

DECKBLATT

	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	NNNNNNNNNN	NNNNNN	X A A X X	A A	NNNN	NN
EU 273	9K	33219	---	E	RB	0006	02

Titel der Unterlage: Gasbildung im Endlager Konrad während der Betriebsphase, Revision 2 (GRS-A-1528, Mai 1990)	Seite: I.
	Stand: Mai 1990

Ersteller: GRS/ 	Textnummer:
--	--------------------

Stempelfeld:

PSP-Element TP.....:	zu Plan-Kapitel: 3.4
-----------------------------	-----------------------------

	
Freigabe für Behörden	Freigabe im Projekt

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung des BfS.

Revisionsblatt

BfS

EU 273	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N	N N
	9K	33219		E	RB	0006	00

Titel der Unterlage: <p style="text-align: center;">Gasbildung im Endlager während der Betriebsphase, (GRS-A-1528)</p>	Seite: <p style="text-align: center;">II</p>
Stand: <p style="text-align: right;">04/1989</p>	

Rev.	Revisionsst. Datum	verant. Stelle	Gegenzeichn. Name	rev. Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision
01	31.01.90	ET 2.3	[REDACTED]	7	S	Zahlenwert für Stahloberfläche von Betonbehältern und resultierenden Gasbildungsraten
				8	S	Neuer Zahlenwert für Gasbildung bei Stahlblechcontainern
				24	R	Textliche Ergänzung
				30 31 33 43	S	Zahlenwerte geändert entsprechend S. 7 und 8
				<p>Aufgrund von Seitenverschiebungen wird die gesamte Unterlage als Revision übergeben.</p>		
02	31.05.90	ET 2.3	[REDACTED]			Wegfall der alternativen Versatzart "Schleuderversatz" und erhöhter Detaillierungsgrad führten zu einer Revision der gesamten Unterlagen

*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur
 Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung
 Kategorie S = substantielle Änderung
 Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden.

Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH

SYSTEMANALYSE KONRAD, TEIL 3
GASBILDUNG IM ENDLAGER KONRAD
WÄHREND DER BETRIEBSPHASE
Revision 2

GRS - A - 1528 (Mai 1990)

Auftrags-Nr. 41 373



Anmerkung

Dieser Bericht ist von der GRS im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) erstellt worden. Der Eigentümer behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung des Auftraggebers zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.



<u>INHALT</u>		<u>Seite</u>
1.	EINLEITUNG	1
2.	WASSERSTOFFBILDUNG DURCH KORROSION	3
2.1	Allgemeines	3
2.2	Unversetzte Einlagerungsbereiche	5
2.2.1	Außenkorrosion	5
2.2.2	Innenkorrosion	8
2.3	Versetzte Einlagerungsbereiche	8
2.4	Sonderfälle	9
2.4.1	Aluminium	9
2.4.2	Zink	11
2.4.3	Zirkon, Edelstahl, Nickellegierungen	12
2.4.4	Ableitung einer Gasbildungsrate	12
3.	GASBILDUNG DURCH RADIOLYSE	15
3.1	Betonierte/zementierte Abfälle	15
3.2	Abfälle in organischer Matrix	17
3.3	Unverfestigte Ionentauscherharze	18
4.	GASBILDUNG DURCH MIKROORGANISMEN	21
5.	SAUERSTOFFABBAU	23
5.1	Unversetzte Einlagerungsbereiche	23
5.1.1	Außenkorrosion	23
5.1.2	Innenkorrosion	24
5.2	Versetzte Einlagerungsbereiche	25
6.	ERWARTUNGSWERT DER GASBILDUNG IN DER BETRIEBSPHASE DES ENDLAGERS	26
6.1	Erwartungswert der Gasbildung bei Pumpversatz	26
7.	LITERATUR	30

1. EINLEITUNG

Im Endlager Konrad kann es aufgrund verschiedener Mechanismen zur Bildung von Wasserstoff kommen. Bei Anwesenheit von Wasser kann die Direktstrahlung der eingelagerten Abfälle zur Wasserstoffbildung durch Radiolyse führen. Dieser Prozeß kann sowohl im Abfallprodukt selber als auch in den umgebenden Materialien (z.B. Verpackung) stattfinden. Radiolytische Zersetzung tritt auch in organischen Materialien auf, wobei unterschiedliche Gase als Zersetzungsprodukte gebildet werden.

Die Korrosion von Metallen liefert einen Beitrag zur Wasserstoffbildung. Unter Endlagerbedingungen sind hierbei insbesondere die flächenhafte Korrosion von Eisen- und Stahloberflächen bei Abwesenheit von Sauerstoff sowie die galvanische Korrosion durch Elementbildung verschiedener Metalle von Bedeutung. Der erste Prozeß betrifft vorrangig die Verpackung der Abfallgebinde (z.B. Container, Gußbehälter), während der zweite bei unkontrollierter Mischung verschiedener Metalle im Abfallprodukt auftreten kann.

Ein weiterer Mechanismus der Wasserstoffbildung ist die mikrobielle Zersetzung des Abfallproduktes, die allerdings nur unter speziellen Randbedingungen von Bedeutung ist.

Unter den Aspekten der Sicherheitsanalyse für das Endlager Konrad kommt der Wasserstoffbildung in zweierlei Hinsicht besondere Bedeutung zu. Naheliegend ist, daß zum einen beim Überschreiten der Zündgrenze Gefahr für das Einlagerungspersonal besteht. Daher ist nachzuweisen, daß entweder entsprechend hohe Wasserstoffkonzentrationen nicht auftreten oder daß Auswirkungen einer unterstellten Wasserstoffverbrennung auf das Personal des Endlagers ausgeschlossen sind. Eine Detonation von wasserstoffhaltigen Gasgemischen ist in keinem Falle zulässig.

Zum anderen stellt die Gasbildung einen zusätzlichen Antriebsmechanismus für die Freisetzung luftgetragener radioaktiver Stoffe aus versetzten Einlagerungsbereichen in die wetterführenden Strecken dar. Sie trägt zusammen mit der Diffusion und Luftdruckschwankungen in den Wettern zur Freisetzung von Tritium in Form von HT und C 14 in

flüchtiger Form aus versetzten Einlagerungsbereichen bei. In diesem Fall ist nachzuweisen, daß die erhöhte Freisetzung radioaktiver Stoffe durch Wasserstoffbildung nicht zur Überschreitung der Antragswerte für die Ableitung mit den Abwettern führt.

Nachfolgend wird daher untersucht, in welchem Umfang mit einer Wasserstoffbildung im Endlager Konrad zu rechnen ist und welche Wasserstoffkonzentrationen daraus resultieren.

Da eine Gasbildungsrate nur für den einzelnen Behälter unmittelbar zu berechnen ist, andererseits aber Angaben bezogen auf eine Einlagerungskammer oder Teile davon erforderlich sind, ergibt sich die Notwendigkeit, hierzu eine Verbindung herzustellen. Im vorliegenden Bericht wird dazu folgendermaßen vorgegangen:

Die maximal einlagerbare Zahl der Abfallgebinde pro Jahr beträgt 10 000 für zylindrische Einzelgebinde bzw. 3 400 für Container. Diese Abfallgebinde füllen näherungsweise zwei Einlagerungskammern mittlerer Größe, wenn man das derzeitig deklarierte Abfallgebundespektrum /PTB 84/ zugrunde legt. Somit erhält man eine Zahl von 5 000 zylindrischen Einzelgebänden bzw. 1 700 Containern pro Einlagerungskammer. Diese Zahlenwerte können z.B. überschritten werden, wenn man eine ausschließliche Einlagerung kleiner Abfallgebinde (z.B. Gußbehälter Typ I) unterstellt. Andererseits sind sie zu groß, für Abfallgebinde mit großen Abmessungen (z.B. Rundbehälter Typ III, Container Typ V). Beide Fälle sind als Extreme unrealistisch.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wird aus Gründen der Konservativität der für den jeweiligen Gasbildungsmechanismus ungünstigste Behältertyp ausgewählt. Um jedoch nicht zu unrealistisch konservativen Ergebnissen zu kommen, wird die Zahl der Abfallgebinde pro Kammer nicht auch noch maximal, sondern entsprechend den o.g. Mittelwerten gewählt.

2. WASSERSTOFFBILDUNG DURCH KORROSION

2.1 Allgemeines

Die Korrosion von Metallen kann einen wesentlichen Beitrag zur Wasserstoffbildung in einem Endlager darstellen. Im Endlager sind große Mengen von Metallen vorhanden:

- Die Abfallbehälter bestehen z.T. aus Stahl oder Stahlguß (z.B. Container, Gußbehälter).
- Bei Betonbehältern ist Eisen als Bewehrungsstahl enthalten.
- In den Abfallbehältern befinden sich die Abfälle z.T. in Innenbehältern (z.B. Fässern), die wiederum aus Stahl gefertigt sind.
- Schließlich enthalten die Abfälle selber Stahl sowie möglicherweise andere Metalle wie Aluminium, Zink oder Zirkon.

Man erkennt daraus, daß primär die Korrosion von Eisen von Bedeutung ist. Allerdings kann es unter bestimmten Voraussetzungen in Verbindung mit Metallen wie Aluminium oder Zink zu hohen Korrosionsraten kommen, die auch bei kleinen Metallmengen Wasserstoff in nennenswertem Umfang produzieren. Diese Fälle werden in Abschnitt 2.4 gesondert behandelt, sodaß im folgenden, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, von der Korrosion von Eisen die Rede ist.

Das zur Korrosion erforderliche Wasser liegt als Luftfeuchte, Gebirgsfeuchte, Versatzfeuchte oder Restwassergehalt der Abfälle vor oder ist im Beton Bestandteil des Abfallprodukts oder der Verpackung selber.

Die Korrosion als elektrochemischer Prozeß ist dadurch gekennzeichnet, daß bedingt durch die Leitereigenschaften des beteiligten Metalls die Herauslösung von Metallkationen aus dem Kristallgitter örtlich getrennt von der Abgabe einer äquivalenten Menge von Elektronen stattfinden kann. Man betrachtet daher getrennt die sog. anodischen und kathodischen Teilreaktionen. Der Anodenprozeß besteht dabei in einer Metallauflösung (Oxidation), z.B. für Eisen:



Als kathodisch wirksames Oxidationsmittel kommen in erster Linie Wasserstoffionen oder Sauerstoff infrage. Die kathodische Teilreaktion lautet im ersten Fall



d.h. es handelt sich um eine Wasserstoffreduktion. Die Sauerstoffreduktion als zweite Alternative stellt sich dar als:



Beide Kathodenprozesse können parallel ablaufen, wobei sich ihre Teilströme zum kathodischen Gesamtstrom addieren. Im Gleichgewicht (am freien Korrosionspotential) sind die Absolutwerte von kathodischem und anodischem Gesamtstrom gleich.

Bei genügend großem Sauerstoffangebot geht der Teilstrom der Wasserstoffentwicklung gemäß (2) und (3) daher gegen null. Unter diesen sog. aeroben Bedingungen ist die Korrosion praktisch nicht mit Wasserstoffbildung verbunden. Im entgegengesetzten Fall der anaeroben Korrosion liegen quasi sauerstofffreie Bedingungen vor, so daß die Wasserstoffionenreduktion dominiert.

Überschreitet das Korrosionspotential das Gleichgewichtspotential der Magnetitbildung, bildet sich ein porenfreier Oxidfilm als Schutzschicht aus, der die sog. Passivität hervorruft. Im passiven Zustand wird die Metallauflösung nur noch durch die langsame Auflösung und ständige Neubildung des Oxidfilms bestimmt. Die Korrosionsrate ist unter diesen Bedingungen sehr gering. Ähnliche Effekte können auch bei aktiver Korrosion durch dichte Deckschichten aus Korrosionsprodukten auftreten.

Im Bereich der aktiven Korrosion beträgt die Durchtrittswertigkeit des Eisens 2, d.h. daß das Eisen elektrochemisch bis zur Oxidationszahl 2 reagiert. In einer zweiten Stufe kann eine weitere, rein chemische Oxidation zur Bildung von Magnetit führen:



Bei Messungen der H_2 -Bildungsrate ist konservativ davon auszugehen, daß nur der erste Reaktionsschritt erfaßt wird, da der zweite vermutlich verzögert erfolgt. Somit sind die gemessenen Bildungsraten mit dem Faktor $4/3$ zu multiplizieren. Aus Konservativitätsgründen wird im Fall der Passivkorrosion analog vorgegangen.

Grundsätzlich können auch weitere Inhaltsstoffe des Wassers als Oxidationsmittel wirken, z.B.:

- In Wässern mit hohem CO_2 -Gehalt kann Wasserstoff durch Säurekorrosion über H_2CO_3 entwickelt werden /GRA 84, SCH 83/.
- Nitrat wird an unlegierten Stählen zu Ammoniak reduziert. Eine zusätzliche Wasserstoffbildung ist damit nicht verbunden /GRA 84/.

Da die CO_2 - bzw. Nitratgehalte in den tiefen Grundwässern des Endlagers Konrad vergleichsweise gering sind, kommt diesen Reaktionen jedoch keine besondere Bedeutung in diesem Zusammenhang zu.

Die mit Sauerstoffreduktion, d.h. -abbau verbundene aerobe Korrosion hängt, wie oben dargestellt, vom Sauerstoffangebot ab. Die Nachlieferung von Sauerstoff wird im folgenden nur bei unversetzten Einlagerungsbereichen unterstellt. Bei versetzten Bereichen bleibt die Nachlieferung auf den Bereich unmittelbar hinter der Stirnfläche des Versatzes beschränkt. Bezogen auf die gesamte Einlagerungskammer ist dieser Effekt vernachlässigbar.

Daher werden nachfolgend unversetzte und versetzte Einlagerungskammern getrennt betrachtet.

2.2 Unversetzte Einlagerungsbereiche

2.2.1 Außenkorrosion

In unversetzten Einlagerungsbereichen wird, wie in Kapitel 5 näher beschrieben wird, der Sauerstoff nur geringfügig durch Korrosion abgebaut. Zudem erfolgt eine Nachlieferung von Sauerstoff durch die Bewitterung. Daher liegen hier weitgehend aerobe Bedingungen vor, so daß eine Wasserstoffbildung durch äußere Korrosion von Stahl- oder Gußstahlbehältern nicht zu erwarten ist.

Andere Verhältnisse ergeben sich für Betonbehälter, bei denen der Bewehrungsstahl im Beton eingebettet ist. Ein Sauerstoffzutritt ist hier zwar prinzipiell durch Eindiffundieren des Luftsauerstoffs in den Beton möglich. Wegen einer eventuellen Beschichtung der Behälter wird jedoch konservativ unterstellt, daß die Korrosion über die Reduktion von Wasserstoffionen unter Bildung von Wasserstoff gemäß der Reaktion (2) in Abschnitt 2.1 abläuft. Die Kinetik der anschließenden Eisenoxidation zum Magnetit (Gleichung (4)) im hier interessierenden Temperaturbereich steht noch in Diskussion. Konservativerweise wird daher hier unterstellt, daß die Wasserstoffbildung so erfolgt, als ob eine rasche Durchreaktion zum Magnetit stattfindet. Dies führt zu einer Wasserstoffbildungsrate von $0.5 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ je kg oxidierten Eisens oder $3.9 \text{ l H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ bei einer Korrosionsrate von $1 \text{ } \mu\text{m}/\text{a}$.

Die Korrosion von Eisen in Beton findet in stark basischem Milieu statt. Unter diesen Bedingungen bildet sich eine korrosionshemmende Passivschicht aus (vgl. Abschnitt 2.1). Wenn auch über die theoretische Beschreibung dieses Vorgangs noch Meinungsverschiedenheiten existieren /GRA 88, HAN 87/, besteht dennoch Einigkeit, daß ein Bereich von 0.1 bis $1 \text{ } \mu\text{m}/\text{a}$ die Erfahrungswerte der Korrosionsrate aus Korrosionspotentialmessungen hinreichend beschreibt. Höhere gemessene Werte lassen sich aufgrund der bei den Versuchen gewählten Zeitintervalle nicht auf Langzeitbetrachtungen übertragen. Niedrigere Korrosionsraten (bis $0.04 \text{ } \mu\text{m}/\text{a}$) erscheinen wegen der Unsicherheiten der Korrosionspotentialbestimmung als zu wenig gesichert, um sie der Analyse zugrunde zu legen.

Ein direkterer Zugang zur Festlegung der Wasserstoffbildungsrate ergibt sich aus der unmittelbaren Messung dieser Rate. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist mittlerweile deutlich höher als die von Potentialmessungen, sodaß es naheliegend ist, Ableitungen von charakteristischen Bildungsraten eher auf diesem Wege vorzunehmen.

Die in /SCH 88/ dargestellten Experimente kommen den hier zu betrachtenden Verhältnissen am nächsten. Sie liefern für sauerstofffreie, d.h.

1) Der Wert von $0.02 \text{ ml}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ entspricht der Empfindlichkeit der Meßapparatur.

anaerobe Korrosion in basischem Milieu ($\text{pH} = 10$) bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ eine Wasserstoffbildungsrate von $< 0.02\text{ ml/m}^2\cdot\text{h}^1$) oder $< 0.18\text{ l/m}^2\cdot\text{a}$. Das entspricht einer Korrosionsrate von $< 0.045\text{ }\mu\text{m/a}$. Die Messungen wurden an Gußstahl durchgeführt. Jedoch können die Werte auch auf andere Stahlarten übertragen werden, da die Korrosionsgeschwindigkeit im Passivbereich weitgehend unabhängig von der Stahlzusammensetzung ist.

Der genannte Wert der Korrosions- bzw. Wasserstoffbildungsrate wird für eine Abschätzung der H_2 -Bildung unter Endlagerbedingungen in /SCH 88/ noch mit 1.33 multipliziert, da die Messung u.U. nur die Reaktion (3) gemäß Abschnitt 2.1 berücksichtigt. Die nachgeschaltete Magnetitbildung wird nicht oder nur unvollständig erfaßt. Somit beträgt nach /SCH 88/ die Korrosionsrate $< 0.06\text{ }\mu\text{m/a}$, die H_2 -Bildungsrate $< 0.23\text{ l/m}^2\cdot\text{a}$.

Aufgrund möglicher lokaler Störeffekte und in Anbetracht der Ergebnisse der Korrosionspotentialmessungen wird im folgenden konservativ eine Korrosionsrate von $0.1\text{ }\mu\text{m/a}$ bzw. eine H_2 -Bildungsrate von $0.39\text{ l/m}^2\cdot\text{a}$ verwendet.

Für die Ermittlung der Wasserstoffbildung im Endlager wird ein Betonrundbehälter Typ II betrachtet mit einem Eisenanteil des Betons von 0.16 t/m^3 ($\hat{=}$ Schwerbeton). Weiterhin wird angenommen, daß die Bewehrung aus Stahlstäben mit einem Durchmesser von 1 cm besteht. Daraus ergibt sich eine Stahloberfläche von rund 4.4 m^2 pro Behälter oder von rund 22.000 m^2 für eine mit 5.000 Betonbehältern, Typ II gefüllte Einlagerungskammer mittlerer Größe. Bei der o.g. Wasserstoffbildungsrate bedeutet dies eine Wasserstoffproduktion von rund 8.6 m^3 pro Kammer und Jahr. Unter der hypothetischen Annahme, daß die Abfälle in einer Einlagerungskammer für ein Jahr unversetzt bleiben und kein Abtransport von Wasserstoff stattfindet, ergibt dies bei einem Befüllungsgrad von 50 % eine H_2 -Konzentration von 0.09 Vol.-%.

In Wirklichkeit erfolgt die H_2 -Entwicklung entsprechend dem Einlagerungsfortschritt aus dem jeweiligen Anteil des noch nicht versetzten Kammervolumens. Hierbei sind jedoch Beiträge zur Wasserstoffbildung aus anderen Quellen noch nicht berücksichtigt.

2.2.2 Innenkorrosion

Aus den gleichen Gründen wie bei der Außenkorrosion ist ein Beitrag zur Wasserstoffbildung durch innere Korrosion nur dann zu erwarten, wenn der Sauerstoffzutritt zu der Metalloberfläche unterbunden wird. Dies ist nur bei verfestigten Abfällen denkbar. Als Verfestigungsmatrix kommt mit wenigen Ausnahmen praktisch nur Beton/Zement zum Einsatz. Daher wird die Wasserstoffbildung durch anaerobe Innenkorrosion nur für derartige Abfälle betrachtet. Mit der im vorhergehenden Abschnitt abgeleiteten Bildungsrate von $0.39 \text{ l H}_2/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ ergibt sich im ungünstigsten Fall beim Container (Typ V) eine Wasserstoffbildung von 18 l H_2 pro Behälter und Jahr, beim Gußbehälter (Typ II) eine von 1.1 l H_2 pro Behälter und Jahr. Bei einer Befüllung von Einlagerungskammern mittlerer Größe jeweils mit Behältern ausschließlich diesen Typs erhält man damit eine H_2 -Produktion von 30 m^3 (Container) bzw. 5 m^3 (Gußbehälter) pro Kammer und Jahr. Bei Gußbehältern ist hier allerdings zu beachten, daß wegen ihrer Dichtigkeit praktisch kein Austausch mit der Außenatmosphäre stattfindet. Für Betonbehälter mit einem eingesetzten 200 l-Faß ergeben sich noch geringere Werte: pro Behälter 0.9 l/a , pro Kammer maximal $4.5 \text{ m}^3/\text{a}$ durch Innenkorrosion.

2.3 Versetzte Einlagerungsbereiche

Mit dem Versetzen befüllter Einlagerungsabschnitte werden die Bedingungen für die Korrosion in zweierlei Hinsicht verändert. Zum einen wird die Sauerstoffzufuhr weitgehend unterbunden, so daß die aerobe Korrosion praktisch unmittelbar nach dem Versetzen in die anaerobe Korrosion verbunden mit Wasserstoffbildung übergeht.

Zum anderen stellt sich in den versetzten Einlagerungsbereichen die Temperatur des durch Bewetterung ungestörten Wirtsgesteins von maximal $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ein /GSF 82/.

Da die obigen Wasserstoffbildungsraten bereits auf der Grundlage von Meßwerten bei 50°C bestimmt wurden, stellt der zweite Punkt keinen neuen Aspekt dar.

Der Übergang zur anaeroben Korrosion bewirkt, daß auch für die Gußbehälter und Container eine Wasserstoffbildung infolge äußerer Korrosion einsetzt. Die analog zu den Betonrundbehältern berechneten Gasbildungsraten betragen im ungünstigsten Fall $2.7 \text{ l H}_2/\text{a}\cdot\text{Behälter}$ für den Gußbehälter (Typ II) und $12 \text{ l H}_2/\text{a}\cdot\text{Behälter}$ für den Container (Typ V).

Für die Betonrundbehälter ergeben sich für die Ermittlung der Wasserstoffbildung durch Korrosion in versetzten Bereichen die gleichen Basiswerte der Bildungsraten wie für unversetzte Einlagerungsbereiche.

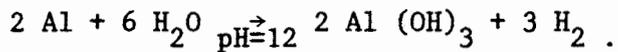
2.4 Sonderfälle

Die in den vorausgegangenen Abschnitten diskutierten Fragen betrafen ausschließlich die Korrosion von Eisen. Entsprechend den eingesetzten Behältermaterialien schränkt sich der Anwendungsbereich der abgeleiteten Ratengrößen weiter auf nicht oder niedrig legierte Stähle ein. Damit wird zwar die Korrosion der Verpackung vollständig beschrieben. In den Abfällen selber können sich jedoch metallische Komponenten befinden, die nicht dem genannten Werkstoffbereich zuzuordnen sind. Sie sollen im folgenden im einzelnen diskutiert werden, um mögliche Prozesse zu beschreiben, die nach der Einlagerung in den Abfällen vonstatten gehen können und in der Sicherheitsanalyse zu berücksichtigen sind.

2.4.1 Aluminium

Aluminium bildet im Normalfall unter sauren bis neutralen Bedingungen eine passive Schutzschicht aus, die zu geringen Korrosionsraten führt. In der Technik spiegelt sich diese Tatsache in der vielfältigen Anwendung von Aluminium bei Belastung durch atmosphärische Korrosion (z.B. Fassaden, Fensterrahmen, Lichtmasten) wider. Auch beim Umgang mit Salz oder Salzlauge finden Aluminium oder Aluminium-Legierungen Verwendung.

Allerdings können bei Aluminium wegen seines Charakters als unedles Metall durch ungünstige Umgebungsbedingungen auch sehr hohe Korrosionsraten auftreten. Typische Beispiele hierfür sind die Korrosion durch Elementbildung mit edleren Metallen, wie z.B. Eisen, (galvanische Korrosion) oder die Bildung von Aluminat in stark alkalischen Lösungen nach der Bruttoformel



Bei einzelnen der für das Endlager Konrad vorgesehenen radioaktiven Abfälle kann Aluminium in metallischer Form in nennenswerten Mengen auftreten. Messungen der KFA Jülich /LAS 88/ ergaben z.B. Gehalte von 3 - 120 g metallisches Aluminium pro kg Abfall in Aschen aus der Verbrennung radioaktiver Abfälle. Aus Untersuchungen an zementierten Aschen an anderer Stelle lassen sich noch Gehalte bis zu einigen Gramm pro kg Asche ableiten.

Eine markante Gasbildung tritt bei Al-haltigen Abfällen im wesentlichen in folgenden Fällen auf:

- (1) bei Verfestigung mit Zement/Beton,
- (2) bei trockenen Abfällen, die mit alkalischen Medien in Kontakt kommen,
- (3) bei trockenen Abfällen, die Eisen enthalten und mit Wasser in Kontakt kommen,
- (4) bei trockenen Abfällen, die Alkali- oder Erdalkalioxide (z.B. CaO) enthalten und mit Wasser in Kontakt kommen.

Für das Endlager sind diese Fälle von unterschiedlicher Bedeutung. Der erste Fall ergibt eine nennenswerte Gasentwicklung nur innerhalb der ersten Wochen und Monate nach der Konditionierung des Abfalls. Danach treten nur noch geringe Gasbildungsraten auf. Folglich ist bis zum Einbringen in ein Endlager nicht mehr mit einer besonders zu beachtenden Gasbildung zu rechnen.

Die zweite Konstellation könnte eine Rolle spielen, wenn z.B. unverfestigte Al-haltige Aschen und Preßlinge im Endlager mit Wässern in Kontakt kommen, die einen hohen pH-Wert aufweisen. Da die Abfälle selber kein freies, überstehendes Restwasser aufweisen dürfen, kommt

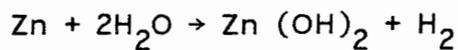
nur ein Wassertransport über die Gasphase durch Leckagen für eine Befeuchtung solcher Abfälle infrage. Das hierdurch zu den Abfällen gelangende Wasser ist jedoch neutral ($\text{pH} = 7$), so daß die hier diskutierte Reaktion der Aluminatbildung nicht auftritt. Daher ist auch dieser Fall für das Endlager nicht weiter von Belang. Ein direkter Kontakt von durch den Versatz alkalisierter Flüssigkeit mit dem Abfallprodukt ist bei den hier auftretenden Korrosionsraten erst längerfristig und mit kleinen Zutrittsraten vorstellbar.

Im dritten Fall handelt es sich um die galvanische Korrosion des Aluminiums durch die Elementbildung mit Eisen. Sie wird, wie Untersuchungen an der KFA Jülich gezeigt haben /KRO 88/, noch forciert durch organische Lösungsmittel. Da Restfeuchte und Lösungsmittel in begrenztem Umfang im Abfall enthalten sein können, setzt diese Reaktion bereits nach der Konditionierung im Zwischenlager ein und kann zu dem als "Blähfässer" bekannten Phänomen des Druckaufbaus im Abfallgebinde führen. In welchem Umfang dieser Effekt noch im Endlager von Bedeutung ist, läßt sich noch nicht absehen, da über das zeitliche Verhalten der Gasbildung noch nichts Näheres bekannt ist. Allerdings stellt die als Abhilfe diskutierte Vakuumtrocknung hier nur eine eingeschränkte Lösung dar. Sie führt zwar zur Entfernung der flüchtigen, organischen Lösungsmittel. Ein Feuchtezutritt im Endlager ist jedoch damit nicht unterbunden und führt zur erneuten Gasbildung. Diese Tatsache ist bei der Charakterisierung des Abfalls zu berücksichtigen.

Der vierte der oben aufgeführten Fälle schließlich kann z.B. bei trockenen Aschen und Preßlingen auftreten. Die Alkali- oder Erdalkalioxide führen hier beim Zutritt von Feuchte oder Wasser zu einer Anhebung des pH-Wertes und stellen damit die Bedingungen für eine Aluminatbildung gemäß der o.g. Gleichung her.

2.4.2 Zink

Für Zink gelten prinzipiell die gleichen Überlegungen wie für Aluminium, da auch hier Elementbildung bzw. Zinkatbildung gemäß der Bruttogleichung



möglich ist. Gegenüber Aluminium treten die Effekte jedoch weniger ausgeprägt auf, da

- Zink in geringerem Maße als Aluminium im Abfall vertreten ist und
- das elektrochemische Potential vom Zink günstiger, d.h. weniger negativ ist, als das von Aluminium.

2.4.3 Zirkon, Edelstahl, Nickellegierungen

Die hier zu behandelnden Metalle und Legierungen weisen im allgemeinen deutlich niedrigere Korrosionsraten als nicht oder niedrig legierte Stähle auf. Ihr Beitrag zur H_2 -Bildung ist daher überwiegend vernachlässigbar.

Lediglich von austenitischen Chrom-Nickelstählen ist bekannt, daß sie bei Chloridkonzentrationen, wie sie in den Tiefenwässern von Konrad auftreten, zu lokalen Korrosionserscheinungen wie Lochfraß oder Spannungskorrosion neigen. Dies schließt zwar ihre Verwendung als Abfallbehälter aus, wegen des lokalen Charakters bleibt jedoch der Beitrag zur H_2 -Bildung trotz allem beschränkt und liegt sicher weit unter dem für ferritische Stähle, wie er in den Kapiteln 2.2 und 2.3 diskutiert wurde.

Für die Sicherheitsanalyse der Betriebsphase werden die Beiträge dieser Metalle zur korrosionsbedingten H_2 -Bildung daher vernachlässigt.

2.4.4 Ableitung einer Gasbildungsrate

Für die zuvor diskutierten Sonderfälle aluminium- und zinkhaltiger Abfälle werden nachfolgend Gasbildungsraten abgeleitet. Hierfür werden Meßwerte an Preßlingen und Aschen herangezogen, da diese beiden Abfallarten als einzige bislang erhöhte Gasbildungsraten infolge der oben beschriebenen Prozesse und Phänomene gezeigt haben.

Für Preßlinge wurden bei Raumtemperatur Werte von 0.1 - 1 ml pro Preßling und Stunde gemessen /WOL 90/. Diese Gasbildung trat nur bei einem Teil der Preßlinge auf. Sie gilt zudem für unbehandelte, d.h. nicht vakuumgetrocknete Abfälle.

Nach derzeitiger Praxis werden jeweils drei Preßlinge in einem 200 l- Faß fixiert, von dem wiederum 28 in einem Container vom Typ V Platz finden. Unter diesen Voraussetzungen errechnet sich aus der o.g. Rate eine spezifische Gasbildungsrate von 0.75 - 7.5 ml/m³·h.

Nimmt man an, daß eine Einlagerungskammer nur mit derartigen Abfällen befüllt wird und legt eine mittlere Gasbildungsrate von 2.5 ml/m³·h zugrunde, erhält man eine Gasbildungsrate von rund 220 m³ pro Einlagerungskammer und Jahr.

Dieser Wert überschätzt einerseits die Gasbildung, da er alle Pellets als gasbildend unterstellt und keinerlei Kredit von den mittlerweile üblichen Gegenmaßnahmen (z.B. Vakuumtrocknung) nimmt. Andererseits kompensiert diese Überschätzung eine hier nicht berücksichtigte mögliche Erhöhung der Gasbildung aufgrund der höheren Temperatur im Endlager im Vergleich zu den Messungen.

Aus Untersuchungen der Gasbildung an zementierten Aschen /RIN 85/ läßt sich erkennen, daß sich nach dem vollständigen Abbinden des Fixierungsmittels (~ 28 d) ein näherungsweise exponentieller Abfall der Gasbildung einstellt. Extrapoliert man die über bis zu acht Monaten durchgeführten Messungen, läßt sich daraus eine abdeckende Gasbildungsrate von 2 ml/m³·h nach einer Zwischenlagerzeit von > 1 a abschätzen.

Für die in Konrad endzulagernden Aschen lassen sich mithilfe dieses Wertes in folgender Weise Gasbildungsraten ermitteln. Sofern es sich um bereits zementierte Aschen handelt, wird der o.g. Wert als Obergrenze verwendet, da er nach einem Jahr Zwischenlagerzeit gilt und zu späteren Jahren hin mit Sicherheit weiter absinkt. Die hierdurch bewirkte Überschätzung läßt sich zwar nicht quantifizieren, deckt aber ähnlich wie bei den Preßlingen temperaturbedingte Effekte mit ab.

Für unverfestigte Aschen ist zu einer Gasbildung zunächst das Eindringen von Wasser oder Feuchte erforderlich. Aufgrund der experimentellen Befunde /RIN 85/ führt ein massives Wasserangebot bei unconditionierten Aschen zu einer vergleichbaren Gasbildung wie beim Zementieren. Dies gilt für neutrales wie für basisches Wasser. Bei basischen Verhältnissen wird lediglich zu Beginn eine etwas höhere Gasbildung beobachtet, die allerdings langfristig in entsprechend niedrigere Gasbildungsraten im Vergleich zu neutralen Bedingungen übergeht.

Da im Endlager kein vergleichbarer Feuchtezutritt während der Betriebsphase denkbar ist, kann die o.g. Rate von $2 \text{ ml/m}^3 \cdot \text{h}$ auch hier als abdeckend angesehen werden. Hiermit errechnet sich für eine nur mit derartigen Abfällen befüllte Einlagerungskammer eine Gasbildungsrate von $175 \text{ m}^3/\text{a}$.

3. GASBILDUNG DURCH RADIOLYSE

Durch die radiolytische Zersetzung von Wasser oder organischen Verbindungen in den Abfällen kann es zur Bildung von Gasen kommen. Bei der Radiolyse von Wasser entsteht dabei im wesentlichen nur Wasserstoff. Der Sauerstoff wird aufgrund seiner hohen Reaktivität in der Regel vollständig gebunden.

Die Zersetzung organischer Verbindung unter dem Einfluß von Strahlung liefert in den meisten Fällen ebenfalls nur oder überwiegend Wasserstoff. Darüber hinaus kann es zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie CO , CO_2 , CH_4 oder höhere Kohlenwasserstoffe, kommen. Sie spielen mengengemäß jedoch eine untergeordnete Rolle.

Im Einzelfall werden auch noch weitere Gase, wie z.B. SO_2 oder $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, als Radiolyseprodukte genannt. Sie werden bei speziellen Ionentauschermaterialien beobachtet, sind allerdings nicht typisch für größere Anteile der in Konrad endzulagernden Abfälle. Aufgrund der bei den betreffenden Versuchen gewählten Bedingungen ist außerdem nicht auszuschließen, daß es sich nicht um Radiolyseprodukte, sondern um thermische Zersetzungsprodukte handelt.

Die Gasbildung hängt neben dem Material im wesentlichen von der einwirkenden Dosis ab. Ihre Rate wird zumeist beschrieben als Volumen pro Doseinheit und kg des betroffenen Abfalls. Alternativ wird ein sog. G-Wert ermittelt, der die Anzahl der pro 100 eV absorbiertes Strahlung gebildeten Gasmoleküle angibt.

Im folgenden wird für die drei wesentlichen infrage kommenden Abfallarten diskutiert, welche Gasentwicklung jeweils zu erwarten ist.

3.1 Betonierte/zementierte Abfälle

Für im Beton fixierte Abfälle wird in der Literatur ein Maximalwert der H_2 -Bildung durch Radiolyse von 8 ml pro kg Beton und 10^4 Gy bei β/γ -Strahlung genannt /MÖC 82/. Etwas höhere Werte wurden z.T. für

α -Strahlung gemessen /WIB 86/. Wegen der zumeist geringeren zulässigen Aktivität pro Abfallgebilde für α -Strahler ergeben sich daraus jedoch für Maximalwertbetrachtungen keine neuen Aspekte.

Der genannte Maximalwert für β/γ -Strahlung wird von den Autoren bereits relativiert und gilt streng genommen nur für Beton mit hohem Wassergehalt kurze Zeit nach dem Abbinden. In /MÖC 82/ wird schon nach rund einem Jahr Lagerung eine Reduktion um 25 % ermittelt. Bei üblichen Wasser/Zement-Werten erhält man darüber hinaus eine weitere Verringerung bis um ~ 30 %. Für nitrathaltige Abfallprodukte aus der Wiederaufarbeitung beträgt die Reduktion bis zu einem Faktor 5 wegen der raschen Reaktion des Wasserstoffs mit dem Nitrat. Allerdings werden stattdessen abweichend von den übrigen Versuchsanordnungen auch nennenswerte O_2 -Mengen gemessen.

Als Maximalwert unter Endlagerbedingungen wird aus den genannten Resultaten eine H_2 -Bildung von $5 \text{ ml/kg Beton} \cdot 10^4 \text{ Gy}$ abgeleitet.

Zur Berechnung der daraus resultierenden Gasbildung in einer Einlagerungskammer wird zunächst folgendes Szenario unterstellt:

Die Aktivität eines zylindrischen Abfallgebildes wird nur durch Co 60 gebildet. Das Nettovolumen des Abfalles beträgt 200 l. Wegen des ungünstigsten Verhältnisses von zulässiger Aktivität (aus der Analyse der thermischen Beeinflussung des Wirtsgesteins) zum Bruttovolumen des Abfallgebildes wird dieser Abfall in einem Gußbehälter Typ I betrachtet. Bei einer zulässigen Aktivität von $1.7 \cdot 10^{12} \text{ Bq/Behälter}$ wird hierdurch eine Dosisleistung von $5.3 \cdot 10^4 \text{ Gy/a}$ hervorgerufen.

Abweichend von der sonstigen Vorgehensweise wird wegen des Auswahlverfahrens für den Behälter die Maximalzahl von Abfallgebilden dieses Typs in einer Einlagerungskammer mittlerer Größe von $1.4 \cdot 10^4$ unterstellt. Damit ergibt sich eine maximale Gasbildung von $170 \text{ m}^3/\text{a}$ für eine Einlagerungskammer.

Es wäre allerdings aus folgenden Gründen extrem unrealistisch, von dieser Gasbildungsrate für das Endlager Konrad auszugehen:

- Die Annahme, daß nur Co 60 eingelagert wird, überschätzt die Gasbildung, da Co 60 der energiereichste β/γ -Strahler in den Abfällen

ist und die vollständige Absorption der Zerfallsenergie im Abfall unterstellt wurde. Bei Berücksichtigung des realen Nuklidspektrums erhält man deutlich geringere Werte.

- Die Ausschöpfung des Aktivitätsgrenzwertes durch alle Abfallgebinde widerspricht der Realität. Auf der Basis der bisher spezifizierten Abfälle /PTB 84/ ist im Mittel mit einer wenigstens um den Faktor 2 geringeren Aktivität zu rechnen.
- Die unterstellte Konzentration der Aktivität auf ein Volumen von 200 l bei Verwendung des Gußbehälters Typ I ergibt in der Praxis Ortsdosisleistungen an der Behälteraußenseite, die den zulässigen Wert von 2 mSv/h übersteigen. Unter realitätsnäheren Bedingungen ist eine um etwa den Faktor 3 geringere Aktivität je Einheit des Bruttovolumens anzunehmen.

Aus den genannten Gründen muß mit einer maximalen Gasbildungsrate durch β/γ -Radiolyse in Beton von $< 50 \text{ m}^3/\text{a}$ in einer Einlagerungskammer gerechnet werden. Ein realistischer Erwartungswert dürfte eher bei $< 10 \text{ m}^3/\text{a}$ liegen. Dabei wird unterstellt, daß die Einlagerungskammer nur mit zementierten/betonierten Abfällen befüllt ist.

3.2 Abfälle in organischer Matrix

Für in Bitumen fixierte Abfälle werden nur bei nitrathaltigen Abfällen höhere Gasbildungsraten durch Radiolyse ermittelt als bei Betonfixierung. Werte für β/γ -Strahlung streuen in dem Bereich von 4-25 ml pro kg Bitumen und 10^4 Gy . Die Meßwerte für Radiolyse durch α -Strahlung liegen innerhalb dieses Bereichs, jedoch im Mittel etwas höher als die für β/γ -Strahlung ($10\text{-}16 \text{ ml/kg} \cdot 10^4 \text{ Gy}$). Auch hier gilt, daß die höchsten Werte unmittelbar nach der Abfallkonditionierung gemessen werden und Langzeitwerte deutlich unterhalb der Anfangswerte liegen. Weiterhin spielt das Verhältnis Abfall/Bitumen eine Rolle, da die Gasbildung praktisch nur im Bitumen vonstatten geht. Als realistischer Höchstwert wird auf der Basis zahlreicher Messungen am Kernforschungszentrum Karlsruhe /KLU 80, KOW 83/ für Langzeitbetrachtungen eine Rate von $10 \text{ ml/kg} \cdot 10^4 \text{ Gy}$ abgeschätzt. Dieser Wert schließt weitere außer Wasserstoff gebildeten Gase, wie

CH₄, CO, CO₂ u.a.m., mit ein, da sie gegenüber Wasserstoff mengenmäßig nicht ins Gewicht fallen /BAT 83/.

Als weitere Verfestigungsmaterialien kommen prinzipiell organische Materialien, wie z.B. Styrol, Epoxidharze infrage. Ihre Gasbildungsraten liegen zum einen unterhalb des o.g. Höchstwertes für Bitumen. Zum anderen treten sie bei den für Konrad vorgesehenen Abfällen nur in vernachlässigbaren Mengen auf, so daß eine gesonderte Betrachtung hier entfallen kann.

Geht man analog wie bei Beton davon aus, daß die Aktivität im Abfall durch Co 60 mit der maximal zulässigen Aktivität gebildet wird, ergibt sich aufgrund der Störfallanalyse der restriktivste Grenzwert mit $3.5 \cdot 10^{10}$ Bq pro Abfallgebinde. Ein Vergleich mit dem Wert für Beton zeigt, daß die zulässige Aktivität nahezu zwei Größenordnungen geringer ist, sodaß die um den Faktor 2 höhere Gasbildungsrate hier nicht ins Gewicht fällt. Es ergeben sich in jedem Fall auch bei vollständiger Befüllung einer Einlagerungskammer mit bituminierten Abfällen deutlich geringere Gasmengen. Auf der Basis des für betonierete Abfälle ermittelten Wertes von maximal 50 m³/a erhält man einen entsprechenden Wert von < 1 m³/a für Abfälle in Bitumenmatrix. Höhere Werte wären in beiden Fällen denkbar bei Abfallgebinden mit spezifizierter Dichtigkeit. Solche Verpackungen werden jedoch i.a. nur für unverfestigte Abfälle verwendet. Auf die Ableitung von Gasbildungsraten für derartige Abfälle wird daher an dieser Stelle verzichtet.

3.3 Unverfestigte Ionentauscherharze

Eine besondere Betrachtung erfordern die Ionentauscherharze, die überwiegend aus der Kühlmittelreinigung von Leichtwasserreaktoren stammen, da bei ihnen die Radiolysegasbildung nicht aus der Verfestigungsmatrix, sondern aus dem Abfall selber resultiert. Außerdem ist die Streubreite der hierfür ermittelten Gasbildungsraten extrem, sodaß eine detailliertere Analyse sinnvoll ist.

Meßwerte liegen für zahlreiche Materialien über eine Bandbreite von mindestens fünf Größenordnungen vor /KÖR 79, KÜH 77, WIB 86, JOH 86/. Zur Einschränkung dieser Vielfalt ist zunächst zu berücksichtigen, welche Materialien in deutschen Leichtwasserreaktoren überhaupt zum Einsatz kommen. Für Druckwasserreaktoren sind dies im wesentlichen Li^+ - (Kationentauscher) bzw. OH^- - beladene (Anionentauscher) Harze auf der Basis von Styrol-Divinylbenzol-Kopolymerisaten. Die OH^- -Beladung wird infolge der Borsäure im Kühlmittel rasch in eine BO_3^{3-} -Beladung umgewandelt. Für Siedewasserreaktoren wird bei gleichem Basismaterial die H^+ - und OH^- - Beladung gewählt. Als charakteristischen Wertebereich können für diese Harze Gasbildungsrate zwischen 0.5 und 100 ml/kg $\cdot 10^4 \text{Gy}$ angesehen werden. Dominierend ist dabei i.a. die H_2 -Bildung. Kurzfristig treten jedoch auch höhere Anteile von SO_2 bedingt durch Sulfonsäure bei Kationentauschern und von $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (Trimethylamin) aus den Methylaminogruppen bei Anionentauschern auf, die wie bereits erwähnt allerdings eher auf thermische Zersetzung als auf Radiolyseeffekte zurückzuführen sind.

Langfristige Gasbildungsrate bei Kationentauscherharzen liegen für H^+ - und Li^+ - Beladung im Bereich von 0.5 bis 10 ml/kg $\cdot 10^4 \text{Gy}$. Für Anionentauscherharze werden Werte bis etwa 100 ml/kg $\cdot 10^4 \text{Gy}$ bei OH^- -Beladung ermittelt. Unter Endlagerbedingungen ergeben sich eher günstigere Werte, da die höchsten Gasbildungsrate in Luft, d.h. in Anwesenheit von Sauerstoff oder bei überstehendem Wasser gemessen wurden. Beides liegt im Endlager nicht ständig vor, wenn man davon ausgeht, daß die Abfälle anforderungsgemäß kein überstehendes Wasser enthalten und der Sauerstoff infolge der Korrosion (vgl. Kap. 2) abgebaut wird.

Da die Harze nicht mehr nach Anionen- bzw. Kationentauschern getrennt im Abfallgebäude vorliegen, ist eine mittlere Gasbildungsrate beider Komponenten zu unterstellen. Für Endlagerbedingungen wird hierfür aus den Literaturdaten ein Maximalwert von 20 ml/kg $\cdot 10^4 \text{Gy}$ abgeschätzt. Überprüft man diesen Wert anhand konkreter in Abfällen aus deutschen Leichtwasserreaktoren gemessenen Werten /KLU 77, KRO 85/, ergibt sich, daß realistische Gasbildungsrate um mindestens eine Größenordnung tiefer liegen und von der Gasbildung durch Korrosion überdeckt werden. Daher wird für die Abschätzung der Gasbildung durch

Radiolyse von Ionentauscherharzen eine Rate von $5 \text{ ml/kg} \cdot 10^4 \text{ Gy}$ als Maximalwert unterstellt.

Im Vergleich zu der für zementierte/betonierte Abfälle ermittelten Gasbildung zeigt sich, daß bei gleicher Bildungsrate die zulässigen Aktivitäten etwa gleich groß sind, während die Dichte des Materials rund einen Faktor 3 geringer ist. Daher resultiert für die Ionentauscherharze bei gleichem Abfallvolumen eine geringere Gasbildung als für zementierte/betonierte Abfälle.

Ferner wird die Gasbildung für Ionentauscherharze dadurch überschätzt, daß die gesamte Zerfallsenergie bei der Umrechnung von Aktivität in Ortsdosisleistung als im Abfallprodukt absorbiert angenommen wird. D.h. es wird praktisch keine Zerfallsenergie in der Verpackung oder der Umgebung absorbiert. Diese Annahme ist für Beton wegen seiner hohen Selbstabschirmung als Näherung gerechtfertigt. Für Ionentauscherharze stellt sie eine Überschätzung der im Abfallprodukt deponierten Energie um ca. eine Größenordnung dar. Somit sind selbst die in der Literatur genannten Höchstwerte der Gasbildungsraten mit der vorliegenden Abschätzung noch abgedeckt.

4. GASBILDUNG DURCH MIKROORGANISMEN

Die Zersetzung der Abfälle durch Mikroorganismen ist eine weitere mögliche Quelle für die Gasbildung im Endlager. Da die dabei ablaufenden chemischen Prozesse komplex und nur unzureichend bekannt sind, existieren auch nur wenige quantitative Untersuchungen der Gasbildung durch Mikroorganismen. Noch geringer sind die Informationen über die Anteile der dabei auftretenden Gaskomponenten. Die meisten Arbeiten greifen zurück auf Messungen bei Sandia /MOL 80/, bei denen α -kontaminierter Modellabfall mit Bakteriensuspensionen behandelt wurde und die Gasbildung bestimmt wurde. Darüber hinaus liegen einige Übersichtsberichte vor, die versuchen, die o.g. und andere Arbeiten unter Endlagergesichtspunkten zu bewerten /BAC 84, WIB 86, BID 87/.

Folgende Randbedingungen werden dabei als relevant für die Gasbildung durch Mikroorganismen angesehen:

- Wesentliche Voraussetzung sind feuchte oder nasse Bedingungen, wie sie für Konrad aufgrund des Wassergehaltes des Versatzmaterials und der Gebirgsfeuchte unterstellt werden können.
- Die Temperatur im Endlager liegt für die meisten Mikroorganismen im optimalen Bereich (40 - 50 °C).
- Sauerstoff ist keine Voraussetzung für mikrobielle Aktivität. Allerdings schränken anaerobe Bedingungen die Auswahl der infrage kommenden Organismen ein. Ferner wird überwiegend davon ausgegangen, daß unter anaeroben Verhältnissen geringere Gasbildungsraten auftreten als unter aeroben.
- Die Aktivität in den Abfällen reduziert die Gasproduktion deutlich. Allerdings kommt sie nicht ganz zum Erliegen, da sehr strahlenresistente Bakterien existieren und darüber hinaus Gewöhnungsprozesse auftreten.
- Hohe pH-Werte wirken ebenfalls stark reduzierend auf die Gasbildung, sodaß für zementierte/betonierte Abfälle i.a. keine Gasbildung unterstellt wird.
- Bei der Endlagerung im tiefen geologischen Untergrund liegen anders als bei der oberflächennahen Endlagerung Mikroorganismen nur in den Abfällen selber, nicht aber im Wirtsgestein vor. Dadurch ist

ein mikrobieller Angriff von außen auf die Abfälle vergleichbar dem bei oberflächennaher Lagerung weitgehend unterbunden, solange die Verpackung ihre Integrität behält. Über Undichtigkeiten eindringende Mikroben können dabei vernachlässigt werden.

- Die Gasbildung in den Abfällen durch darin enthaltene Mikroorganismen ist wiederum eingeschränkt durch die Forderung, daß die Abfälle nicht faul- und gärfähig sein dürfen, und durch die Konditionierung. Die dabei auftretenden chemisch-physikalischen Zustände und Prozesse (hohe Temperaturen, hohe pH-Werte) unterbinden die mikrobielle Aktivität. Daher tragen praktisch nur unverfestigte organische Materialien mit niedriger Aktivität, wie z.B. Papier, Zellstoff, Plastikhandschuhe u.ä.m., zur Gasbildung bei.

Aus den o.g. Untersuchungen lassen sich hierfür Bildungsraten im Bereich von 100 - 1000 ml/kg · a ableiten. Für die hier zu betrachteten unfixierten Mischabfälle werden repräsentative Werte zwischen 100 und 300 ml/kg · a in neueren Arbeiten genannt. Diese Werte wurden bei optimaler Dotierung der Abfälle mit Mikroorganismen gewonnen, während hier überwiegend geringfügig verschmutzte oder anderweitig mit Mikroben in Verbindung gekommene Abfälle diskutiert werden. Berücksichtigt man dies und die weiteren o.g. reduzierenden Effekte (anaerobe Bedingungen, Strahlung) wird eine realistische Gasbildungsrate wahrscheinlich eher bei < 100 ml/kg · a liegen. Dies führt im ungünstigsten Fall zu einer Gasbildung von $\leq 1 \text{ m}^3/\text{a}$ bei einem Container vom Typ V. Eine Umrechnung auf eine ganze mit derartigen Abfällen befüllte Einlagerungskammer ergibt hier keinen Sinn, da vorsichtig geschätzt maximal 5 % der Abfälle dem hier betrachteten Abfallprodukt zuzurechnen sind, sodaß über die gesamte Betriebszeit maximal die 2 Einlagerungskammern entsprechende Abfallmenge anfällt.

Ein nennenswerter Beitrag zum Druckaufbau ist mit der beschriebenen Gasbildung nicht zu erwarten. Das von Mikroorganismen erzeugte Gas enthält überwiegend CO_2 , das gut in Wasser löslich ist. Das bei anaeroben Bedingungen darüber hinaus entstehende CH_4 liefert im Vergleich zu CO_2 weit geringere Beiträge und ist gegenüber der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Gasbildung durch Korrosion und Radiolyse vernachlässigbar. Hinzu kommt, daß zahlreiche Mikroorganismen Gase (z.B. H_2 , CO_2 , N_2) als Nährstoffe verbrauchen.

5. SAUERSTOFFABBAU

5.1 Unversetzte Einlagerungsbereiche

Die Bedingungen in unversetzten Einlagerungsbereichen werden zur Beschreibung des Sauerstoffabbaus charakterisiert durch Temperaturen um 25 °C und eine relative Luftfeuchte von ca. 35 %. Da in unversetzten Einlagerungsbereichen eine Nachlieferung von Sauerstoff mit den Wettern erfolgt, wird hier eine Obergrenze des O₂-Abbaus abgeschätzt. Anhand dieses Wertes läßt sich bewerten, ob in unversetzten Einlagerungsbereichen eine vollständige Kompensation des Sauerstoffabbaus durch Nachlieferung möglich ist.

5.1.1 Außenkorrosion

Bei den o.g. Bedingungen werden in /HAU 85/ Werte von < 1 µm/a als Korrosionsrate von Gußstahl genannt. Die Werte wurden ermittelt an Proben, die auf der 1250 m-Sohle der Grube Konrad in Kontakt mit gemahlenem Eisenerz in einer bewetterten Strecke gelagert wurden. Ähnliche Ergebnisse werden bei trockener Lagerung in Steinsalz für Gußbehälter- /HAU 85/ und Containerstahl /HAU 88/ ermittelt.

Bei atmosphärischer Korrosion übertage werden i.a. höhere Werte genannt /DRO 70/. Im überdachten Freilager des Kernforschungszentrums Karlsruhe wurden beispielsweise Korrosionsraten um 10 µm/a gemessen.

Für die Ermittlung einer realistischen Obergrenze des Sauerstoffabbaus wird hier eine Korrosionsrate von 1 µm/a zugrunde gelegt. Sie ist anzuwenden auf die nicht durch die Beschichtung geschützte Oberfläche des jeweiligen Behälters. Es wird angenommen, daß beim Versetzen des Abfalles etwa 10 % der Oberfläche eine Verletzung ihrer Beschichtung erfährt und somit einem korrosiven Abgriff unterliegt.

Die Korrosion des Eisens wird hier nur bis zur Oxidationszahl 2 berücksichtigt, so daß sich eine Korrosionsrate von 1 µm/a umrechnet in einen Sauerstoffverbrauch von 1.56 l/m²·a. Damit erhält man für

einen Gußbehälter vom Typ II einen O_2 -Abbau von rund 11 l/a. Hierbei wurde die Oxidation über die gesamte Oberfläche betrachtet. In einem nur mit derartigen Behältern gefüllten unversetzten Einlagerungsbereich von 400 m Länge wird bei Berücksichtigung des Anteils der beschädigten Beschichtung $4.2 \text{ m}^3 O_2$ pro Jahr abgebaut. Für einen Container vom Typ V lauten die entsprechenden Werte: 48 l/a bzw. $6.5 \text{ m}^3/\text{a}$. Dieser O_2 -Verbrauch kann durch die Bewetterung leicht wieder ersetzt werden und ist daher vernachlässigbar.

5.1.2 Innenkorrosion

Der Beitrag der Innenkorrosion von Gußbehältern zum Sauerstoffabbau in offenen Einlagerungskammern wird nicht berücksichtigt, da es sich um Behälter mit spezifizierter Dichtigkeit handelt. Die Dichtfunktion schließt aus, daß es zu einer größeren Nachlieferung von Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre in der Einlagerungskammer kommt.

Bei Containern kann die Innenkorrosion für die Betrachtung des O_2 -Abbaus nicht vernachlässigt werden, da aufgrund von Undichtigkeiten ein Austausch zur umgebenden Atmosphäre hin möglich ist. Die Innenkorrosion hängt dabei zum einen von der Beschaffenheit des Abfallproduktes ab, das in Kontakt mit den inneren Oberflächen des Containers oder möglicher Innenbehälter (z.B. Fässer) steht. Zum anderen spielt die Qualität der inneren Oberflächen selber eine Rolle.

Einvernehmen herrscht, daß bei intakter Beschichtung praktisch kein Korrosionsangriff über den Zeitraum von mindestens einem Jahr zu erwarten ist. Bei Messungen an unbeschichteten Proben (bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden Korrosionsraten von < 0.1 bis etwa $1 \text{ } \mu\text{m}/\text{a}$ ermittelt /HAU 88/. Der höchste Werte trat allerdings nur bei nitrathaltigen Abfallprodukten auf. Hierbei handelt es sich in allen Fällen um zementierte/betonierte Abfälle. Bei unfixierten Abfällen können auch höhere Korrosionsraten auftreten. Als repräsentativer Wert für die flächenhafte Innenkorrosion wird daher eine Rate von $3 \text{ } \mu\text{m}/\text{a}$ zugrunde gelegt, die als Mittelwerte auch die Korrosionsraten bei ungünstigeren Abfallprodukten abdeckt.

Der Wert wird gestützt durch Untersuchungen an Gußbehältern mit Ionenaustauscherharzen /KRO 85/, die erkennen lassen, daß die Sauerstoffabbaurate auch hier mit einer Korrosionsrate von $3 \mu\text{m/a}$ konservativ abgedeckt ist.

Hieraus errechnet sich ein O_2 -Verbrauch von maximal 143 l/a für einen Typ V-Container bei konservativer Vernachlässigung der inneren Einbauten. Bei einem nur mit Behältern dieses Typs befüllten unversetzten Einlagerungsbereich von 400 m Länge resultiert hieraus ein O_2 -Abbau von rund $190 \text{ m}^3/\text{a}$. Hierbei wird die Schutzwirkung der Beschichtung komplett vernachlässigt. Bei diesem Wert ist ferner zu berücksichtigen, daß er nur für unverfestigte Abfälle gilt. Derartige Abfallprodukte treten jedoch nur mit einem geringen Anteil auf (vgl. Kap. 6). Daher ist auch hier eine Kompensation des O_2 -Abbaus durch Nachlieferung zu unterstellen.

5.2 Versetzte Einlagerungsbereiche

In versetzten Einlagerungsbereichen wird der zwischen den Abfällen verbleibende Resthohlraum praktisch vollständig vom Versatzmaterial ausgefüllt. Wie Versuche gezeigt haben, reicht die Fließfähigkeit

des Materials aus, um die verbleibenden freien Volumina auf ein Maß zu beschränken, daß sicherheitstechnisch relevante Auswirkungen bei einer Zündung des Wasserstoffes ausgeschlossen werden können.

Unter diesen Voraussetzungen ist es nicht mehr von Belang, ob und in welcher Zeit der Sauerstoff in versetzten Bereichen abgebaut wird. Daher kann an dieser Stelle auf eine entsprechende Betrachtung verzichtet werden.

6. ERWARTUNGSWERT DER GASBILDUNG IN DER BETRIEBSPHASE
DES ENDLAGERS

Aus den zuvor beschriebenen Daten zur Gasbildung läßt sich auf der Basis der derzeit spezifizierten Abfälle ein Erwartungswert der Gasbildung im Endlager ermitteln. Als Abfallspektrum werden dabei die in Tabelle 6 - 1 aufgeführten Daten zugrundegelegt, die auf dem in /PTB 84/ dargestellten Abfallmengengerüst beruhen.

Tab.: 6-1:

Verteilung der Abfallbehälter und Abfallprodukte für die in einer Einlagerungskammer im Mittel eingelagerten Abfälle

Behälter	Anzahl/Kammer	Anteil (%)	
		unfixiert	fixiert
Gußbehälter	600	89	11
Stahlcontainer	330	15	85
Betonbehälter/ Betoncontainer	3400	0	100

6.1 Erwartungswert der Gasbildung

Zur Ermittlung der Gasbildung wird auf die zuvor abgeleiteten Daten zurückgegriffen. Für die flächenhafte Korrosion der Behälterstähle werden dabei die in Tabelle 6-2 zusammengestellten Korrosionsraten verwendet.

Die Gasbildung durch Radiolyse wird für in Zement/Beton fixierte Abfälle entsprechend einer Rate von 50 m³/a abgeleitet, die für eine nur mit solchen Abfällen befüllte Einlagerungskammer gilt (siehe Kapitel 3).

Eine Gasbildung durch Mikroorganismen wird nicht berücksichtigt, da der dominierende Anteil als CO₂ vorliegt und die restlichen Beiträge vernachlässigbar sind.

Die Gasbildung wird durch die in Kapitel 2.4 diskutierten Sonderfälle entsprechend den dort abgeleiteten Raten für eine Einlagerungskammer miteinbezogen. Dabei wird ferner ein für das Referenzjahr 2000 abgeleiteter Anteil von 4.3 % Preßlingen und 5.5 % Aschen am gesamten erwarteten Abfallaufkommen dieses Jahres /BRE 89/ verwendet.

Damit ergeben sich die in Tabelle 6-3 dargestellten Werte der Gasbildung pro Einlagerungskammer und für das gesamte Endlager. Aus den Ergebnissen läßt sich folgendes ableiten:

In einer zu 80 % unversetzt angenommenen Einlagerungskammer, wie sie den maximal 400 m unversetzter Kammerlänge entspricht, werden pro Jahr 28 m³ Wasserstoff gebildet. Bei einem angenommenen Befüllungsgrad

Tab.: 6-2:

Für die Ermittlung der Gasbildung zugrunde gelegte Korrosionsraten (in µm/a)

Behälter	offene Kammern		abgeworfene Kammern		
	Außen-	Innenkorrosion	Außen-	Innenkorrosion unfixiert	fixiert
Gußbehälter	- ¹⁾	- ²⁾	0.1	- ⁴⁾	0.1
Stahlcontainer	- ¹⁾	0.1 ³⁾	0.1	- ⁴⁾	0.1
Betonbehälter/ Betoncontainer	0.1	0.1	0.1	- ⁵⁾	0.1

- 1) entfällt wegen intakter Beschichtung
- 2) entfällt wegen Dichtigkeit der Abfallgebinde
- 3) nur für in Zement/Beton fixierte Abfälle
- 4) entfällt, da aerobe Korrosion ohne H₂-Bildung
- 5) entfällt, da dieser Fall nicht auftritt

der Einlagerungskammer von 50 % erhält man damit eine Wasserstoffkonzentration von 0.35 % unter der unrealistisch konservativen Annahme, daß die gleichen Abfälle ein ganzes Jahr unversetzt in einer Einlagerungskammer stehen und keinerlei Abtransport des Wasserstoffes stattfindet.

Hierbei wurde die Radiolyse vernachlässigt, da die Abfälle mit nennenswerter Gasbildung praktisch vollständig in dichten Abfallgebinden untergebracht sind und somit zum Konzentrationsaufbau in der Einlagerungskammer nicht beitragen.

In versetzten Bereichen oder abgeworfenen Einlagerungskammern ist die Ermittlung einer vergleichbaren Konzentration nicht sinnvoll, da keine größeren zusammenhängenden Hohlräume vorliegen, für die eine solche Konzentration angegeben werden könnte. Allerdings läßt sich aus der ermittelten Abgaberate von Wasserstoff aus einer Einlagerungskammer pro Jahr ablesen, daß hierdurch keine größeren Auswirkungen im Versatz zu erwarten sind. Noch viel weniger kann es aufgrund der ermittelten Gasbildung zu Beeinträchtigungen der Sicherheit des Einlagerungspersonals kommen. Die hierzu erforderlichen Gasbildungs- und Abgaberraten liegen um mehrere Größenordnungen über den hier ermittelten Werten.

Die vorliegenden Ergebnisse basieren auf konservativen Schätzungen der zu erwartenden Gasbildung. Sie führen daher zu Maximalwerten, wie sie für die Sicherheitsanalyse zugrunde gelegt werden. Reale Verhältnisse sind nur insoweit berücksichtigt, als das derzeit bekannte Abfallmengengerüst zur Berechnung der Erwartungswerte herangezogen wurde.

Tab.: 6-3:

Gasbildung im Endlager Konrad im 40. Betriebsjahr

Bildungsmechanismus	Gasbildung (Summe) (m ³ /a)	maximale Gasbildung pro Einlagerungskammer bzw. in einem unversetzten Einlagerungsbereich von 400 m Länge (m ³ /a)
<u>unversetzte Einlagerungsbereiche</u>		
<u>Korrosion</u>		
- Außenkorrosion (nur Betonbehälter)	5	5
- Innenkorrosion (nur fixierte Abfälle)	7	7
<u>Sonderfälle</u>		
Preßlinge	8	8
Aschen	8	8
		Σ 28
<u>versetzte Einlagerungsbereiche</u>		
<u>Korrosion</u>		
- Außenkorrosion	560	11
- Innenkorrosion (nur fixierte Abfälle)	460	9
<u>Radiolyse</u>	2040	40
<u>Sonderfälle</u>		
Preßlinge	480	10
Aschen	490	10
	Σ 4030	Σ 80 (nur versetzte Bereiche)
 Mittelwert pro Einlagerungskammer	 78 m ³ /a	

7. LITERATUR

- /BAC 84/ Bachofen, R., D. Lüscher
Mögliche mikrobiologische Vorgänge in unterirdischen
Kavernen im Hinblick auf die Endlagerung radioaktiver
Abfälle
NAGRA Techn. Bericht 84-07, 1984
- /BAT 83/ de Batist, R., et al.
Characterisation of bituminized intermediate level
Eurochemic waste
CEC Seminar, Geel, 1983
- /BID 87/ Biddle, P., et al.
Gas generation in repositories
AERE R 12291, Harwell, 1987
- /BRE 89/ Brennecke, P.; Schumacher, J.
Abschätzung des Anteils endzulagernder radioaktiver
Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung, bei
denen eine Gasentwicklung auftreten kann
Vermerk, April 1989
- /DRO 70/ Drodten, P.
Das Korrosionsverhalten von Gußeisen in Land-, See- und
Industrieluft und in Meerwasser
Stahl und Eisen, Nr. 19 (1970) S. 1038
- /GRA 84/ Grauer, R.
Behältermaterialien für die Endlagerung hochradioak-
tiver Abfälle: Korrosionschemische Aspekte
NAGRA Technischer Bericht 84-19, 1984
- /GRA 88/ Grauer, R.
Zum Korrosionsverhalten von unlegiertem Stahl in Port-
landzement
NAGRA Technischer Bericht 88-02, 1988

- /GSF 82/ Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung
Eignungsprüfung der Schachtanlage Konrad für die End-
lagerung radioaktiver Abfälle
GSF-T136, Neuherberg, 1982
- /HAN 87/ Hansson, C.M.
The corrosion of steel in anaerobic concrete and the
associated evolution of hydrogen
SFR 87-02, Danish Corrosion Centre, 1987
- /HAU 85/ Hauser, W., und R. Köster
Corrosion behavior of nodular cast iron casks for low and
intermediate level wastes
MRS Symposia Proc. Vol. 50 (1985) S. 437
- /HAU 88/ Hauser, W., et al.
Korrosionsverhalten lackbeschichteter Normalstahlbehälter
bei der Zwischen- und Endlagerung schwachradioaktiver
Abfälle
KfK-4300, 1988
- /JOH 86/ Johnson, D.J.
The effects of gamma radiation on polymer matrix waste
forms
AERE R 12081, Harwell, 1986
- /KLU 77/ Kluger, W. et al.
Fixierung in Bitumen
in: Jahresbericht 1976
Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle
KfK-2519, Karlsruhe, 1977
- /KLU 80/ Kluger, W. et al.
Bituminierung radioaktiver Abfallkonzentrate aus Wieder-
aufarbeitung, Kernforschungseinrichtungen und Kernkraft-
werken
KfK-2975, Karlsruhe, 1980

- /KÖR 79/ Körner, W., W. Noack
Abschätzung der Strahlenwirkung mittelaktiver Ionenaustauschharze bei der Endlagerung als radioaktive Abfälle Kernenergie, H.6 (1979) s. 208
- /KOW 83/ Kowa, S. et al.
Untersuchungen zur Alphanradiolyse von LAW/MAW-Bitumenprodukten aus der Wiederaufarbeitung
KFK-3241, Karlsruhe, 1983
- /KRO 85/ Kroth, K., et al.
Aktivitätsbestimmungen flüchtiger Radionuklide in der Gasphase von MOSAIK-Lager- und Transportbehältern
Jahrestagung Kerntechnik, München, 1985
- /KRO 88/ Kroth, K., und H. Lammertz
Untersuchungen zum Druckaufbau in 200 l-Fässern mit hochdruckverpreßtem LAW
JüI-2198, 1988
- /KÜH 77/ Kühne G., und F. Martinola
Ionentauscher - ihre Beständigkeit gegen chemische und physikalische Einwirkungen
VGB Kraftwerkstechnik H.3 (1977) s. 173
- /LAS 88/ XXXXXXXXXX
Gasfreisetzung durch chemische Reaktion von Asche
Pers. Mitteilung, 1988
- /MÖC 82/ Möckel, H.J., und R.H. Köster
Gas formation during the gamma radiolysis of cemented low- and intermediate - level waste products
Nucl. Techn., Vol. 59 (1982) S. 494

- /MOL 80/ Molecke, M.A.
Degradation of transuranic-contaminated wastes under geological isolation conditions
Proc. IAEA Symp. Management of α -Contaminated Wastes, Wien, 1980
- /PTB 84/ PTB
Daten radioaktiver Abfälle für Sicherheitsanalysen zum Endlager Konrad unter Berücksichtigung der Berechnungen der Ortsdosisleistung von Abfallgebinden
Braunschweig, 1984
- /RIN 85/ Ringberg, H.; Hernborg, G.;
Radioactive ashes moulded in cement
Studsvik-Bericht NW-85/1016
- /SCH 83/ Schenk, R.
Experimente zur korrosionsbedingten Wasserstoffbildung in Endlagern für mittelaktive Abfälle
NAGRA Techn. Bericht 83-16, 1986
- /SCH 88/ Schenk, R.
Untersuchungen über die Wasserstoffbildung durch Eisenkorrosion unter Endlagerbedingungen
NAGRA Technischer Bericht 86-24, 1988
- /WIB 86/ Wiborgh, M. et al.
Gas formation in al L/ILW repository and gas transport in the host rock
NAGRA Techn. Bericht 85-17, 1986
- /WOL 90/ 
Persönliche Mitteilung

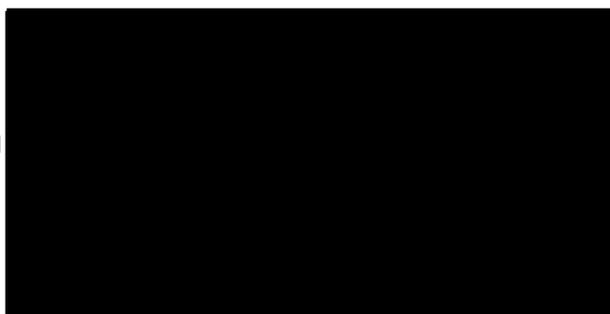
VERTEILER

Bundesamt für Strahlenschutz

(5 x)

GRS

Geschäftsführer
Bereichsleiter
Projektbetreuung
Abt. 702
Abt. 703
Autor



Gesamtauflage

20 x