2000): Geochemisch-mineralogische Untersuchungen zur Genese, Lösungs- und Gasführung der Gorleben-Bank (Zechstein 3) des Salzstocks Gorleben.- Dissertation TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, 237 Seiten.

Kommentar zu Kapitel 3:

Die von Jenks (1991) angegebene Formel zur Abschätzung der Migrationsgeschwindigkeit von Lösungseinschlüssen im Temperaturgradienten in Behälternähe hat rein empirischen Charakter. Die Formel kann daher nicht ohne Prüfung auf die Verhältnisse in einer anderen Wirtsgesteinsformation übertragen werden. Die Migrationsgeschwindigkeit eines einzelnen Einschlusses sollte wegen des Löslichkeitsgradienten in einem Lösungseinschluß abhängig sein von seiner Größe. Der Anteil eingeschlossenen Gases bestimmt die Wanderungsgeschwindigkeit und die Wanderungsrichtung. Eine Rolle sollte die chemische Zusammensetzung des durchwanderten Steinsalzes spielen. Die Korngröße ist von Bedeutung, da auf Korngrenzen die Beweglichkeit von Einschlüssen erhöht sein wird. Je höher der Anteil von Lösungseinschlüssen ist, desto wahrscheinlicher können Lösungseinschlüsse aufeinander treffen und zusammenwachsen.

Der für das Steinsalz der Staßfurtfolge (Zechstein z2) unrealistisch hohe Wert für den natürlichen Lösungsgehalt (statt der angenommenen 0,5 Vol.% ist gemäß mehrfach veröffentlichter Befunde bei GSF / GRS ein Wert von 0,02 Vol.% zutreffender) wird in der Stellungnahme kommentiert und relativiert.

Kommentar zu Kapitel 4:

Die Messung des pH in hochkonzentrierten Salzlösungen kann mit einer kombinierten Glaselektrode (Ross) durchgeführt werden. Die Verfälschung der Messwerte durch das in hochkonzentrierter Salzlösung beträchtliche Diffusionspotential kann gemäß der Gleichung $\text{pH}_{\text{kor}} = \text{pH}_{\text{mess}} + \Delta\text{pH}$ korrigiert werden. Hierbei wird der ΔpH Wert unter Verwendung einer pH-Konvention (Pitzer) sowie durch Messung der thermodynamischen Aktivität a_{HCl} mit einer Kombination aus einer H^+ und einer Cl^- Elektrode (kein Diffusionspotential) für die jeweilige Salzlauge bestimmt.

Referenzen

B. Grambow, R.Müller, Mater. Res. Soc. Symp.Proc. 176 (1990) 229

Butler, J. N. (1998): Ionic Equilibrium, Solubility and pH Calculations.- A Wiley Intersciences Publication.

Stellungnahme Nr. 4

Abstand zwischen Zentraltemperatur eines HAW-Glasproduktes und der Transformationstemperatur T_g

Arbeitskreis "HAW-Produkte" des BMFT

Oktober 1990

INHALT

1. Einleitung
 2. Entmischung (flüssig-flüssig) und Kristallisation
 3. Thermodiffusion
 4. Strahleninduzierte Diffusion von Alkalien
 5. Diffusion bzw. Akkumulation von He aus dem α -Zerfall
 6. Schlußfolgerungen
 7. Literaturliste
 8. Mitglieder des Beratungsgremiums
- Anhang 1: Erläuterungen zur Glas-Transformationstemperatur
Anhang 2: Weiterführende Literatur

1. Einleitung

Bei der Zwischenlagerung von HAW-Glasprodukten stellen sich abhängig von der Kühlzeit und der Lagergeometrie durch die Nachzerfallswärme der Radionuklide (Spaltprodukte, Aktinoide) insbesondere im Zentralbereich der Gebinde erhöhte Temperaturen ein, die Einfluß auf Eigenschaften und Qualität der verwendeten Borosilicatgläser haben können.

Für die anschließende Einlagerung der Gebinde in einem Endlager in tiefen geologischen Schichten ist aus Gründen der Sicherheit in der Betriebs- und Nachbetriebsphase zu gewährleisten, daß die Produkteigenschaften bestimmte Qualitätsstandards einhalten, d. h., es ist sicherzustellen, daß während der Zwischenlagerzeit diese Standards erhalten bleiben. Die Ursache für Eigenschaftsänderungen können Temperatureffekte sein.

Eine wesentliche diesbezügliche physikalische Kenngröße eines Glases ist die Transformationstemperatur T_g , die für infragekommene Glasrezepturen bei ca. 773 - 823 K liegt (Definition: s. Anhang). Für die sichere Einlagerung eines Glasproduktes ist eine Aussage zu treffen, ob die sich einstellenden Temperaturen von zwischengelagerten Gebinden gegenüber T_g einen Abstand nach unten wahren müssen (s. auch RSK-Bericht "Sicherheitstechnische Fragestellungen zum Entsorgungszentrum" TP 6 Nr. 11 vom 15.02.1978). Nachfolgend wird vom Arbeitskreis HAW-Produkte dazu Stellung genommen.

Als Basis für eine Stellungnahme sind zunächst diejenigen Eigenschaften zu definieren, deren Veränderungen durch temperaturabhängige Vorgänge zu sicherheitstechnisch relevanten Effekten der Glasmatrix führen.

Dazu zählen:

- Entmischung (flüssig-flüssig)
- Kristallisation
- Thermodiffusion
- Strahlungsinduzierte Diffusion von Alkalien
- Diffusion bzw. Akkumulation von Helium aus dem α -Zerfall.

In einem zweiten Schritt sind die zeitlichen Änderungen der zu betrachtenden Eigenschaften zu quantifizieren und die Eigenschaftsänderungen hinsichtlich der Produktqualität zu bewerten. Hieraus ist abschließend eine Empfehlung bzgl. der einzuhaltenen Temperaturen der Gebinde in Relation zu T_g abzuleiten.

Der Arbeitskreis hat zur Beantwortung von offenen Fragen auf einen veröffentlichten Konferenzbeitrag von Malow zurückgegriffen [1]. In dieser Arbeit werden die Fragen

ausführlich und insbesondere im Hinblick auf spaltproduktthaltige Borosilicatgläser behandelt.

2. Entmischung (flüssig-flüssig) und Kristallisation

Unterhalb der Liquidustemperatur befinden sich Gläser in einem metastabilen Zustand. Daher tendieren sie zur Kristallisation. In einigen Fällen ist der erste Schritt eine flüssig-flüssig Phasentrennung. Das Erhitzen eines Glases auf Temperaturen im Transformationsbereich führt zur Keimbildung, während nennenswerte Kristallisation im allgemeinen erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Die Temperatur der maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit liegt gewöhnlich 50 K über der Transformationstemperatur, die Temperaturen der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeiten liegen etwa 100 K unter der Liquidustemperatur. Eine scharfe Trennung dieser beiden Prozesse ist nicht möglich, da auch schon bei Keimbildung Kristallisation einsetzen kann.

Die in den letzten Jahrzehnten durchgeführten Untersuchungen einer großen Anzahl von Gläsern (optische, technische und Laborgläser) führten zu dem Ergebnis, daß die meisten Gläser tröpfchenförmig entmischt waren. Zur Zeit kann festgestellt werden, daß die Gläser die Ausnahme sind, in denen Phasentrennung aufgrund der angestellten Untersuchungen auszuschließen ist. Metastabile Entmischung, d. h., Entmischung unterhalb der Liquidustemperatur ist in radioaktiven Abfallgläsern wenig untersucht worden. Sie kann auch nahe bei T_g eintreten, wenn die Zusammensetzung des Glases in einer Mischungslücke liegt. Ein Glas-in-Glas entmischt Borosilicatglas besteht im allgemeinen aus einer chemisch resistenteren, SiO_2 -reichen und einer weniger resistenten B_2O_3 -reichen Phase. Bei Vorliegen eines Durchdringungsgefüges (d. s. miteinander verbundene Bezirke einer Phase im Gegensatz zur tröpfchenförmigen Entmischung) ist eine selektive Auslaugung des Glases möglich.

Die Glasproduktzusammensetzung bestimmt die Transportprozesse, die homogene oder heterogene Keimbildung und damit die Kinetik der Kristallisation. In HAW-Glasprodukten sind genügend heterogene Keime (z. B. Edelmetalle und ihre Verbindungen) für den Beginn der Kristallisation vorhanden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur ab. Sie erreicht ein Maximum und nimmt bei Annäherung an die Liquidustemperatur stark ab. Bei Temperaturen deutlich unterhalb von T_g ist die Kristallisationsgeschwindigkeit unmessbar klein. Für einige derartige Gläser konnten Kristallisationsgeschwindigkeiten bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, daß die Kristallisation von spaltproduktthaltigen Gläsern stark vom Diffusionskoeffizienten desjenigen Ions abhängt, welches die Kristallwachstumsrate bestimmt.

In Abhängigkeit von der Beweglichkeit des Ions, welches die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt, können sich im Transformationsbereich innerhalb von Minu-

ten bis Tagen kristalline Phasen bilden, wenn die Diffusion der beweglichsten Ionen Li und/oder Na geschwindigkeitsbestimmend ist, was allerdings in den meisten spaltproduktthaltigen Abfallgläsern nicht beobachtet wird.

3. Thermodiffusion

Wenn über längere Zeiträume Temperaturgradienten zwischen dem Inneren und der Randzone eines Glasblocks auftreten, muß auch Thermodiffusion (Soret Effekt) betrachtet werden. Die meisten der bisherigen Experimente wurden nicht mit HAW-Gläsern, sondern mit einfachen binären und ternären Alkali- oder Mischalkalisilicatgläsern ausgeführt. Es wurde mit möglichst großen Temperaturgradienten, wie 550 K/cm [2], 200 K/cm [3] und sogar 390 K/mm (!) [4], gearbeitet. Die Temperaturen am heißeren Ende der Proben reichten bis zu 1285 K [2]. An HAW-Gläsern sind nur einige Langzeitexperimente über mehrere Jahre bei einem Temperaturgradienten von 21 K/cm zwischen 410 und 725 K bekannt geworden (Zusammenarbeit zwischen dem Institut für Nukleare Entsorgungstechnik des Kernforschungszentrums Karlsruhe und dem Europäischen Institut für Transurane Karlsruhe).

Die Ergebnisse sind nicht eindeutig. In den Mischalkalisilicatgläsern wanderten jeweils die schwereren Alkaliionen, z.B. Cs, zum kälteren Probenende. In den binären und ternären Alkalisilicatgläsern wanderten Li, Na und K zum heißeren Probenende, ebenfalls Li und Na in den HAW-Gläsern. Ternäre Gläser des Typs $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Me = Alkaliion) mit Al_2O_3 -Anteilen von 10 und 20 Gew.-% zeigten dagegen für die Alkalien keine Konzentrationsverschiebung.

Realistische Temperaturgradienten in hochaktiven Gläsern betragen allerdings nur 7 - 8 K/cm [5] (Wärmeleistung 20 Watt/Liter im Glas) in einer Kokille mit einem Durchmesser von 43 cm und sind damit viel kleiner als die bei den genannten Experimenten vorherrschenden. Daraus folgt, daß die Thermodiffusion von aktiven wärmeerzeugenden Spezies keine Rolle bei Entmischungsvorgängen spielt.

4. Strahleninduzierte Diffusion von Alkalien

Ein Einfluß von Strahlenschäden in inaktiven Borosilicatgläsern auf die Diffusion von Alkali-Ionen an bestrahlten Proben konnte nachgewiesen werden (668 K bis 940 K) [6]. In Abhängigkeit von der Art des Strahlenschadens wurde sowohl eine beschleunigte als auch eine verzögerte Diffusion gefunden. Oberhalb von T_g sind keine Strahlungseffekte zu erwarten, da Strahlenschäden ausheilen.

5. Diffusion bzw. Akkumulation von He aus dem α -Zerfall

Die Änderung der He-Diffusionskoeffizienten mit steigender Strahlendosis ergibt Geraden im Arrhenius-Diagramm mit zunehmend negativen Steigungen (bei Temperaturen $< T_g$). Die Aktivierungsenergien sind beträchtlich größer als die für die He-Diffusion in nicht bestrahlten Gläsern. Eine Abschätzung ergibt, daß die größte Menge des aus dem α -Zerfall gebildeten He über lange Zeiten ($\approx 10^5$ Jahre) im Glas verbleibt. Dies ergibt sich daraus, daß das meiste Helium erst gebildet wird, nachdem sich der Glasblock auf Umgebungstemperatur abgekühlt hat.

6. Schlußfolgerungen

6.1 Entmischung, Keimbildung und Kristallisation

Zunächst homogene HAW-Gläser können entmischen, wenn die Temperatur den Transformationspunkt des Glases erreicht oder leicht überschreitet und die Glaszusammensetzung in einer Mischungslücke liegt.

Ob diese metastabile Entmischung einen nachteiligen Einfluß auf die chemische Beständigkeit des Glases hat, hängt von der chemischen Zusammensetzung der Phasen und vom Gefüge des Glases ab (boratreiche Tröpfchen oder sich durchdringende boratreiche und silicatreiche Phasen).

Zum Thema Entmischung in HAW-Gläsern sind wegen der Kompliziertheit der Untersuchungen nur sehr wenige Messungen durchgeführt worden. Es erscheint notwendig, dieses Thema experimentell zu behandeln, auch wenn zu erwarten ist, daß die durch Entmischung und Keimbildung erzeugten Effekte, wenn sie auftreten, kaum sicherheitsrelevant sein werden.

Der Einfluß der Kristallisation auf die chemische Beständigkeit kann durch die Wahl der Glaszusammensetzung vernachlässigbar klein gehalten werden. Deshalb kann angenommen werden, daß auch entsprechende Effekte durch Erwärmung des Glases auf T_g vernachlässigbar klein sind. Zur Absicherung wird empfohlen, in Zusammenhang mit den anstehenden Versuchen zur Entmischung und Keimbildung auch die nicht auszuschließende nachfolgende Kristallisation zu untersuchen.

6.2 Thermodiffusion

Die Beurteilung der Langzeiteffekte durch Thermodiffusion auf die Glaseigenschaften ist schwierig, da die erforderlichen experimentellen Daten relevanter Systeme fehlen. Man kann aber aufgrund der bisher erfolgten Messungen davon ausgehen, daß Langzeiteffekte vernachlässigbar klein bleiben werden.

6.3 Strahlungsinduzierte Diffusion

Da Strahlenschäden oberhalb von T_g verschwinden, wirkt sich eine Aufheizung des Glases positiv im Sinne eines Ausheilens von Defekten aus.

6.4 Helium

Durch Erhöhung der Glastemperatur auf T_g wird die Freisetzung von He aus dem Glas beschleunigt. Auswirkung auf die Eigenschaften des Glases sind nicht bekannt, aber auch nicht zu erwarten.

6.5 Empfehlung

Aufgrund der diskutierten Sachverhalte ist auf der Basis des heutigen Kenntnisstandes der Schluß zu ziehen, daß gravierende sicherheitsrelevante Eigenschaftsänderungen von HAW-Glasprodukten beim Erwärmen bis zur Transformationstemperatur T_g nicht zu erwarten sind.

Der AK hat daher keine Bedenken, wenn die Zentraltemperatur eines HAW-Gebindes während der Zwischenlagerung T_g erreicht. Es wird jedoch empfohlen, den Zeitraum so kurz wie möglich zu halten.

Der AK empfiehlt weiterhin - zur Absicherung des Kenntnisstandes - Untersuchungen zur Thermodiffusion und Kristallisation durchzuführen.

7. Literaturliste

- [1] G. Malow, "Thermal and Radiation Effects in the Range of the Glass Transition Temperature T_g ", Mat. Res. Soc. Proc., ed. W. Lutze und R.C. Ewing, Vol. XII (1989), S. 153-162.
- [2] R. Moser, "Thermodiffusion in Glasschmelzen" Dissertation 1983, Universität Erlangen-Nürnberg.
- [3] L. Kahl, "Untersuchung der Diffusion von Spaltprodukt-Ionen in Silikatgläsern" Dissertation 1974, Technische Universität Berlin.
- [4] H. Reuther, J. Wiegmann, W. Hinz, "Thermotransport in Silikatgläsern, Teil 1 Alkalisilikatgläser", Glastechnische Berichte 56, Heft 1 (1983), S. 19-35.
- [5] L. Kahl, W. Storch, "Untersuchung der Temperaturverteilung in zwei Stahlkokillen mit hochradioaktivem Glasprodukt bei der Abkühlung und im Gleichgewicht" Jahrestagung Kerntechnik 1989, Düsseldorf, Konferenzbericht S. 357-360.
- [6] Hj. Matzke, E. Toscano, G. Linker, "Alkali Diffusion and Radiation Effects in the Waste Glass VG98/12", Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B3 (1988), S. 508-511.

8. Mitglieder des Beratungsgremiums

An der Erarbeitung der Stellungnahme haben mitgewirkt:

- **Herr Dr. H. Albrecht**, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover
- **Herr Dr. A. K. Dé**, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK), Glaslabor der PAMELA, Mol
- **Herr Prof. Dr. H. Gies**, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF), Institut für Tieflagerung, Braunschweig
- **Herr Dr. St. Halaszovich**, Kernforschungsanlage Jülich (KFA)
- **Herr Dr. L. Kahl**, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
- **Herr Dr. M. Kelm**, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
- **Herr Dr. W. Kunz**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Hannover
- **Herr Dr. W. Lutze**, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Arbeitskreisvorsitzender
- **Herr Dr. W. Montserrat**, Deutsche Gesellschaft für Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (DWK), Hannover
- **Herr Dr. G. Tittel**, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Braunschweig

Anhang 1: Erläuterungen zur Glas-Transformationstemperatur

Anders als kristalline Substanzen besitzen Gläser keinen definierten Schmelzpunkt. Bei hinreichend schnellem Abkühlen der Schmelze unter ihren "Schmelzpunkt" wird ein glasiger Zustand erreicht. Die Beziehungen zwischen Kristall, Schmelze und Glas können stellvertretend für andere Eigenschaften mit Hilfe eines Volumen-Temperatur-Diagramms in Abb. 1 erklärt werden. Beim Abkühlen der Schmelze nimmt ihr Volumen stetig ab. Wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit genügend klein ist und Keime vorhanden sind, wird Kristallisation bei oder etwas unterhalb der Liquidustemperatur T_m einsetzen. Gewöhnlich nimmt dann bei konstanter Temperatur T_m die Dichte zu und das Volumen von A nach B ab. Nach beendeter Kristallisation kontrahiert sich das Glas mit fallender Temperatur entlang der Linie BD. Die resultierenden Kristalle sind die thermodynamisch stabile Phase.

Wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit groß ist, bleibt die Kristallisation bei T_m aus und das Volumen der unterkühlten Schmelze nimmt entlang AC ab (Abb. 1). Bei einer bestimmten Temperatur T_g tritt in der Volumen-Temperatur-Kurve eine signifikante Abnahme ihres Anstiegs ein, danach verläuft sie fast parallel zur Kontraktionskurve BD der kristallinen Form. T_g wird Transformationstemperatur genannt. T_g ändert sich mit der Abkühlungsrate der Schmelze. Daher ist es besser, von einem Transformationsbereich oder Einfrierbereich eines Glases zu sprechen. Er liegt für HAW-Gläser üblicherweise im Temperaturbereich von 773 K.

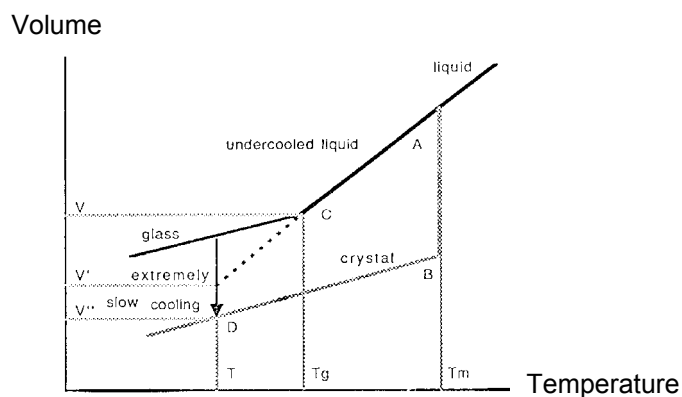


Abb. 1: Schematische Darstellung der Volumen-Temperatur-Beziehung beim Übergang flüssig-fest (Kristall oder Glas), nach Malow [1]

Wenn die Temperatur des Glases bei T etwas unterhalb von T_g konstant gehalten wird (Abb. 1), nimmt das Volumen ständig ab und erreicht schließlich v' auf der gestrichelten Linie. Die Geschwindigkeit, mit der das Volumen dann weiter abnimmt, wird nach Erreichen von v' kleiner, d. h. die Struktur des Glases erreicht hier eine "Gleichge-

wichtskonfiguration", die charakteristisch ist für die unterkühlte Schmelze bei der Temperatur T . Wenn hochradioaktive Glaszylinder durch Selbsterhitzung Temperaturen um T_g erreichen, muß mit der Kristallisation des Glases gerechnet werden. Das Volumen könnte dabei auch V'' bei T in Abb. 1 erreichen.

Anders als nach dem Schmelzprozeß des Glases, bei dem Kristallisation durch genügend rasches Abkühlen vermieden werden kann, fördert die langsame Abkühlung die Glas-in-Glas Phasentrennung und, wenn die Glaszusammensetzung es zuläßt, schließlich die Kristallisation.

Anhang 2: Weiterführende Literatur

- [1] E. Deeg, A. Dietzel, *Glastechn. Ber.* 28, 221-232 (1955).
- [2] P. H. Doremus, *Glass Science* (John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1973), p.81.
- [3] W. Vogel, *Glaschemie*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979, p. 110.
- [4] G. Malow, E. Schiewer, HMI-B 217 (1977).
- [5] E. Schiewer, *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, 7, 121-138 (1986).
- [6] M. Tomozawa, G. M. Singer, Y. Oka, J. T. Warden in: *Ceramics in Nuclear Waste Management*, edited by T. D. Chikalla and J. E. Mendel (Proc. Intern. Symp., Cincinnati, Ohio, 1979). Conf-790420, pp. 193-197.
- [7] L. A. Chick, G. F. Piepel, G. B. Mellinger, R.P. May, W. J. Gray, C. Q. Buckwalter, PNL-3188, 1981.
- [8] T. Takamori, M. Tomozawa, *J. Am. Cer. Soc.*, 61, 509-512, (1978).
- [9] Y. Xie, R. Brückner, *Glastech. Ber.*, 57, 255-263,(1984).
- [10] Hj. Matzke, L. Kahl, J. Saidl, J. L. Routbort in: *Nuclear Waste Management*, edited by G. G. Wicks and W. A. Ross (Proc. Second Intern. Symp. on Ceramics in Nucl. Waste Management, Chicago, 1983), The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984, pp. 697-709.
- [11] G. Malow in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, edited by T. D. Chikalla, and J. E. Mendel (Proc. Intern. Symp., Cincinnati, Ohio, 1979), Conf-790420, pp. 203-209.
- [12] D. F. Bickford, C. M. Jantzen, *J. Non-Cryst. Solids*, 87, pp. 299-307, (1986).
- [13] H. R. Rawson, *Properties and Applications of Glass*, *Glass Science and Technology* 3, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, p. 4, 1980.
- [14] R. P. Turcotte, J. W. Wald, PNL-2247, (1978).
- [15] L. Kahl, E. Schiewer, *Reaktortagung Berlin 1974*, ZAED, 301.
- [16] P. Rüetschi, *Z. Phys. Chem.*, 14, 277-291, (1958).
- [17] P. Winchell, *High Temp. Sci.*, 1, 200-215, (1969).
- [18] W. Heimerl et al. in: *Management of Radioactive Waste Fuel Reprocessing* (Proc. IAEA/NEA Symp. Paris, 1972), OECD/NEA, Paris 1973.

- [19] G. H. Frischat, Ionic Diffusion in Glasses, Diffusion and Defect Monograph Series No.3/4, (Trans Tech Publications 1975).
- [20] L. Kahl, Dissertation, TU Berlin , 1974.
- [21] Hj. Matzke, L. Kahl, C. Walker, personal communication.
- [22] Hj. Matzke, E. Toscano, G. Linker, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B32, 508-511, (1988).
- [23] G. Malow, H. Andresen in Scient. Basis for Nucl. Waste Management, Vol. 1, edited by G. J. McCarthy (Plenum Press, New York, 1979) pp. 109-115.

Stellungnahme Nr. 5

BNFL Vitrified Residues Specification: Bewertung der endlagerrelevanten Eigenschaften

Arbeitskreis "HAW-Produkte" des BMFT

Januar 1992

INHALT

1. Einleitung und Zielsetzung
2. Ergebnisse (einschließlich Vergleichstabellen)
3. Mitglieder des Beratungsgremiums

1. Einleitung und Zielsetzung

Dem Arbeitskreis wurde im Jahre 1990 auf Anfrage des Vertreters von GNS (Gesellschaft für Nuklear-Service mbH) das Dokument "Vitrified Residue Specification", March 1990, BNFL (British Nuclear Fuels plc) zur Beratung und Stellungnahme bezüglich der endlagerrelevanten Eigenschaften des verglasten Abfalls vorgelegt.

Ziel der Stellungnahme ist es, technische Detailinformationen über einzelne Glasprodukteigenschaften zu geben, die bei der Beurteilung der Rücknehmbarkeit der in England verglasten, deutschen, hochaktiven Abfälle hilfreich sein können.

Die Beratungen fanden in zwei Sitzungen am 13. Dezember 1991 und am 20. Januar 1992 auf Grundlage der Arbeitskreis-Stellungnahme Nr. 1 "F&E-Bedarf zur Charakterisierung von HAW-Gläsern" vom März 1985 statt. Die Stellungnahme berücksichtigt die "Liste der endlagerrelevanten Produkteigenschaften (inkl. Behältnis)" der PTB vom 10.09.1979.

Der Arbeitskreis hat eine Bestandsaufnahme der vorhandenen Daten vorgenommen und anhand dieser die endlagerrelevanten Eigenschaften beurteilt. Das Ergebnis der Datensammlung ist in den Tabellen 1 und 2a - d zusammengefaßt. Soweit die Daten in diesen Tabellen nicht selbstverständlich sind, werden sie durch Anmerkungen und Ergänzungen erläutert. Tabelle 1 enthält die wesentlichen Eigenschaften des BNFL-Abfallgebundes. Typische Werte sind den garantierten gegenübergestellt. Die Tabelle 2a - d enthalten Gegenüberstellungen von BNFL- und COGEMA-Daten.

2. Ergebnisse

Nach der Diskussion sämtlicher Daten an sich und im Vergleich mit den Angaben für das COGEMA-Gebinde stellt der Arbeitskreis im einzelnen fest:

2.1 Aktivität

Das Aktivitätsinventar - und damit das Gefährdungspotential - von BNFL- und COGEMA-Glas ist nahezu gleich. Somit sind aus Endlagersicht praktisch identische Anforderungen an die Produkte zu stellen.

Zur Durchführung einer Sicherheitsanalyse für das geplante Endlager Gorleben benötigt BfS zukünftig detailliertere Nuklidaten als derzeit in der Spezifikation angegeben.

2.2 Homogenität, Feedklärschlamm

Den BNFL-Gläsern wird kein Feedklärschlamm zugegeben; dieser wird zementiert. Dies erleichtert die Führung des Verglasungsprozesses und läßt erwarten, daß die prozeßbedingten Qualitätsparameter (Homogenität, Edelmetallsegregation) nicht unter

dem COGEMA-Standard liegen. Der Edelmetallgehalt in Tabelle 2b ist ein unrealistisch hoher Wert, da rechnerisch der FKS-Anteil nicht abgezogen wurde.

2.3 Auslaugverhalten

Die in den Spezifikationen angegebenen Werte sind für die Endlagerung im Salz nicht relevant. Die angegebenen Auslaugraten wurden im wesentlichen durch Soxhlet-Versuche mit pulverisierten Gläsern in reinem Wasser bestimmt. Sie geben die Anfangsauslaugraten der Gläser in reinem Wasser wieder, sind für die im geplanten deutschen Endlager zu erwartenden Laugen nicht repräsentativ und berücksichtigen auch keine Langzeiteffekte. Daher wurde für das COGEMA-Glasprodukt ein spezielles Untersuchungsprogramm durchgeführt, das nunmehr mit zwei BNFL-Glasmischungen (Extremwerte der möglichen "Blends") weitergeführt wird. Die Ergebnisse der Langzeituntersuchungen können nicht vor 1994 vorliegen. Es wird jedoch aufgrund der Kenntnisse über das Auslaugverhalten im Salz mit keinen wesentlichen Unterschieden in den Ergebnissen gerechnet.

2.4 Kristallisation und Lagertemperatur

BNFL hat über die Grenztemperatur, bei der Kristallisation einsetzt, keine Daten vorliegen. Aufgrund der Glaszusammensetzung, insbesondere des Li-Gehaltes, ist jedoch davon auszugehen, daß der Wert nicht nennenswert unter den COGEMA-Angaben (610 °C) liegt. Einige grundlegende Experimente wären wichtig.

2.5 Oberflächenvergrößerungsfaktor

Es ist darauf hinzuweisen, daß die in den Spezifikationen genannten Zahlen streng nur für inaktive, nicht selbsterhitzende Gläser gelten.

2.6 Glasverdampfungsrate

Die spezifizierten Daten stellen lediglich einen integralen Wert dar, sind also nicht elementspezifisch. Der Betrag liegt jedoch in einer so geringen Größenordnung, daß selbst bezogen auf ein kritisches Element keine Beeinträchtigung ausginge.

2.7 Gelbe Phase

BNFL geht von einer vollständigen Aufnahme des Mo in einer homogenen Glasphase aus, hat für Sicherheitsanalysen jedoch Phasenausscheidungen von maximal 0,1 Vol.-% unterstellt. Von BNFL zur Verfügung gestellte Glasproben weisen bis zu 75 % LWR-Abfall-Anteil auf. Selbst die für einen LWR-Anteil von 75 % repräsentative Glasprobe, die einen Mo-Gehalt von 3 % aufweist, zeigt keine signifikanten Mengen an Gelber Phase. Diese Probe ist in Bezug auf den Mo-Gehalt konservativ, da der FKS enthaltene Anteil an Mo nicht abgezogen wurde, so daß damit auch ungünstige Betriebszustände abgedeckt sind.

Tabelle 1: Wesentliche Eigenschaften des BNFL Abfallgebundes - Typische Werte für die Glaszusammensetzung entsprechend Fließbild (Blend-1-Kokillen) und Garantierte Werte für jede rückzunehmende Glaskokille.

Gebindeeigenschaft	Typische Werte (Blend 1)	Garantierte Werte
Kokillenvolumen	150 l (netto), 180 l (brutto) ^{*1}	keine Angabe
Kokillendurchmesser	430 mm	430 ± 2 mm (kalt)
Kokillenwerkstoff	Edelstahl (1.4833 ^{*2})	Edelstahl (1.4833 ^{*2})
Glasmenge pro Gebinde	400 kg	keine Angaben
Gesamtgewicht	485 kg	≤ 550 kg
Abfalloxidbeladung	23,3 Gew.-%	≤ 31,0 Gew.-%
Spaltprodukt- + Aktinidenoxide	14,9 Gew.-%	≤ 19,0 Gew.-%
Uran-Gesamtmasse	422 g	≤ 2000 g
Pu-Gesamtmasse	36 g	≤ 200 g
Cm-Gesamtmasse	13 g	≤ 100 g
α-Aktivität	1,1 E+14 Bq	≤ 3,5 E+14 Bq
β/γ-Aktivität	3,1 E+16 Bq	≤ 4,5 E+16 Bq
⁹⁰ Sr-Aktivität	(3,9 E+15 Bq, berechnet) ^{*3}	≤ 5,5 E+15 Bq
¹³⁷ Cs-Aktivität	(4,8 E+15 Bq, berechnet) ^{*3}	≤ 8,0 E+15 Bq
Wärmeleistung ^{*4}	2,74 kW ^{*5} / 2,2 kW ^{*6}	≤ 2,5 kW ^{*7} (Ø 2,0 kW ^{*8})
n-Oberflächendosisleistung	3,1 E-03 Gy/h	≤ 1,5 E-02 Gy/h
β/γ-Oberflächendosisleistung	1,9 E+03 Gy/h	≤ 4,5 E+03 Gy/h
α-Oberflächenkontamination	-	≤ 0,4 Bq/cm ²
β/γ-Oberflächenkontamination	-	≤ 4,0 Bq/cm ²

*1 Nominalwerte

*2 BNFL fertigt die Kokille aus "stainless steel 309S24", der im British Standard (BS) 1449 spezifiziert ist, oder aus einem entsprechenden Edelstahl; z. B. nach "Stahlschlüssel": Werkstoff Nr. 1.4833

*3 BNFL gibt nur die Gesamt-Sr- und Gesamt-Cs-Aktivität an; die hier angegebene ⁹⁰Sr- und ¹³⁷Cs-Aktivität wurde von GNS über KORIGEN-Werte umgerechnet

*4 im Zwischenlager stellt BNFL durch eine ausreichend dimensionierte Naturzugkühlung eine Zentraltemperatur < 440°C sicher

*5 zum Zeitpunkt der Verglasung

*6 zum frühest vertraglich festgelegten Zeitpunkt des Transportes

*7 für jede einzelne Kokille zum Zeitpunkt des Transportes

*8 im Mittel für die in einem Transportbehälter geladenen Kokillen zum Zeitpunkt des Transportes

Tabelle 2a: Vergleich der Glasprodukte von BNFL und COGEMA
Allgemeine Daten, physikalische Kenngrößen

Spezifikation	BNFL (3/90)			COGEMA (7/86)
Glasprodukte	MAGNOX 100 %	Blend 1	DWR 100 %	SON68 (R7/T7)
Rohabfälle	HAWC + Mg + Al	HAWC (+Mg +Al)	HAWC	HAWC+FKS+LMW ^{*1}
Verglas. Verfahren	AVH ^{*2}	AVH ^{*2}	AVH ^{*2}	AVH ^{*2}
BE-Typ (Rechengrundlage)	MAGNOX ^{*3}	66,6 % MAGNOX 33,3 % Oxid-BE ^{*4}	DWR ^{*5}	DWR ^{*6}
Kokillenvolumen	150 l (netto) / 180 l (brutto) ^{*7}			150l (n)/180l (b) ^{*7}
Kokillendurchm.	430 mm			430 mm
Kokillenwerkstoff	Edelstahl (z. B. BS 309S24)			1.4833
Glasmenge/Geb.	400 kg ^{*8}			410 kg ^{*8}
Gesamtgewicht	485 kg)			492 kg
Stapelbarkeit	10 ^{*9}			9-fach ^{*9}
α-Oberfl. Kontam.	≤ 0,4 Bq/cm ²			≤ 3,7 Bq/cm ² ·α/β-Akt.
β-Oberfl. Kontam.	≤ 4,0 Bq/cm ²			≤ 3,7 Bq/cm ²
Glasdichte (20°C)	2,66 g/cm ³	2,70 g/cm ³	2,70 g/cm ³ ^{*8}	2,75 g/cm ³ ^{*8}
Transform. Bereich	505 - 535 °C	505 - 535 °C	505 - 535 °C	506 - 522 °C
Viskosität (1150°C)	56 dPa·s	ähnl. MAGNOX	ähnl. MAGNOX	50 dPa·s
Ausdehn.-Koeff. ^{*10}	7,5 E-06 K ⁻¹	7,5 E-06 K ⁻¹	7,5 E-06 K ⁻¹	8,3 E-06 K ⁻¹
Oberfl. Vergröß.	10 - 20 fach	10 - 20 fach	10 - 20 fach	9 fach
Verdampfungsrate [*]	8 E-16 g/(cm ² ·d)	8 E-16 g/(cm ² ·d)	8 E-16 g/(cm ² ·d)	wie BNFL
E-Modul ^{*10}	9E+10 N/mm ²	9E+10 N/mm ²	7E+10 N/mm ²	8,4E+10 N/mm ²
Wärmeleitung ^{*10}	0,8 - 1,2 W/(m·K)	0,8 - 1,2 W/(m·K)	0,8 - 1,2 W/(m·K)	1,3 W/(m·K)
Wärmekapazität ^{*10}	0,8 - 1,2 J/(g·K)	0,8 - 1,2 J/(g·K)	0,8 - 1,2 J/(g·K)	1,1 J/(g·K)
Auslaugverhalten - Soxhlet (100°C)	3 E-04 g/(cm ² ·d)	3 E-04 g/(cm ² ·d)	3 E-04 g/(cm ² ·d)	2E-04 g/(cm ² ·d)
- Langzeitverhalten	^{*11}	^{*11}	^{*11}	^{*12}

*1 LMW = Rückstände aus der Lösungsmittelwäsche

*2 Atelier de Vitrification La Hague (Modifiziertes AVM-Verfahren)

*3 Rechengrundlage: 100% MAGNOX-BE (4,8 GWd/t, WA 1a, Verglasung 2a nach Reaktorentl.)

*4 Rechengrundlage: 66,6% MAGNOX-BE (4,8 GWd/t, WA 1a, Verglasung 2a nach Reaktorentl.)
10,5% AGR-BE (14,5 GWd/t, WA 3a, Verglasung 4a nach Reaktorentl.)
13,3% BWR-BE (21,1 GWd/t, WA 5a, Verglasung 6a nach Reaktorentl.)
9,6% PWR-BE (33,0 GWd/t, WA 5a, Verglasung 6a nach Reaktorentl.)

*5 Rechengrundlage: 100% PWR-BE (33,0 GWd/t, WA 5a, Verglasung 6a nach Reaktorentl.)

*6 Rechengrundlage: 100% PWR-BE (33,0 GWd/t, WA 3a, Verglasung 4a nach Reaktorentl.)

*7 Nominalwerte

*8 Die bei BNFL und COGEMA unterschiedliche Dichte des "DWR-Glases" erklärt sich dadurch, daß BNFL Feedklärschlamm zementiert, COGEMA dagegen dem Glas zusetzt

*9 Praxis in den bestehenden Zwischenlagern der BNFL/COGEMA

*10 Bezogen auf ≈ 200°C

*11 Ergebnisse zum Langzeitverhalten liegen vor: Zimmer P. et al., Formation of secondary phases after long-term corrosion of simulated HAW glass in brine solutions at 190°C. Conf. MIGRATION 2001.

*12 Ergebnisse zum Langzeitverhalten liegen vor: Bericht FZKA 5767, 1996.

Tabelle 2b: Vergleich der Glasprodukte von BNFL und COGEMA
Chemische Zusammensetzung

Spezifikation	BNFL (3/90)			COGEMA (7/86)
Glasprodukt	MAGNOX 100%	Blend 1	DWR 100%	SON68(R7/T7)
Zusammensetzung	[Gew. %]	[Gew. %]	[Gew. %]	[Gew. %]
SiO ₂	45,9	47,0	49,1	45,1
B ₂ O ₃	16,8	17,2	18,0	13,9
Al ₂ O ₃	5,1	1,9	-	4,9
Na ₂ O	8,3	8,5	8,9	9,8
Li ₂ O	4,0	4,0	4,0	2,0
MgO	5,6	2,1	-	-
CaO	-	-	-	4,0
ZnO	-	-	-	2,5
Fe ₂ O ₃	1,7	1,0	0,4	2,9
Gd ₂ O ₃	-	2,6	2,9	<< 0,1 ^{*1}
SrO	0,3	0,4	0,4	0,3 ^{*1}
ZrO ₂	1,6	2,0	2,2	2,7 ^{*1}
MoO ₃	1,6	2,0	2,3	1,7 ^{*1}
TcO ₂	0,4	0,5	0,5	0,5 ^{*2}
RuO ₂	0,9	1,1	1,3	{ 0,9
Rh ₂ O ₃	0,2	0,3	0,3	
PdO	0,4	0,6	0,7	k.a.
Cs ₂ O	1,1	1,2	1,3	1,4 ^{*1}
BaO	0,5	0,7	0,9	0,6 ^{*1}
La ₂ O ₃	0,5	0,6	0,7	0,9 ^{*1}
CeO ₂	1,0	1,3	1,4	0,9
Pr ₆ O ₁₁	0,5	0,6	0,6	0,4 ^{*1}
Nd ₂ O ₃	1,5	1,9	2,1	1,6
U ₃ O ₈	< 0,1	0,1	0,1	0,5
NpO ₂	< 0,1	0,1	0,2	0,2
PuO ₂	<< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Am ₂ O ₃	< 0,1	0,1	0,2	0,2
andere	1,8	2,1	1,4	2,0
Σ Abfalloxide	25,0	23,3	20,0	23,3
davon aus:				
• Spaltprodukten	• 11,6	• 14,5	• 16,0	• 11,1
• Aktinoiden	• 0,1	• 0,4	• 0,5	• 0,9
• Hüllmaterialien	• 11,8	• 5,7	• 0,2	• 1,7
• Chemikalien	• 0,3	• 2,8	• 2,8	• 5,8
• Korrosionselem.	• 1,2	• 0,9	• 0,5	• 3,8

*1 COGEMA-Angaben zur Herstellung inaktiver Probekörper

*2 Berechnet über COGEMA-Angaben im "Answer sheet G14"

Tabelle 2c: Vergleich der Glasprodukte von BNFL und COGEMA
Aktivitätsinventar, typische Werte pro Gebinde

Spezifikation	BNFL (03/90)						COGEMA(7/86)	
Glasprodukt	MAGNOX 100%	Blend 1		DWR 100 %		SON68 (R7/T7)		
Rohabfall	HAWC+Al+Mg	HAWC (+Al+Mg)		HAWC		HAWC+FKS+LMW		
Abbrand ^{*1}	4,8 GWd/t	5 - 33 GWd/t		33 GWd/t		33 GWd/t		
Kühlzeit ^{*1}	2 a	2 bis 6 a		6 a		4 a		
BE-Typ ^{*1} (Rechengrundlage)	MAGNOX	66,6% MAGNOX 33,3 % Oxid-BE		DWR		DWR		
Gesamtaktivität	3,6E+16 Bq	3,1E+16 Bq		2,5E+16 Bq		2,8E+16 Bq		
α-Aktivität	6,5E+13 Bq	1,1E+14 Bq		1,7E+14 Bq		1,4E+14 Bq		
Wärmeleistung • bei Rückführung	max. 3,22 kW ≤ 2,5 kW ^{*2}	max. 2,74 kW ≤ 2,5 kW ^{*2}		max. 2,32 kW ≤ 2,5 kW ^{*2}		≤ 2,0 kW		
n-Oberflächen-DL	1,3E-03 Gy/h	3,1E-03 Gy/h		6,1E-03 Gy/h		6,1E-03 Gy/h		
β/γ-Oberflächen-DL	1,6E+03 Gy/h	1,9E+03 Gy/h		2,0E+03 Gy/h		1,4E+04 Gy/h		
Nuklidinventare/ Pu-Vektoren	Aktivität [Bq]	Pu-Vektor [%]	Aktivität [Bq] ^{*3}	Pu-Vektor [%]	Aktivität [Bq]	Pu-Vektor [%] ²	Aktivität [Bq] ^{*4}	Pu-Vektor [%]
Se-79	-		*2,0E10				♦1,6E10	
Sr-90/Y-90 ^{*5}	6,5E15		7,8E15		8,4E15		6,7E15	
Tc-99	-		*9,9E11				♦6,8E11	
Ru-106/Rh-106 ^{*5}	6,3E15		3,3E15		9,7E14		3,2E15	
Cs-134	-		*1,5E15				♦1,8E15	
Cs-135	-		*4,2E10				♦7,4E10	
Cs-137/Ba-137m ^{*5}	9,5E15		1,2E16		1,3E16		1,2E16	
Ce-144/Pr-144 ^{*5}	8,0E15		3,8E15		5,7E14		♦3,1E15	
U-235	-		*3,4E05				♦1,7E06	
U-238	-		*6,4E06				2,4E07	
Np, gesamt	9,6E08		1,1E10		1,7E10		♦1,5E10	
Pu-238	7,7E11	32,8	5,2E11	2,2	3,5E11	1,4	9,0E11	1,8
Pu-239	4,0E09	46,9	5,1E10	59,5	5,2E10	57,7	1,1E11	58,5
Pu-240	5,2E09	16,8	8,3E10	26,3	8,8E10	26,4	1,5E11	22,9
Pu-241 (β)	3,9E11	2,9	1,2E13	8,6	1,5E13	10,1	4,1E13	11,8
Pu-242	2,9E06	0,6	1,9E08	3,4	2,5E08	4,4	5,9E08	5,0
Am, gesamt	2,1E13		5,4E13		7,5E13		4,0E13	
Cm, gesamt	4,2E13		5,5E13		8,9E13		9,9E13	

*1 vergl. Fußnote 3, 4, 5 und 6 unter Tabelle 1

*2 Maximal 42 kW pro Transportbehälter mit 21 Gebinden

3 Ergänzt mit Nuklidangaben () gemäß BNFL-Schreiben vom 23.07.1990,

*4 Ergänzt mit Nuklidangaben (♦) gemäß CEA-Bericht SEN Nr. 215

*5 Summe der Aktivität von Mutter- und Tochternukliden

Tabelle 2d: Vergleich der Glasprodukte von BNFL und COGEMA
Typische- und Garantiewerte pro Gebinde

Spezifikation	BNFL (3/90)		COGEMA (7/86)	
Glasprodukte	Blend 1		SON68 (R7/T7)	
Abbrand [GWd/t]	4,8 - 33 ^{*1}		33	
Kühlzeit [a]	2-6, je nach BE-Typ ^{*1}		4 ^{*2}	
Glasvolumen [l]	150		150	
Glasmenge [kg]	400		410	
Daten	Typischer Wert	Garantiewert	Typischer Wert	Garantiewert
Uran [g]	422	≤ 2.000	1.980	≤ 4.500
Plutonium [g]	36	≤ 200	80	≤ 110
Curium-244 [g]	13	≤ 100	34	≤ 90
n-Oberfl.-DL [Gy/h]	3,1E-03	≤ 1,5E-02	≤ 6,1E-03 ^{*3}	
β/γ-Oberfl.-DL [Gy/h]	1,9E+03	≤ 4,5E+03	≤ 1,4E+04 ^{*3}	
β/γ-ges. [Bq]	3,1E+16	≤ 4,5E+16	2,8E+16	^{*5}
α-ges. [Bq]	1,0E+14	≤ 3,5E+14	1,4E+14	-
Cs-137 [Bq]	4,8E+15 ^{*4}	≤ 8,0E+15	4,8E+15	≤ 6,7E15
Sr-90 [Bq]	3,9E+15 ^{*4}	≤ 5,5E+15	3,4E+15	≤ 4,6E15
Wärmeleistung [kW]	2,7	2,5 ^{*6}	2,3	2,0 ^{*6}

*1 66,6% MAGNOX-BE (4,8 GWd/t, WA 1a, Verglasung 2a nach Reaktorentladung)
10,5% AGR-BE (14,5 GWd/t, WA 3a, Verglasung 4a nach Reaktorentladung)
13,3% BWR-BE (21,1 GWd/t, WA 5a, Verglasung 6a nach Reaktorentladung)
9,6% PWR-BE (33,0 GWd/t, WA 5a, Verglasung 6a nach Reaktorentladung)

*2 Wiederaufarbeitung 3a, Verglasung 4a nach Reaktorentladung

*3 Über konservative Annahmen berechnet

*4 Über Cs/Sr-Nominalwerte hochgerechnet

*5 Über Korrigierten-Daten berechnet sich mit den angegebenen Daten für die Gesamt-Cs- und Gesamt-Sr-Aktivität eine Gesamt-β/γ-Aktivität ≤ 3,8E+16 Bq/Gebinde

*6 Zum Zeitpunkt der Rücknahme

3. Mitglieder des Beratungsgremiums

An der Erarbeitung der Stellungnahme haben mitgewirkt:

- **Herr Dr. A. K. Dé**, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK), Glaslabor der PAMELA, Mol
- **Herr Dipl.-Ing. M. Flakowski**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Hannover
- **Herr Prof. Dr. H. Gies**, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF), Institut für Tieflagerung, Braunschweig
- **Herr Dr. St. Halaszovich**, Kernforschungsanlage Jülich (KFA)
- **Herr Dr. L. Kahl**, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
- **Herr Dr. W. Kunz**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Hannover
- **Herr Dr. W. Lutze**, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Arbeitskreisvorsitzender
- **Herr Dr. O. Schulze**, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover
- **Herr Dr. G. Tittel**, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Braunschweig

Stellungnahme Nr. 6

Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für HAW-Glasprodukte

Arbeitskreis "HAW-Produkte" des BMFT

September 1993

INHALT

1. Einleitung und Zielsetzung
2. Grundlagen
3. Tabelle der endlagerrelevanten Eigenschaften
4. Literatur
5. Mitglieder des Beratungsgremiums

1. Einleitung und Zielsetzung

Eine wesentliche Grundlage zur Definition von Annahmebedingungen für radioaktive Abfälle zur Endlagerung und zur Festlegung von Grenzwerten ist die Identifikation sogenannter "Endlagerrelevanter Eigenschaften". Für die Endlagerung von Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeleistung in der Schachanlage Konrad wurden 14 endlagerrelevante Eigenschaften identifiziert [1].

Für HAW-Glasprodukte liegen noch keine Anforderungen bzw. Grenzwerte für die Endlagerung in Deutschland vor. Aufgrund der Notwendigkeit, bereits heute Verfahrensqualifikationen für die Verglasung von hochradioaktiven Abfall-Lösungen durchzuführen, ist die Definition der "Endlagerrelevanten Eigenschaften" und die Festlegung der zugehörigen Kenngrößen erforderlich. Diese Festlegung kann aus Sicht des Arbeitskreises standortunabhängig erfolgen, soweit eine Endlagerung in tiefen geologischen Formationen in Betracht gezogen wird. Eine Festlegung von Grenzwerten ist derzeit weder möglich noch erforderlich.

Zielsetzung der Verfahrensqualifikation ist es, die endlagerrelevanten Eigenschaften und Daten bereits bei der Verglasung der Abfälle unter Beteiligung unabhängiger Sachverständiger so zu erfassen, daß spätere zerstörungsfreie oder zerstörende Untersuchungen an den Glaskokillen zum Nachweis der Einhaltung der Annahmebedingungen für das Endlager vermieden werden.

Der Arbeitskreis hat eine Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften und Kenngrößen für Glasprodukte (Tab. 1) sowie der damit korrelierten prozeßrelevanten Eigenschaften und Kontrollschritte definiert. Der Arbeitskreis empfiehlt - zusätzlich zur Stellungnahme Nr. 1 [2] - bei zukünftigen Arbeiten im Bereich der Glasproduktcharakterisierung und bei qualitätssichernden Maßnahmen in den Verglasungsanlagen sowie bei der späteren Ableitung von Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle die Tabelle 1 als Basis zu verwenden.

2. Grundlagen

Als Basis für die Erstellung der Tabelle 1 wurden folgende Dokumente herangezogen:

- Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften für Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeleistung für das geplante Endlager "Konrad" [1]
- Kriterien zum F&E-Bedarf zur Charakterisierung von HAW-Gläsern, Stellungnahme Nr. 1 des Arbeitskreises "HAW-Produkte" [2]
- Technisches Dokument der IAEA zum Nachweis der Qualitätssicherung bei der Konditionierung von hochradioaktiven Abfällen (Verglasung und direkte Endlagerung) [3]
- US-DOE-Dokument über Anforderungen an verglaste Abfälle [4]

Prinzipiell wurde bei der Erstellung der Tabelle 1 so vorgegangen, daß die Kriterien aus [1] eine sinnvolle Modifikation hinsichtlich der HAW-Glasprodukte in Kokillen erfuhren. Die Anforderungen aus [3] und [4]

- keine anhaftende Restfeuchte, keine freien Flüssigkeiten,
- keine explosiven oder selbstentzündlichen Stoffe,
- keine Gasbildung

blieben beim Erstellen der Tabelle unberücksichtigt, da diese für HAW-Glasprodukte nicht von Bedeutung sind.

3. Tabelle der endlagerrelevanten Eigenschaften

Es wurden 16 endlagerrelevante Eigenschaften, Kenngrößen bzw. Anforderungen identifiziert, die in Tabelle 1 aufgelistet sind. Eine englische Fassung der Tabelle 1 dient als Grundlage für die Diskussion mit ausländischen Konditionierern (COGEMA, BNFL, Belgoprocess NV etc.).

Die Tabelle 1 ist so aufgebaut, daß den endlagerrelevanten Eigenschaften jeweils prozeßrelevante Eigenschaften und Kontrollschritte zugeordnet sind. Die Einhaltung der endlagerrelevanten Größen kann somit durch Überwachung der prozeßrelevanten Eigenschaften gewährleistet werden. Dies ist insbesondere für die Erarbeitung eines Handbuchs zur Verfahrensqualifikation in Anlehnung an [5], sowie dem anschließenden Qualifikationsverfahren von Bedeutung.

Anmerkungen zu Tabelle 1:

- **Nr. 2 (Nuklidinventar):** Die Anzahl der zu deklarierenden Nuklide ist auf ein sinnvolles Maß zu reduzieren. Der Datensatz soll deshalb nur Angaben beinhalten, welche der Berechnung der Wärmeleistung und der Kritikalitätssicherheit dienen, für die Sicherheit während des bestimmungsgemäßen Betriebs relevant und zur Beurteilung der Langzeitsicherheit eines Endlagers erforderlich sind.
- **Nr. 11 (Glasproduktzustand):** Gegen die Zwischenlagerung des Glasproduktes bis zur Transformationstemperatur bestehen keine Bedenken. Näheres hierzu wird in der Stellungnahme Nr. 4 des Arbeitskreises ausgeführt [6].
- **Nr. 12 (Hydrolytische Beständigkeit des Glasproduktes):** Diese Eigenschaft kann für die Langzeitsicherheit des Endlagers relevant sein. Ihre Bedeutung ist abhängig von der Art der Endlagerung, des Wirtsgesteins, der umgebenden Medien und der angenommenen Wegsamkeiten für Wasser. Die Eigenschaft 'hydrolytische Beständigkeit' wird nicht durch wiederkehrende Kontrollmaßnahmen (z.B. Messung von Korrosionsraten) gewährleistet, sondern indirekt durch Sicherstellung einer gleichbleibenden Qualität der Glasprodukte. Daten zur hydrolytischen Beständigkeit werden einmalig nach Festlegung der chemischen Zusammensetzung des Glases ermittelt.
- Die mit "D" versehenen Kenngrößen sollen in ein Abfalldatenblatt für jedes individuelle Gebinde aufgenommen werden, die mit "S" spezifizierten Angaben lediglich in einer allgemeinen Spezifikation für den Abfallstrom.

Tabelle 1: Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für HAW-Glasprodukte in Kokillen

Nr.	Endlagerrelevante Eigenschaften/ Kenngrößen/Anforderungen	Wert	Datenblatt (D)/ Spezifi- kation (S)	Prozeßrelevante Ei- genschaften/ Kontrollschritte	Wert	
1.	Gesamtaktivität	[Bq/Geb.]	D/S	- Bestimmung der β/γ -Aktivität und α -Aktivität im Einspeisebehälter	[Bq/l]	
	- β/γ -Aktivität					
	- α -Aktivität	[Bq/Geb.]	D/S		[Bq/l]	
2.	Aktivitäten relevanter Radionuklide	[Bq/Geb.]	D/S	- DL-Messung und Abbrandrechnung - Ermittlung von Einzelnuclid-Aktivitäten im Einspeisebehälter	[Gy/h] [Bq/l]	
3.	Kritikalitätsicherheit			- Durchmischung		
	- Maximale Spaltstoffkonzentration			- Aktivitätsbestimmung	[Bq/l]	
	· Uran-Gehalt (U-233, U-235)	[g/Geb.]	D/S	- U,Pu-Konzentration	[g/l]	
	· Pu-Gehalt (Pu-239, Pu-241)	[g/Geb.]	D/S	- Neutronen-Messung	[s ⁻¹]	
- Mindestgehalt an Neutronen-Absorber	[g/Geb.]	D/S	- chem. Zusammensetzung des Glasprodukts			
- Aktivität weiterer spaltbarer Aktinoiden (Np, Am, Cm)	[Bq/Geb.]	D/S				
4.	Thermische Eigenschaften			- Berechnung über Aktivitätsinventar		
	- Thermische Leistung	[kW]	D/S	- Berechnung der Zentraltemperatur		
	- Wärmeleitfähigkeit	[W/(m·K)]	S	- Wärmeabfuhr im Zwischenlager		
	50 < T < 500 °C					
	- max. Zentraltemperatur	[°C]	S			
5.	Dosisleistung			- Messung - Rechnung		
	- γ (Oberfläche)	[Gy/h]	D/S			[Gy/h]
	- γ (in 1 m Abstand)	[Gy/h]	D/S			[Gy/h]
	- n (Oberfläche)	[Gy/h]	D/S			
	- n (in 1 m Abstand)	[Gy/h]	D/S			

Tabelle 1 (Forts.)

Nr.	Endlagerrelevante Eigenschaften/ Kenngrößen/Anforderungen	Wert	Datenblatt (D)/ Spezifikation (S)	Prozeßrelevante Eigenschaften/ Kontrollschritte	Wert
6.	Oberflächenkontamination - α -Kontamination - β/γ -Kontamination	[Bq/cm ²] [Bq/cm ²]	D/S D/S	- Messung - Sichtkontrolle für anhaftende Glasreste	[Bq/cm ²]
7.	Qualität des Fixierungsmittels (Fixierung in Glas mit optimierter chem. Zusammensetzung)		S	- chemische Zusammensetzung - zulässige Bandbreite	[Gew.-%]
8.	Zusammensetzung der Rohabfälle		S	- chemische Zusammensetzung - Glührückstand oder Oxidgehalt	[Gew.-%] [g/l]
9.	Mengenverhältnisse Abfall : Fritte : Zuschlagstoffe - Ist-Beladung - Maximale Beladung	[Gew.-%] [Gew.-%]	D/S S	- Prozeßbandbreite - Alarmgrenze - Eingriffsgrenze - Dosierraten · Additiv · Abfall · Fritte	[Gew.-%] [Gew.-%] [Gew.-%] [kg/h] [l/h] [kg/h]
10.	Durchmischung - Verglasung/Einbindung des Abfalls - Homogene Aktivitätsverteilung		S	- Ofentemperatur - Mittlere Verweilzeit - Ablaufgeschwindigkeit	[°C] [h] [kg/h]
11.	Glasproduktzustand - Dichte - Transformationstemperatur - Lagerung unterhalb Transformationstemperatur	[g/cm ³] [°C]	S S S	- Sicherstellung durch Einhaltung der Punkte 7,8,9,10 - Sicherstellung durch kontrollierte Lagerung und Qualifizierung der Lagerbehälter/ Einrichtungen	

Tabelle 1 (Forts.)

Nr.	Endlagerrelevante Eigenschaften Kenngrößen/Anforderungen	Wert	Daten- blatt (D)/ Spezifi- kation (S)	Prozeßrelevante Eigenschaften/ Kontrollschritte	Wert
12.	Hydrolytische Beständigkeit des Glas- produkts - Korrosionsverhalten beim Angriff von wässrigen Lösungen, Angaben zur Langzeitkorrosion - Einfluß der Oberflächengröße - Anteil wasserlöslicher Phasenaus- scheidungen		S S S	- Abkühlrate - Kontrolle der Dosie- rung der Stoffströme (siehe Punkte 7, 8, 9)	[K/h]
13.	Qualität des Abfallbehälters - Werkstoff-Spezifikation - Leergewicht - Kennzeichnung von Deckel und Kokille - Dimension · Höhe · Wandstärke · Durchmesser - Dichtheit von Schweißnähten - Korrosionsbeständigkeit	- [kg] - [mm] [mm] [mm]	S S D/S S S S S S	- Dokumentation und Kontrolle - Bauartprüfung - Dichtheitsprüfung - Schweißparameter (Deckelschweißung) - visuelle Prüfung	
14.	Gebindemasse	[kg]	D/S	- Wägung	[kg]
15.	Stapelbarkeit, Handhabbarkeit - Gebindezahl (ohne Deformation stapelbar) - geeignetes Anschlagmittel - Verhalten bei Deformation		S S S	- Bauartprüfung (siehe Punkt 13) - Berechnung des Füllgrades - Ermittlung der Ober- flächenvergrößerung	[%]
16.	Kennzeichnung des Gebindes - Eindeutige, beständige Kennzeich- nung		D/S	- visuelle Kontrolle	

Table 1: Properties and Characteristic Values of HAW Glass Products in Canisters Relevant for Disposal in a Final Storage Facility

No.	Relevant Property/Characteristic Values/Requirement for Final Disposal	Value	Data Sheet (D)/Specification (S)	Properties/Measures Relevant for Process Control	Value
1.	Total activity - β/γ activity - α activity	[Bq/can.] [Bq/can.]	D/S D/S	- Determination of the β/γ -activity and α -activity in the feed tank	[Bq/l] [Bq/l]
2.	Activities of relevant nuclides	[Bq/can.]	D/S	- Control by dose rate measurement and burn-up - Determination of single nuclide activities in the feed tank	[Gy/l] [Bq/l]
3.	Criticality safety - Maximum fissile material concentration · U content (U-233, U-235) · Pu content (Pu-239, Pu-241) - Minimum content of neutron absorber - Activities of other fissile actinides (Np, Am, Cm)	[g/can.] [g/can.] [g/can.] [Bq/can.]	D/S D/S D/S D/S	- Mixing - Determination of activities - U, Pu content - neutron measurement - chem. composition of glass product	[Bq/l] [Bq/l] [s ⁻¹]
4.	Thermal properties - Thermal power - Thermal conductivity 50 < T < 500 °C - max. central temperature	[kW] [W/(m·K)] [°C]	D/S S S	- Calculation via activity inventory - Calculation of central temperature - Heat removal in the interim store	
5.	Dose rate - γ (surface) - γ (in 1 m distance) - n (surface) - n (in 1 m distance)	[Gy/h] [Gy/h] [Gy/h] [Gy/h]	D/S D/S D/S D/S	- measurement - calculation	[Gy/h] [Gy/h]

Table 1 (cont.)

No.	Relevant Property/Characteristic Values/Requirement for Final Disposal	Value	Data Sheet (D)/ Specification (S)	Properties/ Measures Relevant for Process Control	Value
6.	Surface contamination - α contamination - β/γ contamination	[Bq/cm ²] [Bq/cm ²]	D/S D/S	- Measurement - Visual control for glass residues on the surface	[Bq/cm ²]
7.	Quality of fixation material (Fixation in glass of an optimized chemical composition)		S	- Chemical composition - acceptable tolerance	[weight %]
8.	Composition of raw waste		S	- Chemical composition - Annealing residue or oxide content	[weight %] [g/l]
9.	Mass fractions, waste : frit : additives - Nominal fractions - Maximum fractions	[weight %] [weight %]	D/S S	- Process tolerance - Alarm limit - Intervention limit - Dosing · Additive · Waste · Frit	[weight %] [weight %] [weight %] [kg/h] [l/h] [kg/h]
10.	Mixing - Vitrification/inclusion of waste - Homogeneous activity distribution		S	- Furnace temperature - Mean refining time - Pouring rate	[°C] [h] [kg/h]
11.	Product conditions - Mass density - Transformation temperature - Storage below transformation temperature	[g/cm ³] [°C]	S S S	- Assurance by adhering to points 7,8,9,10 - Assurance by controlled storage and qualification of storage containers/equipment	

Table 1 (cont.)

No.	Relevant Property/Characteristic Values/Requirement for Final Disposal	Value	Data Sheet (D)/ Specification (S)	Properties/ Measures Relevant for Process Control	Value
12.	Hydrolytic stability of glass product - Corrosion behaviour in aqueous solutions, data on long-term corrosion - Influence at surface area - Fraction of phase formations soluble in water		S S S	- Cooling rate - Control of dosing of components (see points 7, 8, 9)	[K/h]
13.	Quality of the waste container - Material specification - Tare weight - Marking of canister and lid - Dimension · Height · Wall thickness · Diameter - Tightness of welding seams - Corrosion resistance	- [kg] - [mm] [mm] [mm]	S S D/S S S S S S	- Documentation and control - Type test approval - Leakage test - Welding parameters (lid welding) - visual check	
14.	Package mass	[kg]	D/S	- Weighing	[kg]
15.	Stackability, handling - Number of canisters (stackable without deformation) - Suitable attachment means - Response to deformation		S S S	- Type test approval (see point 13) - Calculation of the degree of filling - determination of surface enlargement	[%]
16.	Marking of the package - Unique, indelible signature		D/S	- Visual control	

4. Literatur

- [1] P. Brennecke und B.-R. Martens, Endlagerungsbedingungen und Produktkontrolle, BfS-ET-Bericht 10/91, Rev. 01, Salzgitter, Juni 1992.
- [2] Stellungnahme Nr. 1 "F&E-Bedarf zur Charakterisierung von HAW-Gläsern, Arbeitskreis "HAW-Produkte" des BMFT, März 1985 (dieser Bericht)
- [3] Quality Assurance Requirements and Methods for HLLW Package Acceptability, IAEA-TEC DOC-680, IAEA, Vienna 1992.
- [4] Waste Acceptance Product Specifications for Vitrified High-level Waste Forms EM-WAPS, DOE Office of Environmental Restoration and Waste Management, U.S. Dept. of Energy, Germantown/Md., Feb. 1993.
- [5] J. Wolf: Anleitung zur Erstellung von Handbüchern im Rahmen der Verfahrensqualifikation, KFA-ICT/PKS-1B-54/87.
- [6] Stellungnahme Nr. 4 "Abstand zwischen Zentraltemperatur eines HAW-Glasproduktes und der Transformationstemperatur T_g , Arbeitskreis "HAW-Produkte" des BMFT, Oktober 1990 (dieser Bericht)

5. Mitglieder des Beratungsgremiums

An der Erarbeitung der Stellungnahme haben mitgewirkt:

- **Herr Dr. A. K. Dé**, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK), Glaslabor der PAME-LA, Mol
- **Herr Dipl.-Ing. M. Flakowski**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Hannover
- **Herr Prof. Dr. H. Gies**, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF), Institut für Tieflagerung, Braunschweig
- **Herr Dr. St. Halaszovich**, Kernforschungsanlage Jülich (KFA)
- **Herr Dr. L. Kahl**, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
- **Herr Dr. W. Kunz**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Hannover
- **Herr Dr. W. Lutze**, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Arbeitskreisvorsitzender
- **Herr Dr. B.-R. Martens**, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Braunschweig
- **Herr Dr. R. Odoj**, Kernforschungsanlage Jülich (KFA), Leiter der Produktkontrollstelle (PKS) des BfS
- **Herr Dr. O. Schulze**, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover
- **Herr Dr. G. Tittel**, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Braunschweig

Stellungnahme Nr. 7

Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für kompaktierte, wärmeentwickelnde Festabfälle (CSD-C)

Arbeitskreis “HAW-Produkte”

Mai 1998

INHALT

1. Einleitung und Zielsetzung
2. Grundlagen
3. Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften
4. Erläuterung zur Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften
5. Literatur
6. Mitglieder des Beratungsgremiums

Vorwort

BE-Hülsen und Strukturteile sind ein wesentlicher wärmeproduzierender Abfall aus der Kernbrennstoffwiederaufarbeitung. Während frühere Konzepte die Zementierung vorsahen, wird bei der französischen Wiederaufarbeitungsfirma COGEMA, die auch Brennstoff deutscher Kernkraftwerke aufarbeitet, derzeit eine Hochdruckkompaktierungsanlage (ACC) errichtet, in der ca. ab dem Jahre 2000 Hülsen, Strukturteile sowie Technologieabfälle zu Preßlingen verarbeitet und in 180-l-Standardkokillen verfüllt werden sollen. Diese Gebinde, von denen nach heutigem Stand ca. 6000 Stück zukünftig in ein deutsches Endlager zu verbringen sind, tragen die französische Bezeichnung Colis Standard de Déchets-Compactés (CSD-C).

1. Einleitung und Zielsetzung

Eine zweckmäßige Vorgehensweise zur Festlegung und Beurteilung von Konditionierungsmaßnahmen für radioaktive Abfälle im Hinblick auf ihre beabsichtigte Endlagerung ist die Identifikation sogenannter "Endlagerrelevanter Eigenschaften". Für die Endlagerung von Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeleistung im Endlager Morsleben (ERAM) und im geplanten Endlager Schachanlage Konrad wurden solche endlagerrelevanten Eigenschaften als Basis für die Gliederung und Strukturierung von Maßnahmen zur Produktkontrolle verwendet [1, 2].

Für wärmeentwickelnde Wiederaufarbeitungsabfälle, wie z. B. HAW-Glasprodukte oder kompaktierte Hülsenabfälle liegen noch keine Anforderungen bzw. Grenzwerte für die Endlagerung in Deutschland vor. Aufgrund der Notwendigkeit, bereits heute Verfahrensqualifikationen für die Konditionierung dieser Abfallströme durchzuführen, ist die Definition der "Endlagerrelevanten Eigenschaften" und die Festlegung der zugehörigen Kenngrößen für die diesbezüglichen Abfallarten erforderlich.

Diese Festlegung kann aus Sicht des Arbeitskreises standortunabhängig erfolgen, soweit eine Endlagerung in tiefen geologischen Formationen in Betracht gezogen wird. Durch Identifikation endlagerrelevanter Eigenschaften sollen als Basis für den nachfolgenden iterativen Prozeß von Endlagerauslegung, Entwicklung von detaillierten Einlagerungskonzepten und Sicherheitsanalysen die notwendigen Produktdaten frühzeitig beschafft werden können. Eine Festlegung von Anforderungen kann erst am Ende dieses iterativen Prozesses stehen und ist derzeit noch nicht möglich.

Zielsetzung der Verfahrensqualifikation ist es, die endlagerrelevanten Eigenschaften und Daten bereits bei der Konditionierung der Abfälle unter Beteiligung unabhängiger Sachverständiger so zu erfassen, daß spätere zerstörungsfreie oder zerstörende Untersuchungen an den Abfallprodukten zum Nachweis der Einhaltung der Annahmebedingungen für das Endlager vermieden werden können.

Nachdem der Arbeitskreis bereits 1993 für Glasprodukte die endlagerrelevanten Eigenschaften und Kenngrößen sowie der damit korrelierten prozeßrelevanten Eigenschaften und Kontrollschritte definiert hat [3], werden in dieser Stellungnahme die entsprechenden Angaben für kompaktierte, wärmeentwickelnde Festabfälle in Tabellenform zusammengestellt und in ihrer Auswahl begründet.

Bei der Erstellung dieser Unterlage wurden vom Arbeitskreis weitere Fachleute hinzugezogen. Die Zusammensetzung des gesamten Beratungsgremiums ist in Abschnitt 6 genannt.

2. Grundlagen

Als Basis für die Erstellung der Tabelle in Abschnitt 3 wurden folgende Dokumente herangezogen:

- Zusammenstellung der endlagerrelevanten Eigenschaften für Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeleistung für das geplante Endlager "Konrad" [1]
- Technisches Dokument der IAEA zum Nachweis der Qualitätssicherung bei der Konditionierung von hochradioaktiven Abfällen (Verglasung und direkte Endlagerung) [4]
- US-DOE-Dokument über Anforderungen an verglaste Abfälle [5]
- COGEMA-Spezifikation der kompaktierten wärmeproduzierenden Abfälle, CSD-C [7]

Prinzipiell wurde bei der Erstellung der Tabelle in Abschnitt 3 so vorgegangen, daß die Eigenschaften aus [1] bzw. [3] eine sinnvolle Modifikation hinsichtlich der wärmeerzeugenden Kompaktierungsprodukte in Kokillen erfuhren.

3. Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften

Es wurden 14 endlagerrelevante Eigenschaften, Kenngrößen bzw. Anforderungen identifiziert, die in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet sind. Die Tabelle wurde in englischer Sprache erstellt, um diese auch als Grundlage für die Diskussion mit ausländischen Konditionierern (COGEMA, BNFL, AEA Technology etc.) verwenden zu können. Durch diese 14 Eigenschaften wird das Abfallprodukt nach heutigem Kenntnisstand ausreichend für die spätere Beurteilung der Endlagerfähigkeit charakterisiert.

Die Tabelle ist so aufgebaut, daß den endlagerrelevanten Eigenschaften jeweils produkt- oder prozeßrelevante Kenngrößen zugeordnet sind. Die Einhaltung der Endlagerungsbedingungen kann somit durch geeignete Festlegung und Überwachung dieser Kenngrößen gewährleistet werden. Dies ist insbesondere für die Erarbeitung eines Handbuchs zur Verfahrensqualifikation in Anlehnung an [6] sowie das anschließende Qualifikationsverfahren von Bedeutung.

Die mit "D" versehenen Kenngrößen sollen in ein Abfalldatenblatt für jedes individuelle Gebinde aufgenommen werden. Die mit "S" bzw. "B" bezeichneten Angaben sind Bestandteil in einer allgemeinen Spezifikation zur Charakterisierung des Abfallstroms bzw. eines ergänzenden Residue Booklets. Weitere allgemeine Hintergrundinformationen werden in Form einer Technischen Beschreibung "TN" gegeben.

Properties and Characteristic Values of Compacted Heat Generating Waste (CSD-C) Relevant for Disposal in Deep Geological Formations

No.	Relevant Property/ Characteristic Value	Dimension	Documen- Tation *)	Properties/ Measures Relevant for Process Control
1.	Total activity - β/γ -activity - α -activity	[Bq/can.] [Bq/can.]	D/S D/S	- summing up of the measured and calculated nuclide inventories
2.	Activities of relevant nuclides - Key nuclides • activation products (Co-60, Cl-36) • volatile nuclides (H-3, Kr-85, C-14, I-129, Rn-222 {via Ra-226}) • fission products (Cs-137, Sr-90) • actinides (Np-237, Am-241, Cm-244, U- and Pu-isotopes) A complete list of safety relevant nuclides is provided at the end of the table	[Bq/can.] [Bq/can.] [Bq/can.] [Bq/can.]	D/S D/S D/S D/S	- determination of Co-60, Nb-94, Ru/Rh-106, Cs-134, Cs-137, Sb-125, Eu-154, U-235, U-238, Pu-239, Pu-241 and Cm-244 by γ -spectrometry and neutron measurement; correlation and general calculation for all other nuclides
3.	Criticality safety - Fissile material concentration: • U-content (U-233, U-235) • Pu-content (Pu-239, Pu-241) - Activities of other fissile actinides (Np, Am, Cm)	[g/can.] [g/can.] [Bq/can.]	TN D D D/S	- inventory determination by activity measurement - inventory distribution guaranteed by waste composition and structure
4.	Thermal properties - thermal power	[kW/can.]	D/S	- calculation via activity inventory and k_f -values
5.	Dose rate - γ (surface) - γ (in 1 m distance) - n (surface) - n (in 1 m distance)	[Gy/h] [Gy/h] [Gy/h] [Gy/h]	D/S D D D	- measurement at ca. 50 cm distance, calculation for surface and 1 m distances
6.	Surface contamination - α -contamination - β/γ -contamination	[Bq/cm ²] [Bq/cm ²]	D/S D/S	- smear test

Can. = canister

No.	Relevant Property/ Characteristic Value	Dimension	Documen- Tation *)	Properties/ Measures Relevant for Process Control
7.	Raw waste properties (declaration per canister within a limited bandwidth) - type and origin - composition of waste - mass fractions (hulls and ends, technological waste, special waste) - fraction of metallic particles, especially Fe (low alloy steel)	description description [weight-%] [kg/can.]	TN S/TN D/S/TN D/S/TN D/TN	- general waste management - weighing of technological waste - identification of special components with defined amount of non stainless steel materials (e.g. Al, Cu, Fe as black steel, organic material)
8.	Properties of disc - compaction pressure - residual moisture - weight - diameter - remaining height - fraction of Zircaloy fines - material of cartridge - weight of empty cartridge	[MPa] [weight %] [kg] [mm] [mm] [mg/disc] description [kg]	B B B B B B B B	- design and process parameters of press resp. drying process - average determined by R&D - process layout - height measurement - result of R&D work - manufacturers certificate - cartridge layout
9.	Properties of waste package - number of discs - remaining empty volume (filling level of canister) - gas generation - Release rate of volatile nuclides	[per can.] [dm ³] [cm ³ /(can•d)] [Bq/(can•d)]	D/S B B B	- visual inspection - operational management - R&D material characterization
10.	Hydrolytic stability of waste form - corrosion behaviour in aqueous solutions - data on long-term corrosion - data on instantaneous release of individual radionuclides - hydrogen generation	[FIAP _i **] [FIAP _i /a] [FIAP _i] [cm ³ /d]	B B B B	- R&D characterization work
11.	Properties of container - material specification - weight - marking of canister and lid - dimensions: • height • wall thickness • diameter - tightness of welding seams - corrosion resistance	material no. [kg] description [mm] [mm] [mm] description description	B B/D B/D B/S B B	- manufacturers / material certificates - process qualification for lid welding
12.	Weight - total weight of the package	[kg]	D/S	- weighing of filled canister

No.	Relevant Property/ Characteristic Value	Dimension	Documen- Tation *)	Properties/ Measures Relevant for Process Control
13.	Stackability, handling - number of canisters stackable without deformation - suitable attachment means - response to deformation	number description description	B B B	- canister design, layout and testing
14.	Marking of package - individual, resistant marking	description	B/D	- visual control

*) D = Data Sheet, S = Specification, B= Residue Booklet, TN = Technical Note

) FIAP_i = Fraction of Inventory of Radionuclide **i Released into Aqueous Phase

Safety relevant nuclides

The following list contains nuclides which are relevant for safe disposal following the recent experience of waste management in Germany. The list is based on safety relevant items such as standard emplacement operation (shielding, fixation of volatile elements), incident during operation, heat production, criticality safety and long term safety and may be - to some extent - subject to adaption when the acceptance criteria for heat producing waste will be defined.

β/γ-Nuclides: H-3, C-14, Cl-36, Ca-41, Mn-54, Fe-55, Co-58, Co-60, Ni-59, Ni-63, Se-79, Kr-85, Sr-90/Y-90, Zr-93, Zr-95/Nb-95, Nb-94, Tc-99, Ru-103, Ru-106/Rh-106, Pd-107, Ag-110m, Sb-124, Sn-126, Sb-125, I-129, Cs-134, Cs-135, Cs-137, Ce-144/Pr-144, Pm-147, Sm-151, Eu-152, Eu-154, Eu-155, Ac-227, Pu-241, Pu-243, Am-242m.

α-Nuclides: Ra-226, Th-232, Pa-231, U-232, U-233, U-234, U-235, U-236, U-238, Np-237, Pu-238, Pu-239, Pu-240, Pu-242, Am-241, Am-243, Cm-242, Cm-243, Cm-244, Cm-245, Cm-247, Cf-249, Cf-251, Cf-252.

4. Erläuterung zur Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften

In Ergänzung zu der Tabelle in Abschnitt 3 werden nachfolgend zu einzelnen Kriterien bzw. Eigenschaften

- Erläuterungen abgegeben,
- Hintergrundinformation für deren Auswahl gegeben, und
- Empfehlungen für die weitere Vorgehensweise ausgesprochen.

zu 1) Gesamtaktivität

Keine Anmerkungen.

zu 2) Aktivität von Schlüsselnukliden

Die Deklaration von Schlüsselnukliden erfolgt auf Basis der Anforderungen aus dem bestimmungsgemäßen Betrieb, der Störfallanalysen, der Wärmebelastung der Wirtsfornung und der Langzeitsicherheit des Endlagers. In der Tabelle sind nur diejenigen Nuklide aufgeführt, deren Deklaration aus heutiger Sicht zwingend erforderlich ist.

Die Schlüsselnuklide werden vollständig in den Datenblättern der einzelnen Gebinde erfaßt und basieren teilweise auf Messungen bzw. auf Korrelationsrechnungen. Die Aktivitätsangaben anderer potentiell sicherheitsrelevanter Nuklide können aufgrund der bestehenden Datenbasis abgeleitet werden.

zu 3) Kritikalitätssicherheit

Mit den Angaben zum Spaltstoffgehalt wird der Nachweis der Kritikalitätssicherheit geführt. Durch das geringe Spaltstoffinventar wird sichergestellt, daß auch bei ungünstigster Verteilung der Spaltstoffe sowohl innerhalb einer Kokille als auch in benachbarten Kokillen keine kritische Anordnung zustande kommt.

zu 4) Thermische Eigenschaften

Die thermische Leistung eines Gebindes wird über die Aktivität der Einzelnuklide unter Nutzung der spezifischen Zerfallswärme der Einzelnuklide ermittelt.

zu 5) Dosisleistung

Die Ermittlung der Ortsdosisleistung erfolgt über Messung in definiertem Abstand. Dieser Meßwert wird auf die anzugebenden Ortsdosisleistungen (Oberflächen-, 1-m-Wert) umgerechnet.

zu 6) Oberflächenkontamination

Grenzwerte für die Endlagerung liegen zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vor. Die Oberflächenkontamination wird mit Hilfe von Wischtests, die in den einschlägigen Normen beschrieben sind, ermittelt.

zu 7) Eigenschaften des Rohabfalls

Die Zusammensetzung des Abfalls ist heterogen, da sowohl Hülsen und Endstücke als auch höherkontaminierte Komponenten und Materialien aus dem WA-Prozeß (Pumpen, Ventile, etc.) vermischt werden können. Der Anteil der einzelnen Bestandteile kann dabei erheblich variieren, jedoch liegt im Mittel der Anteil der Nischhülsenabfälle bei unter 10 %. Auch wird der überwiegende Aktivitätsbeitrag von den Hülsen und Endstücken geleistet.

Die Kenntnis des Eisenanteils im Abfall ist sicherheitsanalytisch von Bedeutung, weil unter Endlagerbedingungen Wasserstoffentwicklung zu erwarten ist.

Wiederaufarbeitungsabfälle bestehen im wesentlichen aus Zircaloy (BE-Hülsen) und Edelstählen (Kopf- und Fußstücke, sowie Technologieabfälle). Falls Eisen in Form von niedriglegierten Baustählen vorhanden ist, wird dies gesondert deklariert.

Der Masseanteil (pro Kokille) und der Materialtyp von besonderen Komponenten (z.B. organische Materialien in größeren Mengen) wird darüber hinaus im individuellen Datenblatt angegeben.

Restfeuchte und organische Bestandteile können in gewisser Bandbreite variieren, jedoch liegt ihr Anteil im Mittel $< 1 \%$, da die Rohabfälle vor der Kompaktierung einen Trocknungsprozeß durchlaufen und organische Materialien im Prozeß nur in sehr geringem Maße (z.B. Dichtungsmaterialien) zum Einsatz gelangen. Auch der Beitrag dieser Stoffe zur Gesamtaktivität des Gebindes ist im Mittel $< 1 \%$ anzusetzen.

zu 8) Eigenschaften des Preßlings

Das zu kompaktierende Material wird fernhantiert unter dem Gesichtspunkt der maximalen Raumausnutzung und eines hohen Verdichtungsgrades sortiert, in Büchsen verfüllt und zu einem Preßling verarbeitet.

Angaben zu den Preßlingen können aus den übergreifenden Beschreibungen des Residue Booklets entnommen werden.

Die allgemeinen Daten resultieren z.B. aus

- der maschinentechnischen Auslegung der Kompaktierungsanlage (z.B. Preßdruck oder Matrizenabmessungen)
- den Ergebnissen durchgeführter F&E-Arbeiten zur Abfallcharakterisierung (z.B. Zircaloy-Feinstaubanteil)

und müssen so beschaffen sein, daß sie für die anzustellenden sicherheitstechnischen Betrachtungen für die Endlagerung abdeckend sind.

zu 9) Eigenschaften des Gebindes

Prinzipiell soll zur Sicherstellung einer hohen mechanischen Stabilität ein möglichst hoher Füllgrad der Kokille mit Preßlingen angestrebt werden.

Ferner ist der Behälter nicht gasdicht verschlossen, um jeglichen Druckaufbau durch Radiolysegasbildung auszuschließen. Aerosole werden durch einen Sintermetallfilter zurückgehalten.

Der Arbeitskreis weist darauf hin, daß die Gebinde hohe Inventare an Kr-85 und Tritium enthalten. Strahlenschutzanforderungen während der Betriebsphase können daher Auswirkungen auf die Endlagerplanung haben.

Die Freisetzung dieser Radionuklide während der Betriebsphase muß noch näher untersucht werden, wobei im Falle des Tritiums die feste chemische Bindung in der Zircaloy-Matrix berücksichtigt werden sollte.

zu 10) Hydrolytische Beständigkeit

Soweit bei der Endlagerung der Zutritt von Grundwasser/Salzlaugen zu den Abfällen langfristig nicht ausgeschlossen werden kann, ist die hydrolytische Beständigkeit eine wichtige Kenngröße. Es sind leicht lösliche Radionuklide auf den Oberflächen der Rohabfälle von solchen zu unterscheiden, die in der Struktur der verschiedenen Feststoffmatrices fest eingebunden sind. Das leicht lösliche Radionuklidinventar ist instantan mobilisierbar, wohingegen strukturell gebundene Radionuklide erst nach Korrosion der Feststoffmatrices freigesetzt werden können. Darüber hinaus können sich bei Kontakt mit Grundwässern/Salzlaugen schwerlösliche Radionuklidphasen bilden, die den Anteil freisetzbarer Radionuklide limitieren. Die notwendigen Daten können mit Auslaugversuchen an typischen Rohabfallarten ermittelt werden.

zu 11) Eigenschaften des Behälters

Der Behälter erlaubt eine einfache Handhabung und verhindert eine Kontamination der Hantierungseinrichtungen des Endlagers. Bei der Endlagerung hat der Behälter

voraussichtlich keine langfristige Barrierenfunktion. Es ist aber sicherzustellen, daß durch geeignete Dimensionierung, Werkstoffauswahl und Lagerumgebung eine Kokille nach langer Zwischenlagerzeit noch problemlos handhabbar ist (Korrosion, Verformung etc.).

zu 12) Gebindemasse

Keine Anmerkungen.

zu 13) Stapelbarkeit, Handhabung

Im Falle der Bohrlochlagerung muß die begrenzte Stapelbarkeit der Kokillen berücksichtigt werden.

zu 14) Kennzeichnung des Gebindes

Die Kennzeichnung der Kokillen muß eine eindeutige Identifikation ermöglichen.

5. Literatur

- [1] B.-R. Martens, Produktkontrolle Radioaktiver Abfälle - Schachtanlage Konrad - Stand: Dezember 1995, ET-IB-45-REV-03, Bundesamt für Strahlenschutz, Salzgitter.
- [2] B.-R. Martens et al., Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle und Maßnahmen zur Produktkontrolle radioaktiver Abfälle, Teil II: Produktkontrolle, Stand Dezember 1996, ET-IB-85/2, Bundesamt für Strahlenschutz, Salzgitter.
- [3] Stellungnahme Nr. 6 "Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für HAW-Glasprodukte", Arbeitskreis HAW-Produkte des BMFT, September 1993 (dieser Bericht)
- [4] Quality Assurance Requirements and Methods for HLLW Package Acceptability, IAEA-TEC DOC-680, IAEA, Vienna 1992.
- [5] Waste Acceptance Product Specifications for Vitrified High-level Waste Forms EM-WAPS, DOE Office of Environmental Restoration and Waste Management, U.S. Dept. of Energy, Germantown/Md., Feb. 1993.
- [6] J. Wolf: Anleitung zur Erstellung von Handbüchern im Rahmen der Verfahrensqualifikation, KFA-ICT/PKS-1B-54/87.
- [7] Specification du Colis de Déchets-Compactés (CSD-C), COGEMA-Dokument 300 AQ 051, Rev. 0, 27. Februar 1997 (Entwurf).

6. Mitglieder des Beratungsgremiums

An der Erarbeitung der Stellungnahme haben mitgewirkt:

- **Herr Dr. H. Brücher**, Forschungszentrum Jülich (FZJ), Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik
- **Herr Dr. K. D. Closs**, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Projektträger Entsorgung des BMBF
- **Herr Dr. A. K. Dé**, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK)
- **Herr Prof. Dr. H. Gies**, Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS), Bereich Endlagersicherheitsforschung, Braunschweig
- **Herr Dr. B. Grambow**, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Arbeitskreisvorsitzender
- **Herr Dr. H.-J. Herbert**, Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS), Bereich Endlagersicherheitsforschung, Braunschweig
- **Herr Dr. W. Kunz**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Essen
- **Herr Dr. A. Loida**, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
- **Herr Dr. B.-R. Martens**, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Salzgitter
- **Herr Priv. Doz. Dr. R. Odoj**, Forschungszentrum Jülich (FZJ), Produktkontrollstelle des BfS
- **Herr Dr. K.-H. Schmid**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Essen
- **Herr Dr. O. Schulze**, Bundesanstalt für Geowissenschaften - und Rohstoffe (BGR), Hannover
- **Herr Dr. G. Tittel**, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Salzgitter

Stellungnahme Nr. 8

Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für konditionierte LWR-Brennelemente in Endlagergebinden (POLLUX-Behälter und Brennstabkokille)

Arbeitskreis "HAW-Produkte"

März 1999

INHALT

- Vorwort
- 1. Einleitung und Zielsetzung
- 2. Grundlagen
- 3. Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften
- 4. Erläuterung zur Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften
- 5. Literatur
- 6. Mitglieder des Beratungsgremiums

Vorwort

Mit der Novelle des Atomgesetzes im Jahre 1994 wurde die Direkte Endlagerung von Brennelementen in Deutschland als ein möglicher Entsorgungsnachweis gesetzlich festgeschrieben. Aktive endlagerfähige Gebinde für diesen Entsorgungsweg sind bisher weltweit noch nicht hergestellt worden. Technisch erprobt werden soll diese Konditionierungsform der bestrahlten Brennelemente zur Herstellung endlagerfähiger Gebinde erstmalig in der Pilotkonditionierungsanlage (PKA), die am Standort des Zwischenlagers TBL-G in Gorleben errichtet wird.

In der PKA werden die Brennelemente in ihre Stäbe, Endstücke und sonstige Strukturteile zerlegt. Die Stäbe werden in speziell für die Direkte Endlagerung konzipierte Behälter eingefüllt und durch Aufschiessen eines Deckels fest eingeschlossen. Das nachfolgend zugrunde gelegte Referenzkonzept ist die Verbringung der Endlagergebände in ein Endlager in einer Salzformation.

Für die derzeit in Betracht gezogenen Einlagerungskonzepte wurden zwei Behälter- bzw. Gebindetypen entwickelt: der vollabgeschirmte POLLUX-Behälter für die Streckeneinlagerung und die in ihren Abmessungen einer verlängerten Glaskokille entsprechende Brennstabkokille (BSK) für die Bohrlochlagerung.

Soweit zukünftig eine Endlagerung in anderen geologischen Formationen als einer Salzformation in Betracht gezogen wird, könnte aus heutiger Sicht eine zusätzliche Verpackung der Abfälle unter Verwendung anderer korrosionsbeständiger Werkstoffe (z. B. Titan, Kupfer oder Hasteloy C4) erforderlich werden. Das Korrosionsverhalten dieser Werkstoffe hängt weitgehend vom geologisch vorgegebenen Milieu eines derartigen Endlagers ab. Da Festlegungen zur Untersuchung anderer Einlagerungsformationen bisher nicht getroffen wurden und da eine derartige Verpackung ohne weiteres auch nachträglich vorgenommen werden kann, werden nachfolgend derartige zusätzliche Verpackungen nicht weiter betrachtet.

1. Einleitung und Zielsetzung

Für die Spezifizierung von Anforderungen an radioaktive Abfälle zur Endlagerung sowie zur Festlegung von Kenngrößen für die im Rahmen der Produktkontrolle radioaktiver Abfälle durchzuführende Verfahrensqualifikation sind die "endlagerrelevanten Eigenschaften und Kenngrößen" zu identifizieren. Für die Endlagerung von Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeleistung in der Schachtanlage Konrad ist dies bereits geschehen [1, 2], ebenso für HAW-Glaskokillen [3] und kompaktierte Abfälle (CSD-C) [4], deren Endlagerung in einer Salzformation vorgesehen ist. Nachfolgend werden derartige Eigenschaften und Kenngrößen **für Kernbrennstoffe** definiert, deren direkte Endlagerung durch die AtG-Novelle von 1994 ermöglicht wird.

Seit 1979 werden hierzu Forschungs- und Entwicklungsarbeiten des Bundes sowie der Industrie durchgeführt; sie haben unter Bezug auf eine Endlagerung im Salz zu Endlagergebinden wie dem POLLUX-Behälter und der Brennstabkokille (BSK) geführt, die im wesentlichen in der im Auftrag des BfS von der DBE erstellten "Aktualisierung des Konzepts Endlager Gorleben" beschrieben sind [5].

Für die zukünftige Konditionierung von Abfällen mit bestrahlten Kernbrennstoffen als Abfallprodukt gilt es, dem Hersteller in Analogie zu den HAW-Kokillen und den CSD-C diejenigen endlagerrelevanten Eigenschaften und Kenngrößen vorzugeben, deren Spezifizierung aus heutiger Sicht Vorbedingung für die spätere Annahme im Endlager des Bundes sein wird. Das Planfeststellungsverfahren für das Endlager wird diese Angaben zur Beurteilung der Sicherheit mit berücksichtigen; sie sind daher wie nachfolgend festgelegt zu erfassen und zu dokumentieren.

Eine quantitative Festlegung von Anforderungen kann erst am Ende eines iterativen Prozesses stehen und ist derzeit noch nicht möglich. Durch Identifikation endlagerrelevanter Eigenschaften sollen als Basis für den iterativen Prozeß von Endlagerauslegung, Entwicklung von detaillierten Einlagerungskonzepten und Sicherheitsanalysen die für die Endlagerung relevanten Eigenschaften bereits zum Zeitpunkt der Konditionierung vollständig ermittelt werden.

Zielsetzung der Verfahrensqualifikation ist es, die endlagerrelevanten Eigenschaften und Daten bereits bei der Konditionierung der Abfälle unter Beteiligung unabhängiger Sachverständiger so zu erfassen, daß spätere zerstörungsfreie oder zerstörende Untersuchungen an den Abfallprodukten zum Nachweis der Einhaltung der Annahmebedingungen für das Endlager vermieden werden können.

Bei der Erstellung dieser Unterlage wurden vom Arbeitskreis weitere Fachleute hinzugezogen. Die Zusammensetzung des Beratungsgremiums ist in Abschnitt 6 genannt.

2. Grundlagen

Als Basis für die Erstellung der Tabelle in Abschnitt 3 wurden folgende Dokumente herangezogen:

- Zusammenstellung der endlagerrelevanten Eigenschaften für Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeleistung für das geplante Endlager "Konrad" [1, 2]
- Technisches Dokument der IAEA zur Qualitätssicherung bei der Konditionierung von hochradioaktiven Abfällen (Verglasung und direkte Endlagerung) [6]
- US-DOE-Dokument über Anforderungen an verglaste Abfälle [7]
- Stellungnahme Nr. 6 "Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für HAW-Glasprodukte", Arbeitskreis HAW-Produkte des BMFT, September 1993 [3].
- Stellungnahme Nr. 7 "Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für kompaktierte, wärmeentwickelnde Festabfälle (CSD-C), Arbeitskreis HAW-Produkte, Mai 1998 [4].

Prinzipiell wurde bei der Erstellung der Tabelle in Abschnitt 3 hinsichtlich der endlagernden Brennelemente in einem abgeschirmten Endlagerbehälter (POLLUX) bzw. in einer teilabgeschirmten Brennstabkokille (BSK) folgendermaßen vorgegangen:

- Analyse der in den o. g. Literaturstellen genannten Eigenschaften und Auswahl der zutreffenden Parameter.
- Analyse des gegenwärtigen Kenntnisstandes zur Direkten Endlagerung und daraus resultierende Definition relevanter Eigenschaften.

3. Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften

Es wurden 12 endlagerrelevante Eigenschaften mit den zugehörigen Kenngrößen bzw. Anforderungen identifiziert, die in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet sind. Durch diese Eigenschaften wird das Abfallprodukt nach heutigem Kenntnisstand ausreichend für die spätere Entscheidung über die Einhaltung der noch festzulegenden Endlagerungsbedingungen charakterisiert.

Die Tabelle ist so aufgebaut, daß den endlagerrelevanten Eigenschaften jeweils produkt- oder prozeßrelevante Kenngrößen zugeordnet sind. Die Einhaltung der Endlagerungsbedingungen kann somit durch geeignete Festlegung und Überwachung dieser Kenngrößen nachgewiesen werden. Dies ist insbesondere für die Erarbeitung eines Handbuchs zur Verfahrensqualifikation in Anlehnung an [8] sowie das anschließende Qualifikationsverfahren des Konditionierungsprozesses von Bedeutung.

Die mit "D" versehenen Kenngrößen sollen in ein Abfalldatenblatt für jedes individuelle Gebinde aufgenommen werden. In bestimmten Fällen (z. B. bei verschiedenen Brennelementtypen) genügt ein Verweis auf die in den Spezifikationen genannte Klassifizierung. Die mit "S" bezeichneten Angaben sind Bestandteil in einer allgemeinen Spezifikation zur Charakterisierung des Abfallstroms. Weitere Informationen werden in Form von technischen Beschreibungen und Dokumentationen gegeben.

**Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen
für konditionierte LWR-Brennelemente in Endlagergebinden
(*POLLUX-Behälter und Brennstabkockille [BSK]*)**

Stand 02.03.1999

Nr.	Endlagerrelevante Eigenschaften Kenngrößen/Anforderungen	Dimension	Dokumentation	Kontrollverfahren
1.	Gesamtaktivität - β/γ -Aktivität - α -Aktivität - Neutronenquellstärke	Bq/Geb. Bq/Geb. s^{-1} /Geb.	D/S D/S D/S	- Bestimmung der Aktivität anhand von BE-Abbrand-, Abkling- und Aktivierungsrechnungen
2.	Aktivitäten relevanter Radionuklide - Aktivierungsprodukte (Co-60, Cl-36 etc.) - Flüchtige Nuklide (H-3, Kr-85, C-14, I-129, Rn-222 {als Ra-226} etc.) - Spaltprodukte (Cs-137, Sr-90, etc.) - Aktinide (Np-237, Am-241, Cm-244, U- und Pu-Isotope etc.) <i>Eine Aufstellung sämtlicher sicherheitsrelevanter Nuklide findet sich am Ende der Tabelle.</i>	Bq/Geb. Bq/Geb. Bq/Geb. Bq/Geb.	D/S D/S D/S D/S	- BE-Abbrand-, Abkling- und Aktivierungsrechnung
3.	Kritikalitätssicherheit - Spaltstoffkonzentration <ul style="list-style-type: none"> • Uran-Gehalt (U-233, U-235) • Pu-Gehalt (Pu-239, Pu-241) - Konzentration weiterer spaltbarer Aktinide (Pu, Np, Am, Cm, Cf) - Neutronen-Absorber - Moderator-/Reflektormaterialien - Spaltstoffverteilung (lokale Spaltstoffkonzentration)	g/Geb. g/Geb. g/Geb. g/Geb. g/Geb. g/l	D/S D/S D/S D/S D/S D/S	- BE-Identifizierung und BE-Abbrand- und Abklingrechnung - techn. Beschreibung - techn. Beschreibung - techn. Beschreibung
4.	Thermische Eigenschaften - Thermische Leistung	kW/Geb.	D/S	- Berechnung über Aktivitätsinventar
5.	Dosisleistung am Gebinde - γ (Oberfläche) - γ (in 1 m Abstand) - n (Oberfläche) - n (in 1 m Abstand)	Gy/h Gy/h Gy/h Gy/h	D/S D/S D/S D/S	- Messung am POLLUX-Endlager-bzw. Transportbehälter, Rechnung für BSK
6.	Oberflächenkontamination - α -Kontamination - β/γ -Kontamination	Bq/cm ² Bq/cm ²	D/S D/S	- Messung an POLLUX-Endlager- bzw. Transportbehälter, technische Beschreibung für BSK als Nachweis

Nr.	Endlagerrelevante Eigenschaften Kenngrößen/Anforderungen	Dimension	Dokumentation	Kontrollverfahren
7.	<p>Beschreibung des Abfallproduktes</p> <ul style="list-style-type: none"> - BE-Typ, Art und Herkunft (z. B. DWR, SWR, MOX; Anfangsanreicherung; Pu/U-Verhältnis, Pu- und U-Vektor (WAU) bei MOX-BE; abgebendes KKW; Standzeit; Entladedatum) - Abbrand - Mittlere lineare Stableistung - Länge und Durchmesser der BE-Stäbe - Anteil von Defektstäben, Material- und Einsatzdaten ersatzweise eingesetzter Blindstäbe (dummies) - Masse an Schwermetall (U, Pu) im <ul style="list-style-type: none"> • Gebinde • im Brennstab (BS) - Masse des Hüllrohrmaterials - Art des Hüllrohrmaterials - Masse von Abstandshaltern, Endstücken und anderen Strukturteilen - Art der vorgenannten Teile - Freies Volumen im Brennstabplenum - Gasförmige Bestandteile - Restfeuchte - Restvolumen - Füllgas (z. B. He, Luft) 	<ul style="list-style-type: none"> - MWd/t W/m mm - kg/Geb. kg/BS kg/Geb. - kg/Geb. - l/Geb. - - l/Geb. - 	<ul style="list-style-type: none"> D/S D/S D/S D/S D/S D/S D/S S S S S S D/S D/S S S 	<ul style="list-style-type: none"> - BE-Beschreibung, Materialbeschreibung, Verfahrensbeschreibung, Gebindebeschreibung, Identifikation und Verfolgung individueller Brennelemente und Brennstäbe - Dokumentation für Defektstäbe - Dokumentation für Defektstäbe
8.	<p>Hydrolytische Beständigkeit und Radionuklidfreisetzung</p> <ul style="list-style-type: none"> - Abfallprodukt <ul style="list-style-type: none"> • Korrosionsverhalten in relevanten Lösungen, Langzeitkorrosionsrate • Instantane Freisetzung relevanter Nuklide • Wasserstoffentwicklung • Freisetzungverhalten von Radionukliden aus Brennstoffmatrix, Hüllrohren und Strukturteilen - Endlagerbehälter (inkl. Schweißnähte) <ul style="list-style-type: none"> • Korrosionsverhalten in relevanten Lösungen, Langzeitkorrosionsrate • Wasserstoffentwicklung 	<ul style="list-style-type: none"> FIAP_i/a FIAP_i m³/a - µm/a m³/a 	<ul style="list-style-type: none"> S S S S S S 	<ul style="list-style-type: none"> - Ergebnisse relevanter F&E-Arbeiten

Nr.	Endlagerrelevante Eigenschaften Kenngrößen/Anforderungen	Dimension	Dokumentation	Kontrollverfahren
9.	Beschreibung und Qualität des Endlagerbehälters - Werkstoffspezifikation - Verpackung (Innenbehälter, Außenbehälter, Verschluss) - Leergewicht - Dimension • Höhe • Durchmesser • Wandstärke - Dichtheit von Schweißnähten - Korrosionsschutz (Grundwerkstoff, Schweißnaht) - Mechanische und thermische Stabilität des POLLUX-Behälters	Bezeichnung - kg mm mm mm - - -	D/S D/S D/S D/S D/S D/S D/S D/S	- Dokumentation und begleitende Fertigungskontrolle, Bauartprüfung - Qualifizierung des Schweißverfahrens, Schweißparameter, fertigungsbegleitende Kontrollmaßnahmen - Bauartprüfung als Endlagerbehälter
10	Endlagergebundemasse	kg	D/S	- Wägung bzw. Berechnung
11	Mechanische Eigenschaften - Handhabbarkeit, geeignete Anschlagmittel - Stapelbarkeit/mechan. Stabilität • Gebindeanzahl - Integrität des Gebindes • während der Betriebsphase • bei Auflaufen des Gebirgsdrucks • bei Absturz (Bohrlochlagerung)	- - Anzahl - - -	S S S S S	- Bauartprüfung, Beschreibung Rechnung
12	Kennzeichnung des Endlagergebindes - eindeutig, unverwechselbar, dauerhaft	-	D/S	- visuelle Kontrolle, bei BSK i. V. m. Dokumentationskontrolle

FIAP_i = Fraction of Inventory of Radionuclide **i** Released into Aqueous Phase

D = Gebindebegleitdokumentation, S = Spezifikation

Sicherheitsrelevante Nuklide

Die nachfolgende Aufstellung enthält die sicherheitsrelevanten Nuklide für die sichere Einlagerung im Endlager gemäß dem aktuellen Stand der Erfahrungen zur Entsorgung radioaktiver Abfälle in Deutschland. Die Aufstellung basiert auf sicherheitsrelevanten Kriterien wie 'Bestimmungsgemäßer Einlagerungsbetrieb' (Abschirmung, Rückhaltung flüchtiger Radionuklide), 'Störfälle während der Betriebsphase', 'Wärmebelastung des Wirtsgesteins', 'Kritikalitätssicherheit' und 'Langzeitsicherheit'. Die Liste kann ggf. ergänzt werden, wenn die Annahmebedingungen für wärmeproduzierende Abfälle endgültig definiert werden.

β/γ-Nuklide: H-3, C-14, Cl-36, Ca-41, Mn-54, Fe-55, Co-58, Co-60, Ni-59, Ni-63, Se-79, Kr-85, Sr-90/Y-90, Mo-93, Zr-93, Zr-95/Nb-95, Nb-94, Tc-99, Ru-103, Ru-106/Rh-106, Pd-107, Ag-110m, Sb-124, Sn-126, Sb-125, I-129, Cs-134, Cs-135, Cs-137, Ce-144/Pr-144, Pm-147, Sm-147, Sm-151, Eu-152, Eu-154, Eu-155, Ho-166m, Ac-227, Pu-241, Pu-243, Am-242m.

α-Nuklide: Ra-226, Th-232, Pa-231, U-232, U-233, U-234, U-235, U-236, U-238, Np-237, Pu-238, Pu-239, Pu-240, Pu-242, Am-241, Am-243, Cm-242, Cm-243, Cm-244, Cm-245, Cm-247, Cf-249, Cf-251, Cf-252.

4. Erläuterung zur Liste der endlagerrelevanten Eigenschaften

In Ergänzung zu der Tabelle in Abschnitt 3 werden nachfolgend zu einzelnen Eigenschaften

- Erläuterungen abgegeben,
- Informationen für deren Auswahl gegeben und
- Empfehlungen für die weitere Vorgehensweise ausgesprochen.

Vom Abfallverursacher bzw. Konditionierer ist durch geeignete Verfahrensführung sicherzustellen, daß sämtliche endlagerrelevanten Eigenschaften oder Kenngrößen mit hinreichender Zuverlässigkeit bzw. Genauigkeit ermittelt und dokumentiert werden. Der diesbezügliche Nachweis erfolgt im Rahmen der Produktkontrolle.

zu 1) Gesamtaktivität

Die α - und β/γ -Gesamtaktivität sowie die Neutronenquellstärke werden über gängige Abbrand-, Aktivierungs- und Abklingrechnungen (z. B. KORIGEN, OREST etc.) zum Zeitpunkt der Einlagerung ermittelt.

zu 2) Aktivität relevanter Radionuklide

Die Deklaration von relevanten Nukliden erfolgt im Hinblick auf Anforderungen aus dem bestimmungsgemäßen Betrieb, den Störfallanalysen, der Wärmebelastung des Wirtsgesteins und der Langzeitsicherheit des Endlagers. In der Tabelle sind nur diejenigen Nuklide aufgeführt, deren Deklaration aus heutiger Sicht erforderlich ist.

Die Radionuklide werden vollständig in den Datenblättern der einzelnen Gebinde erfaßt und basieren auf gängigen Abbrand-, Aktivierungs- und Abklingrechnungen.

zu 3) Kritikalitätssicherheit

Bei Fragen zur Kritikalitätssicherheit ist zu berücksichtigen, daß bei der Direkten Endlagerung erheblich größere Mengen an Uran und Plutonium (sowie höhere Aktiniden) als im Falle der Wiederaufarbeitungsabfälle in Betracht zu ziehen sind. Der Anteil an spaltbarem Material (Uran-, Plutonium-Isotope) pro Gebinde liegt rechnerisch über der kritischen Masse der reinen Elemente unter idealen Moderationsbedingungen. Im Endlager wird insbesondere durch die geometrische Anordnung der Spaltstoffe und ihre Mischung mit thermisch nicht spaltbaren Aktiniden und Spaltprodukten Unterkritikalität gewährleistet. Unzulässige Änderungen der geometrischen Anordnung der Spaltstoffe in der Nachbetriebsphase sind im Rahmen geologischer Betrachtungen auszuschließen.

Wesentlich für den Nachweis der Unterkritikalität ist die dichte Packung der Brennstäbe im Gebinde, da diese eine reaktivitätserhöhende Moderation bzw. Thermalisierung der Spontanspaltungsneutronen weitestgehend unterbindet. Diese Anordnung wird im Endlager in einer Salzformation durch den Druck des auflaufenden Gebirges stabilisiert. In anderen Wirtformationen kann die Stabilisierung durch eingefügte geotechnische Barrieren erfolgen.

Der Arbeitskreis geht davon aus, daß sowohl in der Betriebsphase als auch in der Nachbetriebsphase sowohl bei der Strecken- als auch Bohrlochlagerung eine Kritikalität, verursacht durch die Abfallgebinde, nicht entstehen kann. Weiterführende Nachweise hat der Antragsteller erforderlichenfalls zu führen. Der Arbeitskreis ist der Meinung, daß in der Liste der Eigenschaften alle Daten erfaßt sind, auf deren Basis der Nachweis erbracht werden kann.

zu 4) Thermische Eigenschaften

Die thermische Leistung eines Gebindes wird über die Aktivität der Einzelnuclide (siehe Punkt 2) unter Nutzung der jeweiligen spezifischen Zerfallswärme ermittelt.

zu 5) Dosisleistung am Gebinde

Sofern das Endlagergebinde identisch mit der Transporteinheit für den Transfer vom Zwischen- ins Endlager ist (POLLUX-Behälter), gelten sowohl die diesbezüglichen Vorschriften des Transportrechtes wie auch ggf. weitergehende Anforderungen des Endlagers.

Für die Strahlenbelastung des Wirtsgesteins ist im Falle der nur teilabgeschirmten BSK praktisch ausschließlich die γ -Dosis des Nuklides Cs-137 verantwortlich, das wegen der relativ kurzen Halbwertszeit ($t_{1/2} = 30,2$ a) keine Auswirkungen auf die Langzeitsicherheit hat. α - und β -Strahler werden durch das Kokillenmaterial vollständig abgeschirmt. Wegen ihrer großen Reichweite werden Neutronen keine relevante Schädigung des Wirtsgesteins hervorrufen.

zu 6) Oberflächenkontamination

Sofern das Endlagergebäude identisch mit der Transporteinheit für den Transfer vom Zwischen- ins Endlager ist (POLLUX-Behälter), gelten sowohl die diesbezüglichen Vorschriften des Transportrechtes wie auch ggf. weitergehende Anforderungen des Endlagers.

Für den Endlagerbetrieb wird die Oberflächenkontamination auf ein technisch sinnvolles Mindestmaß reduziert, so daß sämtliche Handhabungswerkzeuge kontaminationsfrei bleiben und im Endlager keine Radionuklide in die Bewitterung (Atemluft) gelangen.

zu 7) Beschreibung des Abfallproduktes

Die Beschreibung des Abfallproduktes (und der Brennelemente) muß hinreichend sein, um auch in späteren Jahren alle eventuellen Fragen abdecken zu können. Die unter Punkt 7 genannten Größen wurden so strukturiert, daß auch andere nicht explizit ausgewiesene Parameter darüber ableitbar sind. So sind z. B. durch die Angabe von Werkstoff-Nummern alle relevanten Eigenschaften eines Materials über die Literatur zugänglich.

zu 8) Hydrolytische Beständigkeit und Radionuklidfreisetzung

Da bei der Endlagerung im Salz das Gebirge die Barrierenfunktion übernimmt, treten Fragen zur Korrosion des Behälters und chemischer Angriffe auf das Einlagerungsgut nur unter folgenden Aspekten auf:

a) Laugenzutritt bei noch nicht verschlossenem Endlager

Hierbei ist sicherzustellen, daß das Gebinde während der Betriebsphase des Lagers (ca. 50 Jahre) intakt und hantierbar bleibt. Endlagerrelevante Eigenschaften des Behälters sind die Qualität der verwendeten Werkstoffe und des Schweißverfahrens, die durch die Korrosions- bzw. Wasserstoffbildungsrate gekennzeichnet werden, deren Zeitabhängigkeit zu beachten ist.

b) Langzeitkorrosion durch Feuchte im Salz oder bei Kontakt mit Laugentaschen

Da sich auch im trocknen Salzgestein ca. 200 ml Wasser pro Kubikmeter befinden bzw. das Vorhandensein von Laugentaschen nicht restlos auszuschließen ist, wird bei Langzeitbetrachtungen (siehe Punkt 3) das Auftreten von chemischen Reaktionen vermutet. Bei einem von der Biosphäre abgeschlossenen System ist dies aber hinsichtlich der Rückhaltung von Radionukliden unerheblich. Der Nachweis ist im Rahmen der Sicherheitsanalyse zu führen.

zu 9) Beschreibung und Qualität des Endlagerbehälters

Dem mit Brennstäben befüllten Behälter kommt für den Zeitraum der Betriebs- und Nachbetriebsphase eine Barrierenfunktion zu (siehe Punkt 3). Daher ist Korrosionsfestigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Gebirgsdruck (ca. 30 MPa) erforderlich. Dies ist durch die Bauart des Behälters zu gewährleisten.

Sollte nach Abschluß der Erkundungen der Endlagerformation im Falle der dünnwandigeren BSK (im Vergleich zum POLLUX) aufgrund sicherheitsanalytischer Betrachtungen ein verstärkter Korrosionsschutz erforderlich werden, könnte dies durch ein zusätzliches Overpack erreicht werden. Dieser Fall muß daher für die Konditionierung nicht berücksichtigt werden.

zu 10) Endlagergebundemasse

Bei der Festlegung einer maximalen Endlagergebundemasse (POLLUX-Behälter) bzw. der Masse eines das Gebinde befördernden Transferbehälters (BSK + Abschirmbehälter) sind die technischen Gegebenheiten des Bergbaus (u. a. die Seilfahrt) zu berücksichtigen.

zu 11) Mechanische Eigenschaften

Das Gebinde ist so auszulegen, daß es während der Einlagerungs- und frühen Nachbetriebsphase des Endlagers dem Gebirgsdruck standhält. Dies begründet sich im wesentlichen durch die Anforderungen zur Kritikalitätssicherheit und zu einem hier unterstellten Laugenzutritt während der Betriebsphase des Endlagers (siehe Punkt 8).

Im Falle der Bohrlochlagerung muß bei großen Bohrlochtiefen über mehrere hundert Meter die begrenzte Stapelfähigkeit der Brennstabkokillen berücksichtigt werden.

Falls der Absturz einer Brennstabkokille ins Bohrloch prinzipiell nicht auszuschließen ist, müssen Aussagen über die Stabilität des Gebindes unter diesem Lastfall getroffen werden. Soweit der Absturz einer Brennstabkokille durch geeignete Auslegung der Absenkeinrichtung vermieden werden kann, ist ein Nachweis der mechanischen Stabilität und Maßhaltigkeit des Pilzdeckels und ein Nachweis der Vermeidung von Vorschädigungen dieses Pilzdeckels durch unsachgemäße Handhabung oder Lagerung zu führen.

zu 12) Kennzeichnung des Gebindes

Die Kennzeichnung des Endlagergebindes muß eine eindeutige Identifikation ermöglichen.

5. Literatur

- [1] B.-R. Martens, Produktkontrolle Radioaktiver Abfälle - Schachtanlage Konrad - Stand: Dezember 1995, ET-IB-45-REV-03, Bundesamt für Strahlenschutz, Salzgitter.
- [2] B.-R. Martens et al., Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle und Maßnahmen zur Produktkontrolle radioaktiver Abfälle, Teil II: Produktkontrolle, Stand Dezember 1996, ET-IB-85/2, Bundesamt für Strahlenschutz, Salzgitter.
- [3] Stellungnahme Nr. 6 "Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für HAW-Glasprodukte", Arbeitskreis HAW-Produkte des BMFT, September 1993 (dieser Bericht)
- [4] Stellungnahme Nr. 7 "Endlagerrelevante Eigenschaften und Kenngrößen für kompaktierte, wärmeentwickelnde Festabfälle (CSD-C), Arbeitskreis HAW-Produkte, Mai 1998 (dieser Bericht)
- [5] Aktualisierung des Konzepts "Endlager GORleben" (vorläufiger Abschlußbericht), vom 25.11.97, erstellt von DBE im Auftrag des BfS (*)
- [6] Quality Assurance Requirements and Methods for HLW Package Acceptability, IAEA-TEC DOC-680, IAEA, Vienna 1992.
- [7] Waste Acceptance Product Specifications for Vitrified High-level Waste Forms EM-WAPS, DOE Office of Environmental Restoration and Waste Management, U.S. Dept. of Energy, Germantown/Md., Feb. 1993.
- [8] J. Wolf: Anleitung zur Erstellung von Handbüchern im Rahmen der Verfahrensqualifikation, KFA-ICT/PKS-1B-54/87.

(*) unveröffentlicht

6. Mitglieder des Beratungsgremiums

An der Erarbeitung der Stellungnahme haben mitgewirkt:

- **Herr Dr. K. D. Closs**, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Projektträger Entsorgung des BMBF/BMWi
- **Herr Dr. A. K. Dé**, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK)
- **Herr Prof. Dr. B. Grambow**, Ecole des Mines de Nantes, France, ehem. Arbeitskreisvorsitzender
- **Herr Dr. H.-J. Herbert**, Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS), Bereich Endlagersicherheitsforschung, Braunschweig
- **Herr Dr. B. Kienzler**, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Arbeitskreisvorsitzender
- **Herr Dr. W. Kunz**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Essen
- **Herr Dr. A. Loida**, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
- **Herr Dr. B.-R. Martens**, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Salzgitter
- **Herr Prof. Dr. R. Odoj**, Forschungszentrum Jülich (FZJ), Leiter des Instituts für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik, Leiter der Produktkontrollstelle des BfS
- **Herr Dr. K.-H. Schmid**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Essen
- **Herr Dr. O. Schulze**, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover
- **Herr Dr. G. Tittel**, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Salzgitter

Stellungnahme Nr. 9

Strahlenbeständigkeit von HAW-Glasprodukten

Arbeitskreis "HAW-Produkte"

März 2001

INHALT

Vorwort

1. Zusammenfassung
2. Generelle Strahleneffekte in Gläsern
3. Nationale und internationale experimentelle Arbeiten zu Strahlenschäden in HAW-Glasprodukten
4. Ergebnisse von experimentellen Untersuchungen
5. Vergleich der in HAW-Glas auftretenden Neutronen- und α -Dosis
6. Bewertung der Strahleneffekte in HAW-Glas
7. Literaturverweis
8. Mitglieder des Beratungsgremiums

Vorwort

Der Arbeitskreis HAW-Produkte befasste sich in der Vergangenheit mehrfach mit der Fragestellung der Strahlenbeständigkeit von verglasten hochradioaktiven Abfällen aus der Wiederaufarbeitung. Erstmals wurden im Jahr 1990 Fragen zur Entmischung und Kristallisation, Phasentrennung, Keimbildung, strahleninduzierten Diffusion von Alkalien und He-Diffusion bzw. Akkumulation bewertet und in einer Stellungnahme zusammengefasst [1]. Es konnten keine gravierenden sicherheitsrelevanten Eigenschaftsänderungen identifiziert werden. F&E-Arbeiten zur Thermodiffusion wurden initiiert und die damaligen Ergebnisse anhand von Langzeitexperimenten im Jahr 1999 überprüft.

Weitere Arbeiten dieses Arbeitskreises betrafen die Weiterentwicklung der Stellungnahmen bezüglich der endlagerrelevanten Eigenschaften von HAW-Glasprodukten, sowie ein Vergleich der typischen Werte der Glasprodukte von COGEMA und BNFL. Die Arbeiten stellen eine Grundlage für die endzulagernden HAW-Glasprodukte dar und gelten für die Rückführung der COGEMA und BNFL HAW-Glasprodukte nach Deutschland. Die Aussagen sind auch Basis für die Beurteilung der Produktqualität der in der Verglasungseinrichtung Karlsruhe (VEK) hergestellten HAW-Glasprodukte.

In seiner Sitzung am 20.-21.3. und 25. - 26. 9. 2000 diskutierte der Arbeitskreis HAW-Produkte den Stand des Wissens über die Strahlenschädigung von HAW-Borosilikatgläsern.

1. Zusammenfassung

Die wichtigste Aufgabe des Glasproduktes ist die Fixierung der Radionuklide in einem mechanisch stabilen Festkörper, vorwiegend durch Einbindung in die Glasstruktur auf molekularer Ebene. Strahlung wirkt auf hochradioaktive Glasprodukte sowohl während der Zwischenlagerung als auch im Endlager ein. Der Einfluss von Strahleneffekten auf die Eigenschaften von Borosilikatgläsern ist gut bekannt. Eine Freisetzung von Radionukliden aus den HAW-Glasprodukten kann nur bei einem unterstellten Kontakt mit wässrigen Lösungen erfolgen, nicht allein durch Strahlenschäden. Im Rahmen der Arbeiten zur Beschreibung des Quellterms für die Freisetzung von Radionukliden aus HAW-Borosilikatgläsern wurden die Strahlungseffekte berücksichtigt. Der Energieeintrag durch Strahlung stellt die Eignung der Glasmatrix zur Fixierung von hochradioaktiven Abfällen nicht in Frage.

Glas unterliegt in Kontakt mit Wasser bzw. wässrigen Lösungen Korrosionsprozessen und selektivem Herauslösen von Radionukliden. Anfänglich aufgelöste Stoffe fallen zum Teil sofort wieder aus, und es bilden sich neue sekundäre feste Phasen. In die Struktur dieser Reaktionsprodukte werden zahlreiche radioaktive Elemente eingebunden und somit in einer geochemisch stabilen Matrix fixiert.

Langfristig wirksam für die Mobilisierung von Radionukliden und die Bildung von neuen sekundären festen Phasen durch Ausfällungsprozesse sind thermodynamisch/geochemisch kontrollierte Vorgänge, die unabhängig von Strahlungseffekten ablaufen. Die gemessenen Raten der Glaskorrosion an hochradioaktiven und an inaktiv simulierten Glasprodukten der gleichen chemischen Zusammensetzung erwiesen sich als gleich. Der mögliche Einfluss von Neutronenstrahlung auf die Eigenschaften der Glasprodukte ist vernachlässigbar, da Strahlenschäden durch α -, β - und γ -Strahlung vielfach höher sind.

Im Folgenden wird eine Darstellung der Kenntnisse über Strahlenschädigung von HAW-Glasprodukten vorgelegt.

2. Generelle Strahleneffekte in Gläsern

Zu Strahleneffekten in HAW-Glasprodukten liegen zahlreiche Publikationen und verschiedene Zusammenfassungen des heutigen Wissensstand vor. Die vorliegende Stellungnahme orientiert sich an einem Review von Weber et al. [2]. Eine andere Zusammenfassung der Strahleneffekte wurde von Lutze [3] veröffentlicht.

Folgende Wechselwirkungen zwischen der Strahlung und dem Glas können auftreten:

- Energietransfer auf Elektronen der im Glas enthaltenen Elemente durch α - , β - und γ -Strahlung und damit verbunden Anregung von Elektronen bzw. Ionisation.
- Energietransfer auf Atomkerne (ballistische Stöße durch α -Teilchen und Rückstoßkerne).

Die elektrisch geladenen α -Teilchen lösen hauptsächlich Ionisierungsprozesse aus, während Rückstoßkerne auf Kerne wirken. Die radioaktive Strahlung auf das dielektrische Medium Glas verursacht verschiedene Prozesse:

Ionisierung und elektronische Anregung: Der Energieverlust von α - und β -Strahlen im Glas erfolgt vorwiegend durch Coulomb-Wechselwirkungen. γ -Strahlen verursachen in Abhängigkeit von deren Energie Photoeffekt, Compton-Streuung und Paarbildung. Die dabei angeregten oder gar freigesetzten Elektronen wirken analog wie β -Strahlen. Die angeregten Atome rekombinieren in ihren Grundzustand und setzen dabei in der Regel wieder Strahlung - infolge inelastischer Streuung, jedoch nun von geringerer Energie - und Wärme frei. Im Falle nicht-strahlender Rekombination führen die resultierenden Stoßprozesse zur Verlagerung von Atomkernen (z.B. Ersetzungstoßfolgen). Die dadurch bewirkten Änderungen in der Struktur des Bremsmediums bleiben bei Nichtleitern, insbesondere bei dielektrischen Festkörpern mit geringer Ladungsträgerbeweglichkeit und komplexen Molekülstrukturen, erhalten. Die Schädigung des Glases erfolgt längs der Teilchenbahn durch direkte Ionisation in charakteristischen Zeiten um 10^{-15} s (Primäriodisation). Die abgetrennten Elektronen können ebenfalls ionisieren und anregen.

Ionisierung und Anregung von Elektronen und nachfolgende Reaktionen und Abklingprozesse (d.h. Rekombination und Verheilung) sind Ursache für die hohe Energieabsorption im Glas und somit für die relativ hohen Temperaturen, die sich in den HAW-Glasprodukten einstellen können, verantwortlich. Durch diese Vorgänge werden eine hohe Anzahl von (jetzt thermisch bedingten) Elektronenfehlstellen erzeugt, welche zum Aufbrechen von kovalenten und ionischen Bindungen, Ladungsdefekten, erhöhter Diffusion und lokalisierter elektronischer Anregung führen. Diese Vorgänge wirken auf den gebundenen Sauerstoff ein. Dadurch kann freies O_2 erzeugt werden und zu einer permanenten Verschiebung von Atomen – und damit letztlich zu Mineralumwandlungen - führen.

Ballistische Stöße verursachen direkte atomare Verschiebungen durch elastische Stöße und sind für Umordnungsprozesse im atomaren Bereich verantwortlich. γ -Übergänge und Rückstoßkerne aus β -Zerfällen können keine permanenten Verschiebungen aus-

lösen. α -Teilchen, wie sie beim Zerfall der Actiniden auftreten, haben Energien im Bereich von 4,5 - 5,8 MeV, die dabei gebildeten Rückstoßkerne etwa 70 - 100 keV. Diese α -Teilchen geben ihre Energie vorwiegend durch elastische Stöße auf einer Strecke von etwa 16 bis 22 μm ab. Längs dieser Strecke werden einige hundert atomare Verschiebungen hervorgerufen. Die Rückstoßkerne demgegenüber geben ihre Energie auf einer Strecke von 30-40 nm innerhalb von etwa 10^{-12} s bei Energiedichten von 1eV/Atom ab. Durch diese Energiedichten kann das Glas lokal "schmelzen". Die Bereiche, wo Zerstörungen durch α -Teilchen und Rückstoßkerne hervorgerufen werden, können mehrere μm auseinander liegen. Für ein α -Teilchen aus einem ^{238}Pu -Zerfall werden im Mittel 2300 Verschiebungen (dpa – displacement per atom), für ein β -Teilchen etwa 0,1 Verschiebungen erwartet.

Transmutation: Durch die α - und β -Zerfälle im HAW Glasprodukt wandeln sich Elemente um. Besonders beim Zerfall von Cäsium und Strontium ändern sich die elektrische Ladung der Ionen und ihr Wertigkeitszustand. Cs^{1+} zerfällt zu Ba^{2+} verbunden mit einer Abnahme des Ionenradius um 20 %, Sr^{2+} zerfällt zu Y^{3+} und dieses zu Zr^{4+} , was zu einer Abnahme des Ionenradius um 29 % führt. Aufgrund dieser Wertigkeitsänderung, kann ein Sauerstoffdefizit von einigen kg/m^3 Glasprodukt nach 1 000 Jahren berechnet werden. Dieses Defizit fällt aber wegen des hohen Sauerstoffgehaltes des Glasprodukts (ca. 1,14 Tonnen $/\text{m}^3$ Glas) nicht ins Gewicht. Es ist auch nicht zu erwarten, daß die Transmutationsprodukte als Kristallisationskeime dienen können, da alle Endprodukte bereits in vergleichsweise hohen Konzentrationen im Glasprodukt vorhanden sind.

Gasbildung: Durch Einfang von zwei Elektronen durch ein α -Teilchen wird ein Heliumatom erzeugt. Die Heliumatome sammeln sich im Glas - in Hohlräumen molekularer Größe - an Fehlstellen oder als Blasen an. Die Heliumkonzentration, die sich im Laufe der Zeit bildet ($\sim 10^{17}$ Atome/g), liegt um etwa eine Größenordnung über der Heliumlöslichkeit des HAW-Glasprodukts, die in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{16}$ Atomen/g ($p_{\text{He}} = 10^5$ Pa, $T = 400^\circ\text{C}$) liegt.

3. Nationale und internationale experimentelle Arbeiten zu Strahlenschäden in HAW-Glasprodukten

Zur Untersuchung der Auswirkung der oben angeführten Strahleneffekte auf Glasprodukte wurden verschiedene Methoden entwickelt bzw. verfolgt:

- Aktinideninkorporation in Gläser zur Simulation der Strahleneffekte auf HAW-haltige Gläser über einen Zeitraum von 10^3 bis 10^6 Jahren. Der einzige Unterschied zu echten Glasprodukten ist die α -Zerfallsrate, die im Simulationsexperiment erheblich erhöht war ($>1\ 000$ fach durch ^{244}Cm und ^{238}Pu).
- Altersdatierung in natürlichen (vulkanischen) Gläsern mit Actiniden (besonders U und Th).
- Bestrahlung mit geladenen Teilchen (Elektronen, Protonen, α -Teilchen). Da die Reichweite dieser Teilchen im Glas klein ist, treten alle Effekte in der Nähe der Oberfläche auf.
- γ -Bestrahlung. Diese Methode stellt durchaus eine gute Simulation dar, da die Energieabgabe der Strahlung im Glas primär Photoelektronen erzeugt, welche den β -Strahlen vergleichbar sind. Rückstoßeffekte wurden mit dieser Methode nicht untersucht.
- Neutronenbestrahlung wurde für verschiedene Untersuchungen verwendet, wie z.B. Bildung von He durch die Reaktion $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$. Auch wurde der Effekt von Rückstoßkernen mittels neutroneninduzierter Spaltung untersucht.

4. Ergebnisse von experimentellen Untersuchungen

Experimentelle Arbeiten wurden an reinen Sodagläsern ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$) und an simulierten HAW-Borosilikatglasprodukten durchgeführt. Die nachfolgend aufgeführten detaillierten Ergebnisse wurden zwar an einzelnen Glaszusammensetzungen untersucht, sie gelten jedoch in der Größenordnung für alle Borosilikatgläser [4].

- **Struktur von Gläsern**

Wirkt Strahlung auf Gläser ein, können sich die Strukturparameter der SiO_4 -Tetraeder ändern. Dieses betrifft z. B. den Winkel der Si-O-Si-Bindungen und die Packungsdichte der SiO_4 -Tetraeder. Überschreitet der Grad der radiolytischen Beeinflussung dieser Bindungen einen bestimmten Wert, zerbricht das durch die

SiO₄-Tetraeder aufgespannte Glasnetzwerk und es bilden sich stochastisch veränderte Topologien aus.

- **Volumenänderung**

Die Volumenänderung durch die Einwirkung von α -Teilchen hängt von der Dosis ab und kann durch eine exponentielle Abhängigkeit ausgedrückt werden. Bei einer Dosis, die von bis zu $2 \cdot 10^{18}$ α -Zerfälle/g hervorgerufen wird ($1 \cdot 10^9$ Gy), beträgt die relative Volumenveränderung $\pm 1,2\%$. An einem im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten Borosilikatgrundglas (VG98/3) wurde die Temperaturabhängigkeit der strahleninduzierten Volumenänderung untersucht.

- **Energiespeicherung**

Durch die Rückstoßprozesse können Matrixatome auf Zwischengitterplätze mit höheren Energieniveaus befördert sowie Trennstellen und Farbzentren erzeugt werden. Diese Effekte bewirken eine primäre Energiespeicherung von ca. 25 eV pro Fehlstelle. Es treten spontane Defekt-Rekombination und thermisch aktivierte Defekt-Ausheilung ein, trotzdem bleibt ein Teil der absorbierten Energie in den Fehlstellen enthalten. Es wurden Untersuchungen zu der Frage angestellt, ob nach hinreichend langen Zeiten durch plötzliche Rekombination dieser Fehlstellen eine drastische Temperaturerhöhung im Glasprodukt auftreten könnte. Dabei wurde hypothetisch angenommen, dass die verbliebene Energiespeicherung spontan in Wärme umsetzbar ist – der Prozess der Energiefreisetzung also ohne thermische Aktivierung spontan-adiabatisch erfolgen kann.

Für verschiedene in USA entwickelte Abfallgläser wurde nach Bestrahlung bei konstanter Temperatur die Energiespeicherung als Funktion der Temperatur gemessen. Bei etwa 10^8 Gy betrug die gespeicherte Energie zwischen 100 und 150 J/g. Mit zunehmender Temperatur nimmt die gespeicherte Energie ab, bei $T = 350^\circ\text{C}$ wird keine Energiespeicherung gemessen. Hier zeigt sich, dass von der Primärenergie, die aus der Strahlung zur Erzeugung eines atomaren Defektes im Glas zu absorbieren ist, nur ein Bruchteil in der Defektstelle enthalten bleibt. Die gespeicherte Energie ist hauptsächlich abhängig von der Gesamtdosis, der temperaturabhängigen Verheilung und der Dosisleistung. Zum Erzielen der vom Endlagerprodukt nach langen Zeiten absorbierten Dosis muss bei experimenteller Simulation mit viel höherer Dosisleistung gearbeitet werden. Dadurch werden die thermisch aktivierten Erholungsprozesse unterdrückt, die gemessenen Werte für die Energiespeicherung liegen daher grundsätzlich zu hoch.

Im Borosilikatglasprodukt GP98/3 des Forschungszentrums Karlsruhe, das mit 17 Gew.% HAW Oxiden und $9,2 \cdot 10^{10}$ Bq ²⁴²Cm und $5,2 \cdot 10^9$ Bq ²⁴¹Am pro Gramm Glas dotiert war, wurde die Energiespeicherung für einen Zeitraum von insgesamt

10 000 Jahren simuliert [5]. Die gemessene Energiespeicherung betrug 350 J/g Glasprodukt. Mit 2,5 Gew.% ^{238}Pu konnte in 2,5 Jahren eine Energiespeicherung von 55 J/g erhalten werden. Mit der spezifischen Wärme dieses Glasproduktes von 0,86 J/(g·K) [6], könnten sich bei plötzlicher Freisetzung der gespeicherten Energie kurzzeitige Maximaltemperaturen im Glasprodukt ergeben, welche deutlich unterhalb der Transformationstemperatur T_g bleiben. Es sei nochmals angemerkt, dass die Gläser zum Erreichen dieser Energiespeicherung so dotiert waren, dass nach bereits 2,5 Jahren die für ein reales Glasprodukt nach 10 000 Jahren auflaufende Gesamtdosis erreicht war – und Erholungsprozesse daher unrealistisch unterdrückt wurden. Auch unter Zugrundelegung der Simulations-Randbedingungen würde infolge der Wärmeleitfähigkeit des Glasproduktes von über 1 W/(m·K) die Wärmemenge innerhalb von Stunden abgeführt werden, so dass auch kein Effekt bezüglich der Entmischung bzw. Kristallisation des Glases in diesem Falle zu erwarten wäre.

- **Heliumakkumulation**

Diffusionskonstanten für Helium werden in Abfallgläsern um 1-2 Größenordnungen kleiner angegeben als in Silikatgläsern, und sie nehmen unter Bestrahlung weiter um mehrere Größenordnungen ab. Dieses Verhalten kann interpretiert werden durch Einfang der Heliumatome an Defektstellen im Glas. Das gebildete Helium verbleibt bei Raumtemperatur fast vollständig im Glas. Bei Temperaturen von 170°C beträgt die freigesetzte Heliummenge 50-100%. Heliumblasen konnten bei niedrigeren Temperaturen in dotierten Gläsern unter Neutronenbestrahlung beobachtet werden. Die He-Diffusionskonstante wird mit $3,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben [7]. Ein Druckaufbau im Innern des Glases kann wegen der Wärmeleistung des Glasproduktes und der damit verbundenen höheren Lagertemperatur ausgeschlossen werden. In der Edelstahlkokille kann sich aber langfristig Helium ansammeln.

- **Änderungen der Mikrostruktur**

Durch Elektronenbestrahlung verursachte Phasenseparationen und Amorphisierung wurde beschrieben*. Diese Vorgänge in Zusammenhang mit den Volumenänderungen können das Auftreten von Mikrorissen bewirken. Gasblasen wurden bei Elektronenbestrahlung mit $10^{10} - 10^{11} \text{ Gy}$ gefunden. Die Kinetik der Gasblasenbildung entspricht der Beweglichkeit der Alkalimetallionen und nicht derjenigen des Sauerstoffs. Die Blasenbildung ist darüber hinaus abhängig von der Dosisleistung.

* Das natürliche Mineral Zirkon enthält Uran und Thorium in Spurenkonzentrationen. Es ist bekannt, dass durch die α -Strahlung dieser Elemente die Kristallstruktur zerstört werden kann, obwohl die äußere Form der Kristalle erhalten bleibt. Röntgenographisch lässt sich nach ca. $2 \cdot 10^{19} \alpha$ -Zerfällen/cm³ ein amorphes Material nachweisen. Dieser Prozess wird als Metamiktisierung bezeichnet.

- **Entmischung von Gläsern**

Kristallisation von HAW-Borosilikatgläsern ist in einem weiten Temperaturbereich bekannt und hängt nicht von der Bestrahlung ab.

- **Mechanische Eigenschaften**

An ^{238}Pu und ^{244}Cm dotierten Borosilikatglasprodukten wurde die Härte, der E-Modul und die Bruchfestigkeit untersucht. Die Härte und der E-Modul (Young's Modulus) nahmen exponentiell mit der Dosis ab, die Bruchfestigkeit zu. Die maximalen Änderungen betragen -25% für die Härte, -30% für den E-Modul und +45% für die Bruchfestigkeit. Die Bruchfestigkeitsänderung korreliert mit der Anzahl von Gasblasen, welche die Rissausbreitung behindern.

- **Erhöhung der Alkali-Diffusion**

In einem im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten Borosilikatglas (VG 98/12) wurde die Erhöhung der Na-Diffusion als Funktion der α -Dosis untersucht. Bis 150°C konnte keine Änderung der Diffusionskonstanten gefunden werden.

- **Radionuklidfreisetzung**

Die Vergrößerung der Oberfläche des Glases durch die Bildung von Mikrorissen trägt zur Erhöhung der Radionuklidfreisetzungsraten bei. Die gestörte Glasmatrix wird darüber hinaus auch schneller aufgelöst. Dieser Effekt wird bei der Altersbestimmung usw. ausgenutzt. Es konnte aber in Kurzeittests gezeigt werden, dass die Auflösegeschwindigkeit (Leach rate) maximal um einen Faktor 3-5 zunimmt. Die γ -Bestrahlung mit bis zu 10^9 Gy zeigte ebenfalls eine Erhöhung der Lösegeschwindigkeit in diesem Bereich. Die maximale Erhöhung der Auflösegeschwindigkeit dürfte höchstens den Faktor 10 betragen. In Salzlösungen wurde **die gleiche Kinetik für die Glaskorrosion an hochradioaktiven und an inaktiv simulierten Glasprodukten der gleichen Zusammensetzung bestimmt** [8]. Experimente, die an hochradioaktiven Gläsern durchgeführt wurden, zeigen im Allgemeinen in den Lösungen etwas niedrigere pH-Werte (Einfluss der Strahlung auf die Lösung), die die Umsatzrate aber nicht messbar beeinflussen.

5. Vergleich der in HAW-Glas auftretenden Neutronen- und α -Dosis

Mit KORIGEN wurden die Neutronenflussdichte für ein HAW-Glasprodukt auf der Basis von UO_2 -Brennstoff mit 4% U-235 Anfangsanreicherung bei einem Abbrand von 50 GWd/t Schwermetall berechnet. Es wurde angenommen, dass dieser Brennstoff bereits 10 Jahre nach der Entnahme aus dem Reaktor aufgearbeitet und der Abfall verglast wird. Es werden Neutronen berücksichtigt, die aus der Spontanspaltung der

schweren Elemente im HAW-Glasprodukten und aus den (α ,n)-Reaktionen stammen. Es ergeben sich folgende Zahlen: Die Neutronenproduktionsrate beträgt nach der Herstellung des Glases etwa $2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Dieser Wert nimmt kontinuierlich ab und liegt nach 1 000 Jahren bei etwa $100 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Demgegenüber liegt die Anzahl der α -Zerfälle bei 10^9 Bq/g und nimmt innerhalb von 1 000 Jahren um knapp 2 Größenordnungen ab. Integriert man über die Zeit, ergeben sich die maximale Anzahl der umgewandelten Atome. Diese betragen insgesamt für die Neutronenstrahlung etwa 10^{11} Atome, für α -Strahlung 10^{17} Atome pro Gramm. **In Relation zur Atomdichte im HAW-Glasprodukt sind die durch Neutronen verursachten Atomumwandlungen irrelevant.**

6. Bewertung der Strahleneffekte in HAW-Glas

Insgesamt stellt der Arbeitskreis HAW-Produkte fest, dass für die verwendeten HAW-Glasprodukte ein hoher Wissensstand hinsichtlich ihres Verhaltens unter Bestrahlung (α -, β - und γ -Strahlung sowie mit Neutronen) vorliegt. Dies gilt für die makroskopischen Eigenschaften der Gläser wie Volumenänderung, Energiespeicherung, Phasentrennung, Bildung von Gasblasen, Bildung von Mikrorissen und der chemischen Beständigkeit. Auch über die Bindungszustände im Glas und ihre Veränderung unter Bestrahlung liegen zahlreiche Erkenntnisse vor.

Die chemische Beständigkeit von Abfallgläsern wird häufig durch die Auflösengeschwindigkeit definiert. Diese wird durch strahleninduzierte Veränderungen der chemischen Bedingungen im Auslaugmedium sowie der Mikrostrukturen im Glas, der Netzwerkbindungen und der veränderten Glaseigenschaften entlang der Partikelspuren beeinflusst. In diesem Bereich liegen zahlreiche Informationen vor.

Alle in den letzten Jahren erarbeiteten Ergebnisse zur Radionuklidfreisetzung aus HAW-Glasprodukten schließen experimentelle Befunde zur Korrosion von realem hochradioaktivem HAW-Glasprodukten mit ein. Der Einfluss von Strahleneffekten im Festkörper der jeweiligen Abfallform auf die Freisetzungsraten und die chemische Umgebung des Nahfelds ist daher in diesen Untersuchungen berücksichtigt. Primär wird die Freisetzung mobiler Radionuklidspezies aus einer Endlagermatrix (Quellterm) - insbesondere im Falle der langlebigen Actiniden - durch das geochemische Milieu und nicht durch Strahlenschäden in der Glasmatrix bestimmt. Radionuklidlöslichkeiten und -speziation wurden und werden weiterhin als Funktion der α - und γ -Strahlendosis untersucht.

Der Energieeintrag durch Strahlung im HAW-Glasprodukt stellt nicht die Eignung der Glasmatrix zur Fixierung von hochradioaktiven Abfällen in Frage.

7. Literaturverweis

- [1] Arbeitskreis HAW-Produkte; Stellungnahme Nr. 4: Abstand zwischen Zentraltemperatur eines HAW-Glasprodukts und der Transformationstemperatur T_g "; Oktober 1990 (dieser Bericht)
- [2] Weber, W.J.; Ewing, R.C. ; Angell, C.A.; Arnold, G.W.; Cormack, A.N. ; Delaye, J.M. ; Griscom, D.L. ; Hobbs, L.W. ; Navrotsky, A. ; Price, D.L.; Stoneham, A.M. ; Weinberg, M.C. "Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition." in Journal of Materials Research. v. 12(8). p. 1946-1978, 1997.
- [3] Lutze, W.; "Verglasung von toxischen, insbesondere von hochradioaktiven Abfällen" KfK 5267, 1993.
- [4] Reents, D.; "Radioaktiver Zerfall in spaltproduktthaligem Glas - Auswirkungen und experimentelle Simulation." Dissertation TU Berlin, FB Physik und Angewandte Chemie, Berlin 1977.
- [5] Scheffler, K.; Riege, U.; Hild, W.; "Energiespeicherung in Borosilikatgläsern" Report KfK 2333, 1976.
- [6] Kienzler, B.; Müller, K.; "Experimentelle und theoretische Untersuchung der Vorgänge beim Abkühlen von HAW-Glasprodukten." Report KfK 4471, 1989.
- [7] Marples, J.A.C. et al; "Testing and evaluation of the properties of various potential materials for immobilizing of high active waste." Report EUR 7138, 1981.
- [8] Grambow, B.; Lutze, W.; Kahl, L.; Geckeis, H.; Bohnert, E.; Loida, A.; Dressler, P.; "Long-Term Safety of Radioactive Waste Disposal. Retention of Pu, Am, Np and Tc in the Corrosion of COGEMA Glass R7T7 in Salt Solutions. Final Report" FZKA 5767, 1996.

8. Mitglieder des Beratungsgremiums

An der Erarbeitung der Stellungnahme haben mitgewirkt:

- **Herr Dr. K. D. Closs**, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Projektträger des BMBF/BMWi für Wassertechnologie und Entsorgung
- **Herr Dr. A. K. Dé**, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK)
- **Herr Dr. H.-J. Herbert**, Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS), Bereich Endlagersicherheitsforschung, Braunschweig
- **Herr Dr. B. Kienzler**, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Institut für Nukleare Entsorgung, Arbeitskreisvorsitzender
- **Herr Dr. W. Kunz**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Essen
- **Herr Dr. A. Loida**, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Institut für Nukleare Entsorgung
- **Herr Prof. Dr. R. Odoj**, Forschungszentrum Jülich (FZJ), Leiter des Instituts für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik, Leiter der Produktkontrollstelle des BfS
- **Herr Dr. K.-H. Schmid**, Gesellschaft für Nuklear-Service (GNS), Essen
- **Herr Dr. O. Schulze**, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover
- **Herr Dr. G. Tittel**, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Salzgitter