



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 029 875**  
**B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
09.11.83

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **G 21 F 9/02**

21 Anmeldenummer: **80103117.0**

22 Anmeldetag: **04.06.80**

54 Verfahren zur endlagerreifen Verfestigung von radioaktivem Krypton in Zeolithen.

30 Priorität: **01.12.79 DE 2948515**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.06.81 Patentblatt 81/23

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
09.11.83 Patentblatt 83/45

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE FR GB NL**

56 Entgegenhaltungen:  
**US - A - 4 158 639**

**INTERNATIONAL NUCLEAR INFORMATION SYSTEM,**  
Band 10, Nr. 21, 1. November 1979, Zusammenfassung  
Nr. 484012, Seite 7301 WIEN (AT) T. WARDASZO et al.:  
"Adsorption properties of a molecular 5 A sieve for  
85-Kr"  
ICP-1125 (Microfilm), Juli 1977, Idaho Chemical  
Programs D.A. KNECHT: "An evaluation of methods for  
immobilizing krypton-85", 36 Seiten  
ENICO-1011 (Microfilm), September 1979, Esson  
Nuclear Idaho Co. BENEDICT et al.: "Technical and  
economic feasibility of zeolite encapsulation for Kr-85  
storage", 96 Seiten

73 Patentinhaber: **Kernforschungszentrum Karlsruhe  
GmbH, Weberstrasse 5, D-7500 Karlsruhe 1 (DE)**

72 Erfinder: **Penzhorn, Ralf-Dieter, Dr., A.  
Einsteinstrasse 46, D-7520 Bruchsal (DE)**  
Erfinder: **Schuster, Peter, R. Wagnerstrasse 5,  
D-6729 Wörth (DE)**

**EP 0 029 875 B1**

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

## Verfahren zur endlagerreifen Verfestigung von radioaktivem Krypton in Zeolithen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur endlagerreifen Verfestigung von radioaktivem Krypton, bei welchem das Edelgas in eine Zeolith-Matrix bei erhöhter Temperatur und unter hohem Druck eingepreßt und unter Beibehaltung des Druckes durch Kühlen der Matrix in deren Hohlräume gehalten wird.

Bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernreaktor-Brennelementen fallen in den Abgasen, insbesondere aus der Entmantelung der Brennelemente und aus der darauffolgenden Auflösung des Kernbrennstoffes bestimmte Mengen an radioaktiven Edelgasen an. Diese wurden bisher, soweit sie überhaupt aus den Abgasen abgetrennt wurden, für den Transport in eine Lagerstätte, die eine zeitlich begrenzte Lagerung erlaubt, in Stahl Druckflaschen abgefüllt. Das selbsterhitzende, radioaktive Gas befindet sich in der Druckflasche bei hohem Druck (z. B. mehr als 100 bar) und je nach Radioaktivitätsinventar bzw. Kühlmodus (z. B. natürliche Luftkonvektion) bei erhöhter Temperatur, z. B. 393 K. Somit ist die Behälterwand ständig einer erheblichen Zugspannung ausgesetzt. Bei einem Kühlungsstörfall bzw. -ausfall ist ein Behälterriß bzw. -zerknall möglich, mit der Folge, daß das gesamte, gelagerte oder im Transport befindliche radioaktive Edelgasinventar freigesetzt wird. Das Tochternuklid des Kryptons (das Spalt-Edelgas besteht hauptsächlich aus Krypton- und Xenon-Isotopen) ist Rubidium, ein reaktionsfreudiges Alkalimetall, das Korrosionsschäden verursachen kann. Das Rubidium und gewisse, möglicherweise im Edelgas vorliegende Verunreinigungen, wie z. B. Sauerstoff, Wasser usw., reagieren miteinander und bilden Produkte, wie z. B.  $Rb_2O$ ,  $RbOH$  usw., die beträchtlich korrosiver sind als das bei den Lagertemperaturen schmelzflüssige Alkalimetall selbst.

Die großen Nachteile der Lagerung radioaktiver Edelgase in Druckgasflaschen und die in Zukunft anfallenden großen Krypton-85-Inventare, die für eine lange Lagerdauer sicher gelagert werden müssen, machten es erforderlich, nach weiteren Verfahren zur verbesserten Langzeitlagerung von hochradioaktiven Edelgasen zu suchen. Seit einigen Jahren wurde daher die Verfestigung von radioaktiven Edelgasen in Zeolithen oder Molekularsieben untersucht (als Molekularsiebe bezeichnet man bestimmte künstliche Zeolithe). Zeolithe bzw. Molekularsiebe sind beispielsweise bei der Auftrennung von Stoffgemischen mittels der Gaschromatographie (vielfach wiederholter Wechsel von Adsorptions- und Desorptions-Vorgängen) verwendet worden. Bei der Verfestigung radioaktiver Edelgase in Zeolithen muß die Desorption jedoch weitgehendst vermieden werden, weil eine Erhöhung der Sicherheit während des Transports und der Lagerung nur dann gewährleistet sein kann, wenn die Gasdiffusion aus dem

beladenen Zeolith sehr gering ist. Im wesentlichen wird die Gasdiffusion durch den Zeolithtyp, der einen gewissen Porendurchmesser aufweist, und die Temperatur bestimmt. Die Temperatur im Zeolithgefüge hängt ihrerseits von der Zeolithbeladung mit dem radioaktiven Gas und dem Wärmetransport durch die anorganische Matrix/Gasphase ab. Eine große Anzahl von Untersuchungen wurde daher auf die Auswahl geeigneter Zeolithe und auf die Verfahrensbedingungen angewendet. Normalerweise werden Moleküle mit einem größeren Durchmesser als die Kanäle oder Poren eines gegebenen Zeoliths von diesen nicht sorbiert. Es wurde aber festgestellt, daß durch Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur beispielsweise auf 770 K die Poren gewisser Zeolithe, wie z. B. Zeolith 3 A oder Sodalith, erweitert werden und Krypton bei sehr hohem Druck, z. B. 2000 bar, in diese Hohlräume des Kristallgefüges eingepreßt werden kann. Wird anschließend unter Beibehaltung des hohen Druckes gekühlt, dann wird das Gas in die Hohlräume eingeschlossen. Das eingeschlossene Gas befindet sich danach, im Gegensatz zur Adsorption, nicht im Gleichgewicht mit der Gasphase.

Unter dem Titel »An evaluation of methods for immobilizing Krypton-85« (ICP-1125, July 1977, Idaho Chemical Programs, insbesondere Seite 13) berichtete D. A. Knecht u. a. auch über die Verwendung von Zeolith 3 A für die Immobilisierung von Kr-85. Aufgrund von experimentellen Messungen sei eine Netto-Leckage des sorbierten Kr bei einer Lagerung bei 323 K von 35% in ca. 8 Jahren vorausgesagt worden. Die Desorption von Kr aus beladenem Zeolith 3 A sei größer als bei Sodalith.

Eine Reihe von verschiedenen hergestellten, ausgelagerten und nicht ausgelagerten Sodalith-Sorten wurden auf ihre Fähigkeit, Krypton oder Krypton-Xenon-Mischungen einzuschließen, untersucht (R. W. Benedict, A. B. Christensen, J. A. Del Debbio, J. H. Keller, D. A. Knecht: Technical and Economic Feasibility of Zeolite Encapsulation for Krypton-85 Storage; DOE-Report Nr. ENICO-1011, Sept. 1979). Die Autoren verwendeten bei ihren Arbeiten zum Einkapseln von Krypton Temperaturen zwischen 670 K und 850 K, sowie Drücke zwischen 1200 und 2000 bar. Zur Beurteilung der für die Einkapselung von Krypton am besten brauchbaren Zeolithe wurden an unbehandelten K-ausgetauschten, Cs-ausgetauschten, Rb-ausgetauschten Zeolithen A und an verschiedenen Sodalith-Sorten die jeweiligen maximalen Beladungen sowie die jeweiligen Temperatur- und Strahlenbeständigkeiten in bezug auf die Gasdiffusion aus den beladenen Zeolithen (Krypton-Leckagen) untersucht und die Ergebniswerte miteinander verglichen. Es wurden Krypton-Beladungen von 20 bis 40 Normal-cm<sup>3</sup>/g Sodalith bzw. Zeolith A gefunden. Die Beladungswerte für ausgelagerten

Sodalith waren höher als für nicht ausgelaugten Sodalith. Krypton-Leckage-Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 570 K und 775 K für kurze Zeiten (ca. 2 bis 24 Stunden) und bei einer Temperatur von 423 K für lange Zeiten (ca. 1 bis 12 Monate) ausgeführt. Die Leckageraten waren niedriger:

- a) für Proben mit niedrigem Gehalt gegenüber Proben mit hohem Gehalt an adsorbiertem H<sub>2</sub>O,
- b) für Proben mit hoher ursprünglicher Krypton-Beladung gegenüber Proben mit niedrigerer Belastung,
- c) für unausgelaugten gegenüber ausgelaugten Sodalith.

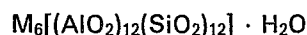
Benedikt et al. zogen aus den Untersuchungsergebnissen den Schluß, daß für unausgelaugten Sodalith mit einer Krypton-Beladung von ungefähr 20 cm<sup>3</sup>/g und mit niedrigen Mengen von adsorbiertem Wasser eine 10-Jahres-Leckage an Krypton bei einer Endlagertemperatur von 423 K von weniger als 0,1% vorausgesagt werden kann.

Unter Berücksichtigung der Kr-85-Zerfallswärme schien Sodalith (mit der Formel Na<sub>2</sub>O × Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × 2 SiO<sub>2</sub> × 2,5 H<sub>2</sub>O) nach der Beladung mit Edelgas thermisch ausreichend stabil zu sein, um ohne Verwendung einer technisch nur sehr aufwendigen, evtl. im Abroll- oder Wirbelschicht-Verfahren zu bewerkstelligen Porenschließung mit einem noch herauszufindenden, strahlenbeständigen Harz die Immobilisierung von Krypton-85 über 100 Jahre hinweg zu gewährleisten. Die zunächst theoretisch unter Zugrundelegung der Aktivierungsenergie für die Gasdiffusion aus dem Zeolith durch Extrapolation ermittelte thermische Langzeitstabilität bei Temperaturen über 423 K konnte jedoch experimentell nicht bestätigt werden. Versuche mit Sodalith-Proben, die mit Argon beladen wurden (anstelle des Kryptons wurde das billigere Argon für die Versuche verwendet, da die kinetischen Atomdurchmesser einander sehr ähnlich sind: Krypton 0,39 nm und Argon 0,37 nm), haben gezeigt, daß bereits bei 473 K die thermische Stabilität der beladenen Sodalith-Proben unzureichend war. Bei 30,5 Normal-cm<sup>3</sup>Ar/g beladenes Sodalith wurden bei 473 K nach 1080 Stunden bereits 52% des eingeschlossenen Gases freigesetzt. Diesem für eine Endlagerung unerwünschten Effekt kann nur durch Einschränkung der Beladung bzw. Verwendung eines porenschließenden Harzes entgegengewirkt werden. Eine geringe Beladung ist aber mit einer Wirtschaftlichkeitseinbuße und erhöhten Abfallvolumina verbunden. Die homogene Einbettung von hochaktiven, heißen Preßlingen in einem Harz ist ein technisch schwieriges Unterfangen. Hinzu kommt, daß die als optimal empfohlenen Beladungsbedingungen, beispielsweise bei einer Temperatur von 773 K und einem Druck von 2000 bar, bei der Arbeit mit hohen Inventaren radioaktiver Gase unerfreulich sind. Da der

Einsatz mindestens eines Kompressors erforderlich ist, ist der Aufwand zur Geringhaltung von betriebsbedingten Leckagen an den Vorrichtungen erheblich. Eine sicherheitstechnisch komplizierte Hochdruckanlage wird zur Voraussetzung.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit welchem zukünftig anfallende große Inventare radioaktiver Edelgase so verfestigt werden können, daß sie auch bei Temperaturen von 473 K und darüber aus der sie enthaltenden Endlager-Matrix nicht freigesetzt werden. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, eine möglichst große Menge Edelgas pro Gewichtseinheit Endlager-Matrix zu fixieren. Selbstverständlich sollen gleichzeitig alle Nachteile der bisher bekannten Verfahren zur Verfestigung von Edelgasen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vermieden werden.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird in überraschend einfacher Weise erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Matrix ein erdalkalisubstituierter Zeolith 5 A der allgemeinen Zusammensetzung



wobei M ein Metall aus der Gruppe Mg, Ca, Ba oder Sr bedeutet, eingesetzt wird und die Matrix zum irreversiblen Einschluß des Kryptons während des Einpressens auf eine Temperatur über 720 K erhitzt wird.

Unter Verwendung des erfindungsgemäß ausgewählten Zeolithen ist die Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) den Zeolithen in ein Behältnis bringt, das Behältnis verschließt,
- b) das verschlossene Behältnis auf einen Druck unter 1 mbar evakuiert,
- c) danach das Edelgas in das evakuierte Behältnis einbringt und bei einer Temperatur im Bereich von 720 K bis 870 K und unter einem Druck im Bereich von 200 bar bis ca. 2000 bar in den Hohlräumen des Zeolithen fixiert und
- d) schließlich den mit dem Edelgas beladenen Zeolithen in an sich bekannter Weise abkühlt.

Die fixierende Wirkung der erdalkalisubstituierten Zeolithe vom Typ 5 A, wie sie im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, für die Edelgase Argon und Krypton war überraschend, weil diese Zeolithe  $\alpha$ -Hohlräume mit Porenöffnungen um 0,5 nm aufweisen, die wesentlich weiter sind als die kinetischen Durchmesser der Edelgasatome. Diese Zeolithe haben jedoch  $\beta$ -Hohlräume mit Porenöffnungen um 0,22 nm, die bislang für den Edelgas-Einschluß nicht in Betracht gezogen wurden. Es wird daher angenommen, daß während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Edelgasatome über die großporigen

$\alpha$ -Hohlräume in die  $\beta$ -Hohlräume gelangen und dort thermisch stabil zurückgehalten werden. Mit den bisher durchgeführten Beladungsversuchen (bis 2000 bar) konnten Argon-Beladungen bis zu 57 Ncm<sup>3</sup>/g (bezogen auf die beladene Zeolithmasse) Zeolith erreicht werden. Die Untersuchung der thermischen Beständigkeit von Erdalkali-Zeolithen vom Typ 5A, die mit Krypton beladen waren, ergaben, daß innerhalb der experimentellen Genauigkeit nach 2520 Stunden bei 473 K bzw. nach 3500 Stunden bei 673 K kein Gas freigesetzt wurde. Hierbei wurde die Beladung der Zeolithe vor und nach der Wärmebehandlung bestimmt. Die Genauigkeit dieser Bestimmungen betrug  $\pm 5\%$ . Zusätzliche Versuche mit einer verhältnismäßig hohen Aufheizrate (zu Beginn etwa 50 K/min, ab 870 K absinkend bis auf etwa 20 K/min) zeigten, daß das Herausdiffundieren des Krypton aus dem Zeolithen erst bei ca. 1080 K begann. Zwischen 1080 K und 1180 K wurden jedoch nur etwa 1 bis 3% der Gesamtbeladung freigesetzt (nach ca. 16 bis 20 Minuten). Der Hauptanteil des eingeschlossenen Gases entwich aus dem Kristallgefüge erst im Temperaturbereich zwischen 1180 K und 1380 K (nach 20 bis 29 Minuten). Eine Vergleichsprobe aus mit Krypton beladenem ausgelaugtem Sodalith wurde der gleichen Temperaturbehandlung unterzogen. Bereits nach 7 Minuten, d. h. bei einer Temperatur von 675 K begann die Entgasung. Der unter diesen Bedingungen entweichende Hauptanteil des Edelgases wurde zwischen 775 K und 1180 K freigesetzt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Erdalkali-Zeolithe sind gegenüber  $\gamma$ -Strahlung beständig. Proben, die fixiertes Argon enthielten und einer  $\gamma$ -Dosis von 10<sup>6</sup> J/kg ausgesetzt waren, zeigten keine nennenswerten Veränderungen. Ebenso erwiesen sich beladene Proben, die mehrere Tage in Wasser gelagert wurden, hinsichtlich der Gasfixierung als stabil.

Weiterhin wurden Versuche durchgeführt, um die Verteilung der eingepreßten Edelgasmenge in einen Zeolithen auf die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hohlräume feststellen zu können. Die Beladung wurde in einem Temperaturbereich von etwa 710 K bis 810 K durchgeführt, wobei die maximale Beladung bei 770 K etwa 50 Ncm<sup>3</sup>/g betrug. Es wurde gefunden, daß die Beladung der  $\alpha$ -Hohlräume bei 710 K beginnt, bald danach steil ansteigt, um bereits bei ca. 730 K wieder langsam abzusinken bis zu einer Temperatur von etwa 780 K, bei der die Beladung der  $\alpha$ -Hohlräume praktisch Null ist. Obwohl die Beladung der  $\beta$ -Hohlräume bei dieser Temperatur etwas unterhalb des Maximums liegt (ca. 43 Ncm<sup>3</sup>/g, bezogen auf das beladene Zeolith), ist diese Temperatur bei den gegebenen Versuchsbedingungen als optimale Beladungstemperatur anzusehen. Durch die ausschließliche Beladung der  $\beta$ -Hohlräume in Zeolithen werden die Voraussetzungen geschaffen für

- a) eine Verminderung der Gasdiffusion aus der beladenen Zeolith-Matrix, so daß auch bei hohen Beladungen auf poreschließende Verfahren (Harz, Glas usw.) verzichtet werden kann und gleichzeitig noch eine Zunahme der Sicherheit sowohl während des Transportes des verfestigten radioaktiven Gases als auch während der Lagerung gewährleistet ist;
- b) das Einpressen des Edelgases bei relativ niedrigem Druck (beispielsweise bei weniger als 600 bar);
- c) die Fixierung ohne Kompressor bzw. unter Anwendung einer Kombination Kryo-/Hochdruckautoklav und demzufolge Reduzierung potentieller Leckagequellen und Verminderung des freien Inventars an radioaktivem Edelgas;
- d) die Rückgewinnung des nach der Einpressung nicht fixierten, beispielsweise in den Leitungen der Vorrichtung sich befindenden Spaltdelgases durch Kryo-Pumpwirkung.

Anstelle der bisher erforderlichen mechanischen Kompression kann das in einem Autoklaven befindliche Gas entweder von einem Vordruck durch einfache Temperaturerhöhung auf den 3,3mal höheren Druck oder durch Verwendung des Kryo-Pumpprinzips bis auf noch höhere Drücke gebracht werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verminderung der Materialbeanspruchung, die durch die Druckverminderung im erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber dem Verfahren zum Stande der Technik erreicht wird.

Im folgenden wird die Erfindung durch einige Beispiele und Versuche erläutert. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die angegebenen Beispiele beschränkt. Die in den Beispielen genannten Erdalkali-Zeolithe sind handelsübliche Produkte verschiedener Hersteller- bzw. Vertreiber-Firmen (jedoch sämtliche 5A-Zeolithe), deren Produktbezeichnungen nicht auf die chemische Zusammensetzung schließen lassen. Aus diesem Grunde wurde für die im erfindungsgemäßen Verfahren brauchbaren Zeolithe die Bezeichnung Z 1 bis Z 6 ohne Hinweis auf die Hersteller- bzw. Vertreiber-Firma verwendet.

#### Beispiel 1

Zeolith Z 3 wurde bei einer Temperatur um 823 K und einem Druck von 210 bar mit Krypton beladen. Die bei diesen Bedingungen erreichbare Beladung betrug 17,2 Ncm<sup>3</sup>/g beladener Zeolith. Zur Ermittlung der thermischen Stabilität wurde der beladene Zeolith 3500 Stunden lang bei einer Temperatur von 673 K gelagert.

Die anschließend wiederholte Bestimmung der Kryptonbeladung zeigte, daß unter diesen Bedingungen kein Gas entwichen war.

## Beispiel 2

Mehrere Proben aus Zeolith Z 5 wurden nach einer Vorbehandlung bei 420 K bis 470 K im Vakuum mit Argon bei ca. 620 bar und 823 K beladen. Die thermische Stabilität der beladenen Zeolith-Proben wurde nach verschiedenen Standzeiten bei zwei verschiedenen Lagertemperaturen durch nochmalige Bestimmung der Beladung untersucht. Die Proben, die einer Lagertemperatur von 473 K ausgesetzt waren, zeigten sowohl nach einer Standzeit von 1080 Stunden als auch nach einer Standzeit von 2520 Stunden eine praktisch unveränderte Argonbeladung. Die erhaltenen Differenzen der Ergebniswerte lagen innerhalb der experimentellen Genauigkeit. Auch die Proben, die eine Lagertemperatur von 673 K auszuhalten hatten, wiesen nach einer Standzeit von 160 bzw. 763 Stunden keine Argonverluste auf.

## Beispiel 3

Proben aus Zeolith Z 6, die bei 260 bar und 773 K mit Argon beladen wurden, zeigten weder nach 1080 Stunden bei 473 K noch nach 160 Stunden bei 683 K eine Verringerung der Edelgasbeladung an.

Demgegenüber wies ein im erfindungsgemäßen Verfahren nicht verwendbarer Zeolith der Bezeichnung 3 A mit einer Beladung von 42,6 Ncm<sup>3</sup>/g Zeolith nach einer Lagerzeit von 1080 Stunden und einer Lagertemperatur von 473 K einen Argonverlust von 57% der ursprünglichen Beladung auf. Eine Probe des Zeolithen 3 A mit der gleichen Beladung (42,6) wurde 17,5 Stunden einer Lagertemperatur von 673 K ausgesetzt. Der danach durch erneute Bestimmung der Beladung festgestellte Argonverlust betrug 88%. Ein ähnliches Verhalten zeigten Sodalith-Proben mit einer Beladung von 30,5 Ncm<sup>3</sup>/g beladener Zeolith: Nach 1080 Stunden bei einer Lagertemperatur von 473 K waren 52% des Argon entwichen und nach 15 Stunden bei einer Lagertemperatur von 673 K sogar 96% der ursprünglichen Beladung.

## Beispiel 4

Zeolithe verschiedener Herkunft wurden unter gleichen Bedingungen untersucht und ihre Beladungswerte gemessen. Nach einer Vorbehandlung bei 425 K bis 475 K im Vakuum wurde in die Zeolith-Proben Krypton unter einem Druck von 1000 bar bei einer Beladungstemperatur von 770 bis 795 K eingepreßt. Es ergaben sich folgende Beladungswerte:

- Z 1 — 49,0 Ncm<sup>3</sup>/g beladener Zeolith
- Z 2 — 44,3 Ncm<sup>3</sup>/g beladener Zeolith
- Z 3 — 38,4 Ncm<sup>3</sup>/g beladener Zeolith

- Z 4 — 37,4 Ncm<sup>3</sup>/g beladener Zeolith
- Z 5 — 36,0 Ncm<sup>3</sup>/g beladener Zeolith
- Z 6 — 29,0 Ncm<sup>3</sup>/g beladener Zeolith

5 Die Beladungswerte werden mit zunehmender Beladung höher, wenn sie auf den unbeladenen Zeolith bezogen werden. Während der Wert 20 Ncm<sup>3</sup>/g, bezogen auf den beladenen Zeolith, den Wert 21,6 Ncm<sup>3</sup>/g, bezogen auf den unbeladenen Zeolith, ergibt, erhöht sich der Beladungswert von 60 Ncm<sup>3</sup>/g beladener Zeolith auf 77,4 Ncm<sup>3</sup>/g unbeladener Zeolith. Der zuletzt angegebene Wert wurde bei einem Druck von 2500 bar erhalten.

10  
15  
20  
25  
30 Vergleicht man die von Benedict et al. für die Anwendung ihres Verfahrens empfohlenen Arbeitsbedingungen, nämlich bei Temperaturen von 850 K oder darüber und bei Drücken von 1660 bar oder darüber eine Beladung von 20 cm<sup>3</sup> Krypton pro Gramm Zeolith zu erreichen, mit den Betriebsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens, die erforderlich sind, um eine Beladung von 20 Ncm<sup>3</sup> Krypton pro Gramm unbeladener Zeolith zu erhalten, so werden die gravierenden Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich: Man benötigt lediglich einen Beladungsdruck von ca. 300 bar bei einer Temperatur von 793 K.

## Versuch 1

35  
40  
45 Mit 37,2 Ncm<sup>3</sup> Krypton pro Gramm beladener Zeolith Z 3 wurde einer  $\gamma$ -Bestrahlungsdosis von 1,75 mal 10<sup>8</sup> rad ausgesetzt. Der beladene Zeolith wurde in Neon bestrahlt, die Bestrahlungsdauer betrug ca. 2 Monate. Die Analyse der Gasphase nach der Bestrahlung ergab, daß nur eine sehr geringe Menge Krypton (0,009%) aus der Zeolith-Matrix entwichen war, die vermutlich auf nicht optimale Beladungsbedingungen (geringfügiger  $\alpha$ -Hohlraum-Beitrag) zurückzuführen ist. Die Bestimmung der Kryptonbeladung des Zeolithen nach der Bestrahlung zeigte keinen erkennbaren Kryptonverlust, der Wert lag innerhalb der experimentellen Genauigkeit.

## Versuch 2

50  
55 Untersuchung des Einflusses einer Wasserlagerung auf die Gasdiffusion aus dem beladenen Zeolithen:

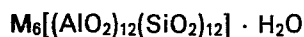
Ein mit 37,4 Ncm<sup>3</sup> Krypton pro Gramm beladener Zeolith Z 4 wurde bei Raumtemperatur ungefähr 750 Stunden in Wasser gelagert. Nach einer 12 Stunden dauernden Trocknung in einem Ofen bei 423 K ergab die erneute Bestimmung der Beladung 36,9 Ncm<sup>3</sup> Kr/g, d. h. der Beladungswert blieb innerhalb der experimentellen Genauigkeit, ein Kryptonverlust konnte nicht nachgewiesen werden.

60  
65 Vergleich zwischen der Lagerung von Krypton in Druckgasflaschen und der Einbettung von Krypton in Erdalkali-Zeolithen des Typs 5 A:

Wird in eine 50-l-Druckgasflasche 1 Normalkubikmeter Krypton gefüllt, so errechnet sich der Druck auf die Flaschenwand zu 22,6 bar. Bettet man die gleiche Kryptonmenge in einen 5 A-Zeolithen ein, so erhält man für das Volumen des beladenen Zeolithen bei einer Beladung von 21,6 Ncm<sup>3</sup>/g ein gegenüber dem Volumen der Druckgasflasche nur gering erhöhtes Volumen von 66,1 l, bei einer Beladung von 47,1 Ncm<sup>3</sup>/g ein Volumen von nur etwas mehr als die Hälfte des Druckgasflaschenvolumens, nämlich 30,4 l und bei einer Beladung von 77,4 Ncm<sup>3</sup>/g etwa 1/3 des Druckgasflaschenvolumens, nämlich 18,5 l. Bei der Aufnahme von 3 Normalkubikmeter Krypton ist also das Volumen des beladenen Zeolithen etwa gleich dem Volumen einer Druckgasflasche, die aber in diesem Falle unter einem Druck von 71,4 bar steht. Das 1 1/2fache Volumen eines mit 77,4 Ncm<sup>3</sup>/g beladenen Zeolithen gegenüber dem Volumen einer Druckgasflasche entspricht etwa 4 Nm<sup>3</sup> Krypton bei einem Druck von 102 bar in der Druckgasflasche.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur endlagerreifen Verfestigung von radioaktivem Krypton, bei welchem das Edelgas in eine Zeolith-Matrix bei erhöhter Temperatur und unter hohem Druck eingepreßt und unter Beibehaltung des Druckes durch Kühlen der Matrix in deren Hohlräume gehalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrix ein erdalkalisubstituierter Zeolith 5 A der allgemeinen Zusammensetzung



wobei M ein Metall aus der Gruppe Mg, Ca, Ba oder Sr bedeutet, eingesetzt wird und die Matrix zum irreversiblen Einschluß des Kryptons während des Einpressens auf eine Temperatur über 720 K erhitzt wird.

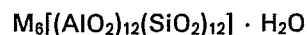
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- den Zeolithen in ein Behältnis bringt, das Behältnis verschließt,
- das verschlossene Behältnis auf einen Druck unter 1 mbar evakuiert,
- danach das Edelgas in das evakuierte Behältnis einbringt und bei einer Temperatur im Bereich von 720 K bis 870 K und unter einem Druck im Bereich von 200 bar bis ca. 2000 bar in den Hohlräumen des Zeolithen fixiert und
- schließlich den mit dem Edelgas beladenen Zeolithen in an sich bekannter Weise abkühlt.

### Claims

1. Method of solidifying radioactive krypton so

as to make it ready for ultimate storage with the noble gas pressed into a zeolite matrix at elevated temperature and high pressure and kept in the cavities of this matrix while maintaining the pressure and cooling the matrix, with the matrix used being an alkaline earth substituted zeolite 5 A of the general composition



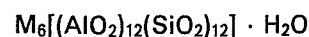
M being a metal of the Mg, Ca, Ba or Sr group, and with the matrix being heated to a temperature above 720 K during the process of pressing in order to assure an irreversible inclusion of krypton.

2. Method according to claim 1 with

- the zeolites being transferred into a canister and the canister sealed;
- the sealed canister being evacuated to a pressure below 1 mbar;
- the noble gas subsequently being introduced into the evacuated canister and fixed in the cavities of the zeolite at a temperature of 720 K to 870 K and a pressure of 200 bar to approx. 2000 bar; and
- finally, the zeolite loaded with the noble gas being cooled down in a familiar way.

### Revendications

1. Procédé d'immobilisation pour le stockage définitif de krypton radiactif, où le gaz rare est comprimé dans une matrice zéolithique, à température élevée, et sous une pression élevée, et est maintenu dans les cavités de cette matrice en la refroidissant tout en maintenant la pression, procédé caractérisé en ce que comme matrice, on utilise une zéolithe 5 A substituée par un élément alcalinoterreux, ayant la composition générale:



où M signifie un métal du groupe Mg, Ca, Ba ou Sr, et la matrice est chauffée à une température supérieure à 720 K pendant l'introduction sous pression, afin d'assurer l'inclusion irréversible du krypton.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que:

- on introduit la zéolithe dans un vase, ferme le vase,
- on établit dans le vase fermé un vide partiel jusqu'à une pression inférieure à 1 mbar.
- on introduit ensuite le gaz rare dans le vase où l'on a fait le vide et, à une température de 720 à 870 K et le fixe dans les cavités de la zéolithe sous une pression de 200 à 2000 bars,
- enfin, on refroidit d'une manière connue la zéolithe chargée de gaz rare.