

KfK 4467
September 1988

**Untersuchungen zur
dynamischen und statischen
Auslaugung von zementiertem
und unzementiertem mit Iod-129
beladenem Sorptionsmaterial**

J. Furrer, R. Kaempfer
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

**Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und
Abfallbehandlung**

KfK 4467

PWA 37/88

**Untersuchungen zur dynamischen und statischen Auslaugung
von zementiertem und unzementiertem mit Iod-129
beladenem Sorptionsmaterial**

J. Furrer, R. Kaempffer

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Untersuchungen zur dynamischen und statischen Auslaugung von zementiertem und unzementiertem mit Iod-129 beladenem Sorptionsmaterial

Zusammenfassung

Zur besseren Beurteilung des Verhaltens von radioaktivem Abfall bei der Endlagerung in einem Endlager-Bergwerk (Salz oder Eisenerz) wurden über einen längeren Zeitraum Auslaugversuche mit Wasser und Salzlösungen am Iodsorptionsmaterial AC 6120 (12 Gew.% Ag) durchgeführt.

Als Ergebnis der statischen und dynamischen Auslaugversuche wurde der Auslauganteil des nicht zementierten Materials an I-129 mit $< 10^{-1}$ % bestimmt, während der des zementierten Iodsorptionsmaterials $< 10^{-2}$ % betrug.

Nach Zugabe von Normalstahl zum zementierten Sorptionsmaterial wurden Auslauganteile wie beim nicht zementierten Material gemessen. Eine Zugabe von Edelstahl hatte nur geringen Einfluß auf den Auslauganteil.

Studies of Dynamic and Static Leaching of Cemented and Uncemented Sorption Material Loaded with Iodine-129

Abstract

Leaching tests with water and brines were conducted on AC 6120 iodine sorption material (12 wt.% Ag) in order to improve the assessment of the behavior of radioactive waste stored in a repository mine (salt or iron ore).

As a result of the dynamic and static leaching tests, the leached fraction of I-129 in the uncemented material was found to be $< 10^{-1}$ %, while that of the cemented iodine sorption material was found to be $< 10^{-2}$ %.

After ordinary steel had been added to the cemented sorption material, the leached fractions found were identical to those measured in uncemented material. The addition of stainless steel had only little influence on the leached fraction.

Einleitung

Ein wesentlicher Behandlungsschritt für radioaktiven Abfall vor der Endlagerung ist die Verfestigung und Einbindung in eine stabile Matrix, so daß Wasser oder Salzlösungen, die während der Endlagerung einwirken könnten, nicht zur Auslaugung erhöhter Anteile des radioaktiven Inventars führen.

Das in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) bei der Auflösung von abgebrannten Brennelementen freigesetzte Spaltiod wird aus dem Auflöserabgas mit einer Gas-Feststoffreaktion von Iod mit Silbernitrat durch Bildung von schwerlöslichem Silberiodid abgeschieden /1/.

Die Herstellung des eingesetzten Iod-Sorptionsmaterials geschieht durch Imprägnierung mit Silbernitrat auf einem Trägermaterial, das vorwiegend aus hochgeglühter amorpher Kieselsäure besteht (AC 6120/12 Gew.% Ag.)/2/.

Da dieses Material zur Spaltiodabscheidung in der zukünftigen Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf (WAW) vorgesehen ist, müssen die anfallenden Iodfiltereinsätze in zementierter Form in 400-l-Fässern in einem Endlager-Bergwerk (Salz oder Eisenerz) eingelagert werden.

Es ist anzunehmen, daß Silberiodid an amorpher Kieselsäure mit einem Löslichkeitsprodukt von $10^{-16} \text{ Mol}^2 \text{ l}^{-2}$ (bei 25 °C) eine genügend unlösliche Verbindung für die Endlagerung im Salz darstellt.

Ziel der Untersuchung war es, durch praxisnahe Versuchsparameter die Iod-Auslaugbarkeit an zementiertem und unzementiertem mit Iod-129 beladenem Sorptionsmaterial zu bestimmen. Weiterhin sollte der Einfluß des Verpackungsmaterials Rollstickenfaß und Innenfaß, (Normalstahl bzw. Edelstahl) auf die Auslaugbarkeit untersucht werden (Spannungsreihe).

Die Beladung des Iod-Sorptionsmaterials AC 6120 mit I-129 und I-127, welches für die Auslaugversuche verwendet wurde, erfolgte in einem Iodsorptionsfilter, das während einer Auflöseperiode in der Auflöserabgasstrecke der WAK (Durchsatz: $100 \text{ m}_N^3/\text{h}$) installiert war.

Nach dem Wechsel des Iodfilters, der bei einer theoretischen Iodbeladung von ca. 95 % erfolgte, ist das entnommene Sorptionsmaterial analysiert worden. Die maßanalytische Bestimmung des nicht umgesetzten Silbers, zu der das gemahlene Material mit Wasser in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert wurde, bestätigte mit Werten zwischen 4 - 5 % (bezogen auf die eingesetzte Silbermenge) die gute Kapazitätsausnutzung.

Die spezifische Aktivität des beladenen Sorptionsmaterials betrug: 203 KBq/g.

Versuchsdurchführung

Für die vorliegende Untersuchung wurde der ISO-Standard "Long-Term Leach Testing for Radioactive Waste Solidification Products" /3/ geringfügig modifiziert, sowie der Vorschlag für eine Standardmethode "Leach Testing of Immobilized Waste Solids" von E.D. Hespe /4/ berücksichtigt.

Für das Auslaugprogramm des Iod-Sorptionsmaterials AC 6120 wurden folgende Lösungen eingesetzt:

- a) Aqua bidest.
- b) gesättigte NaCl-Lösung (ca. 27 %ig)
- c) Karnallit-Lösung. mit folgender Rezeptur:

KCl	:	3,125 g	≙	0,6 %
NaCl	:	1,060 g	≙	0,2 %
MgSO ₄ ·7H ₂ O	:	20,900 g	≙	3,8 %
MgCl ₂ ·6H ₂ O	:	366,700 g	≙	66,6 %
H ₂ O	:	158,215 g	≙	28,8 %

$$\rho = 1,325 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ bei } 20 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Die Abmessungen des Auslauggefäßes sind so gewählt worden, daß das Verhältnis:

$$\frac{V}{S} = \frac{\text{Volumen des Auslaugmittels}}{\text{Oberfläche der Probe}} \text{ bei } 0,05 \text{ cm lag.}$$

Bestimmung des Auslaugvolumens:

1 g AC 6120 besitzt eine äußere Oberfläche von: $\sim 39 \text{ cm}^2$

Die Schüttdichte beträgt : 660 g/l

10 g AC 6120 $\approx 15,1 \text{ cm}^3$ Volumen mit ca. 390 cm^2 Oberfläche

$$0,05 \text{ cm} = \frac{x \text{ cm}^3}{390 \text{ cm}^2} \quad x = 19,5 \text{ cm}^3 \text{ Auslaugmittel}$$

Gesamtvolumen der Probe:

$$15,1 \text{ cm}^3 \text{ AC 6120} + 19,5 \text{ cm}^3 \text{ Auslaugmittel} = 34,6 \text{ cm}^3$$

Als Auslaugbehälter dienten 50 ml Glasampullen, die mit Teflonkapselverschlüssen zur Vermeidung von Verdunstung versehen waren.

Bestimmung der Auslaugrate:

$$\text{Auslaugrate } R_n = \frac{a_n}{A_o \cdot F \cdot t_n \cdot \xi} \quad (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$$

a_n = ausgelaugte Radioaktivität in (Bq) während der Auslaugperiode t_n

A_o = spezif. Radioaktivität des Materials ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)

F = aktive Oberfläche des eingesetzten Materials (m^2)

t_n = Dauer der Auslaugperiode (s)

ξ = Dichte des Materials ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Die Größen a_n und A_o müssen unter Berücksichtigung der langen Halbwertszeit des ^{129}I nicht auf Zerfall korrigiert werden.

Statische Auslaugung

Die so angesetzten Proben der Versuchsreihen lagerten bei Zimmertemperatur und wurden täglich einmal geschüttelt*. Die Probenahme erfolgte am 1., 3., 5., 7., 14. und 30. Tag (später jeden Monat) mit einer Eppendorf-Pipette.

Die Messungen der ¹²⁹Iodaktivität, sowohl der unfiltrierten als auch der mit Schwarzband-Filterpapier filtrierten Proben (1 ml Lösung), erfolgte mit dem Intrinsic Germanium Planar-Detektor Typ IGP 507 (Fa. Princeton Gamma Techn.). (Auflösungsvermögen: 325 eV bei 5,9 KeV und 450 eV bei 40 KeV).

Dazu wurde die Röntgenstrahlung des I-129 Tochternuklides Xe-129 (29,5 und 29,8 KeV) benutzt. Die Meßanordnung besitzt für I-129 eine Nachweisgrenze von 1 ± 1 Bq/ml (1 σ -Fehler). Anschließend sind die gemessenen Lösungen in die Gefäße zurückgefüllt worden.

Dynamische Auslaugung

Die Lösungen der Proben der dynamischen Auslaugung wurden in gewissen Zeitabständen 9 mal in 250 Tagen ausgetauscht, bis sich kein meßbarer I-129 Wert mehr in der darüberstehenden Lösung feststellen ließ.

Durch entsprechende Versuchsreihen wurde sichergestellt, daß:

- a) die ausgelaugte Aktivität groß genug war, um eine genügende Genauigkeit für die Low-Energy-Photon-Spectrometry (LEPS)-Messungen zu erreichen;
- b) Die Konzentration der ausgelaugten Probe bei der statischen Auslaugung durch das geringe Probenahmenvolumen sich nicht wesentlich während der Auslaugperiode verändert.

* Suspension (Gleichgewichtseinstellung)

Die Auslaugtests wurden beendet, als festgestellt wurde, daß die Auslaugrate vom 60. - 180. Tag konstant oder null blieb, bzw. bei den dynamischen Testen kein zusätzliches I-129 in der Lösung auftrat.

Zusammenfassung der Daten zur Bestimmung der statischen Auslaugrate von I-129 an zementierten Proben

Gesamtinventar:

8 g AC 6120 (12 Gew.% Ag) $\hat{=}$ 1760 KBq I-129 (WAK-Material)
1 Bq I-129 $\hat{=}$ $1,53 \times 10^{-7}$ g I-129
1760 KBq I-129 $\hat{=}$ 269,4 mg I-129
269,4 mg I-129 $\hat{=}$ $1,044 \times 10^{-3}$ mol I-129

I-129-Konzentration:

mmol I-129/g trockener Zement: $\frac{1,044}{15} = 0,07$

Zement-Typ: Portland-Zement PZ 35 HS
Wasser / Zement - Gew.-Verh.: 9 g / 15 g = 0,6

Daten des Zement-Monolithen:

Höhe 3,3 cm
Durchmesser 2,6 cm
Volumen (V) 17,52 cm³
Oberfläche (S)* 27,0 cm²
V / S 0,65 cm

Die Abmessung des Auslauggefäßes wurden so gewählt, daß das Verhältnis:

$$\frac{\text{Volumen des Auslaugmittels}}{\text{Oberfläche der Probe}} = \frac{20 \text{ cm}^3}{27 \text{ cm}^2} = 0,74 \text{ cm}$$

betrug.

* Zur Berechnung von V/S wurde die äußere Oberfläche des Zement-Monolithen herangezogen. Die Gesamtoberfläche des unzementierten AC 6120/12 % Ag beträgt nach BET (N₂- Messung) 65 m²/g.

8 g beladenes Iod-Sorptionsmaterial mit einem Gesamtinventar von 1760 KBq I-129 wurden zementiert bzw. unzementiert mit 20 ml Auslauglösung angesetzt. Den zementierten und den unzementierten Ansätzen wurden jeweils noch definierte Proben von Edel- und Normalstahl (1.4571 bzw. St1203) zugegeben. Bei der Edel- bzw. Normalstahlzugabe handelt es sich um äquivalente Mengen aus dem Verhältnis Faßinnenoberfläche zum Materialinhalt.

Ergebnisse

In Abb. 1 sind die gemessenen ¹²⁹Iodaktivitäten der verschiedenen Lösungen in Abhängigkeit von der Auslaugzeit des beladenen Iodsorptionsmaterials bei den statischen Auslaugungen wiedergegeben. In der NaCl- und in der Karnallit-Lösung sind 0,03 - 0,04 % des Silberiodides bezogen auf die Ausgangsmenge, gelöst worden. Nur im Wasser beträgt der gelöste Anteil $\leq 0,02$ %.

Die höhere ¹²⁹Iodaktivität der unfiltrierten Lösungen resultiert aus dem Anteil des unlöslichen Silberiodid-Abriebes von der Oberfläche des Sorptionsmaterials, der durch das Schütteln als Partikeln in die Lösung suspendiert wird.

Die maximale Auslaugrate R_n des Iodsorptionsmaterials AC 6120 beträgt in einer Karnallit-Lösung nach 60 Tagen Auslaugzeit (anschließend keine Veränderung der Meßwerte):

$$R_n = 5,15 \cdot 10^{-13} \text{ m/s.}$$

Als Ergebnis der dynamischen Auslaugungen wird in Abb. 2 der integrale und differentielle Auslauganteil(A) von I-129 am Iodsorptionsmaterial AC 6120 (12 Gew.% Ag) als Funktion der Anzahl der Wechsel (n) der Auslauglösung dargestellt. Der maximal auslaugbare Anteil wurde für Karnallit- und NaCl-Lösung in der unfiltrierten Probe integral nach 9 Lösungswechseln zu ca. 0,4 % nach 250 Tagen gefunden. Bei Ersatz durch eine neue Lösung war auch nach 50 Tagen beim Lösungswechsel kein gelöstes I-129 nachzuweisen.

Der statische Iod-Auslauganteil des zementierten Sorptionsmaterials sowie des nicht zementierten Vergleichsmaterials als Funktion der Auslaugdauer zeigt die Abb. 3:

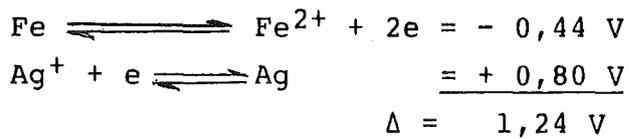
Es können zwei charakteristische Bereiche unterschieden werden:

- a) Auslauganteil des zementierten Iod-Sorptionsmaterials
< 10^{-2} %.
- b) Auslauganteil des nicht zementierten Iod-Sorptionsmaterials
< 10^{-1} %.

zu a) Die Edelstahlzugabe hatte nur geringen Einfluß auf die Auslaugrate:

zu b) NaCl-Lösung + Normalstahl-Zugabe verhält sich wie nicht zementiertes Material.

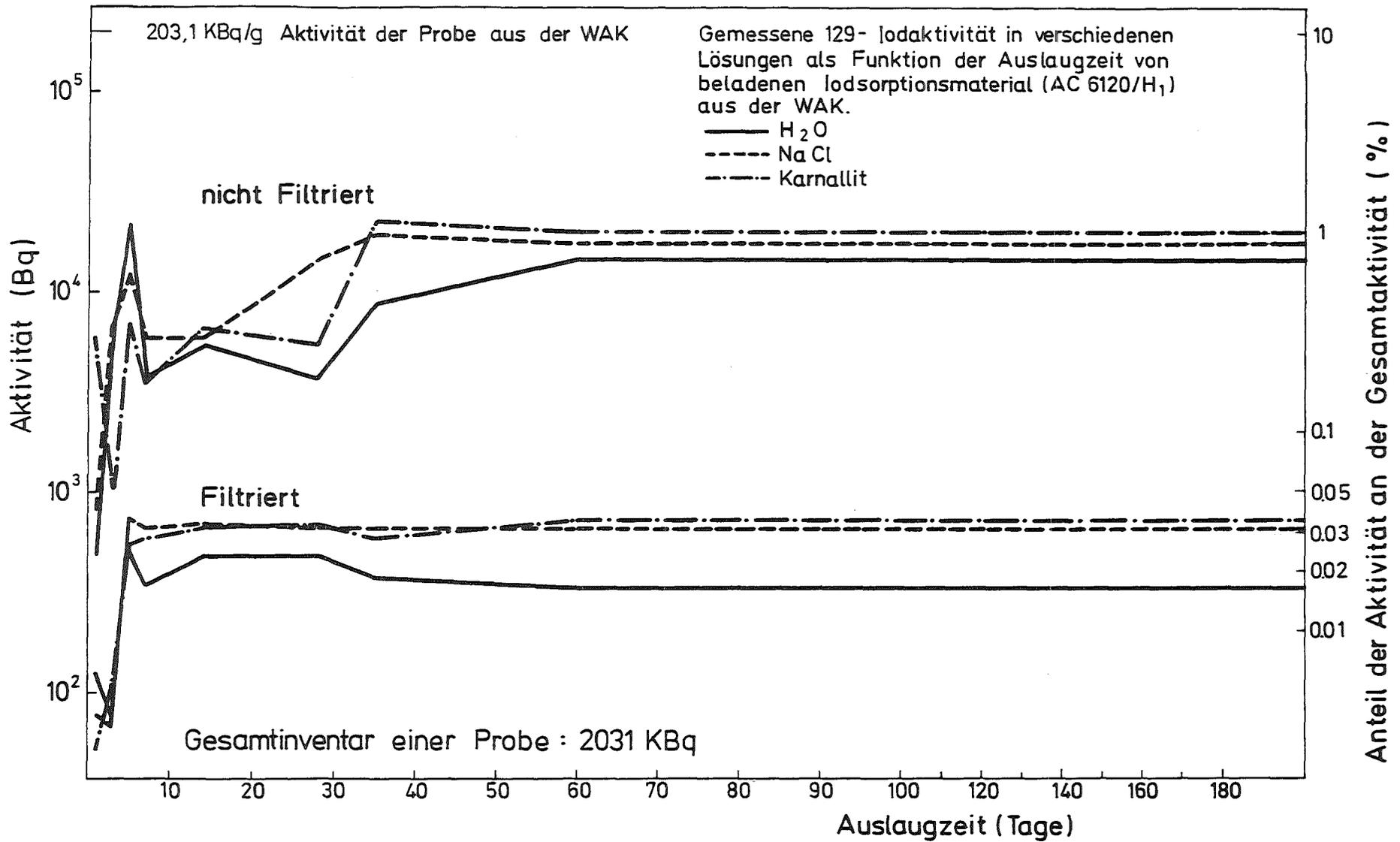
Ursache: Potentiale der Spannungsreihe



Für die Endlagerung wird ein Abfall-Innenfaß aus Edelstahl für die Iodgebinde in 400 l Abfallfässern vorgeschlagen.

Literatur

- /1/ WILHELM, J.G.; FURRER, J.; SCHULTES, E.;
"Head-End Iodine Removal from a Reprocessing Plant
with a Solid Sorbent".
CONF 760 822 (1977) Vol. 1, p. 447.
- /2/ FURRER, J.; KAEMPFER, R.; WILHELM, J.;
"Management Modes for Iodine-129 Radioactive Waste
and Management".
ISSN 0275-7273 (1982), Vol. 7, p. 275-288.
- /3/ ISO-Standard: Long-Term Leach Testung of Radioactive Waste
Solidification Product
ISO/TC 85/SC 5/WG 5 N 38
- /4/ Hesse, E.D.;
"Proposal for a Standard Method: Leach Testing of
Immobilized Radioactive Waste Solids".
Atomic Energy Review Vol 9 (1971) Nr. 1 p. 195



- 10 -

Abb. 1



Anteil des ausgelaugten I-129 am Iodadsorptionsmaterial AC 6120

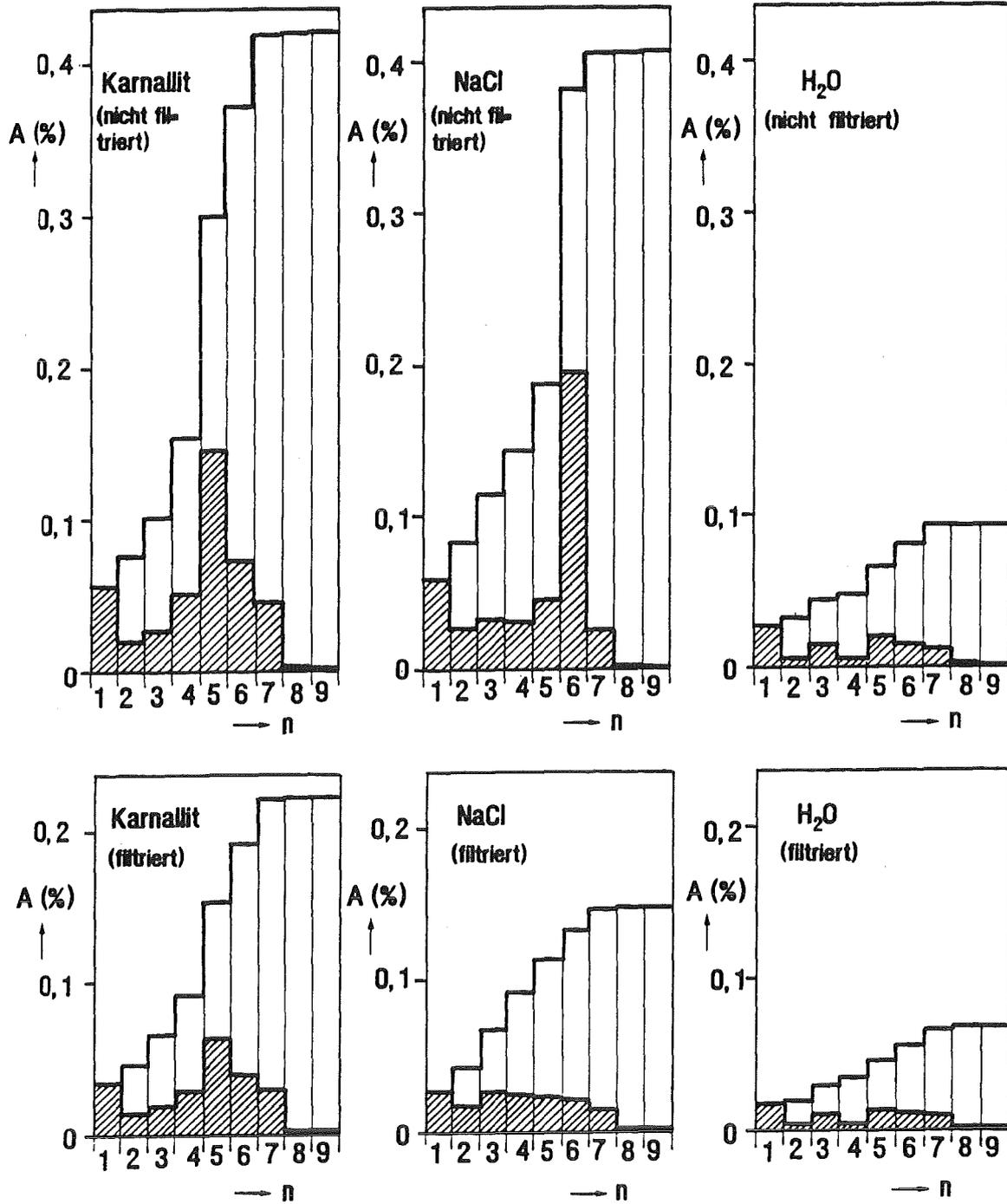


Abb. 2

Integrale und differentielle Auslauganteile (A) von I-129 am Iodadsorptionsmaterial AC 6120 als Funktion der Anzahl der Wechsel (n) der Auslauglösung

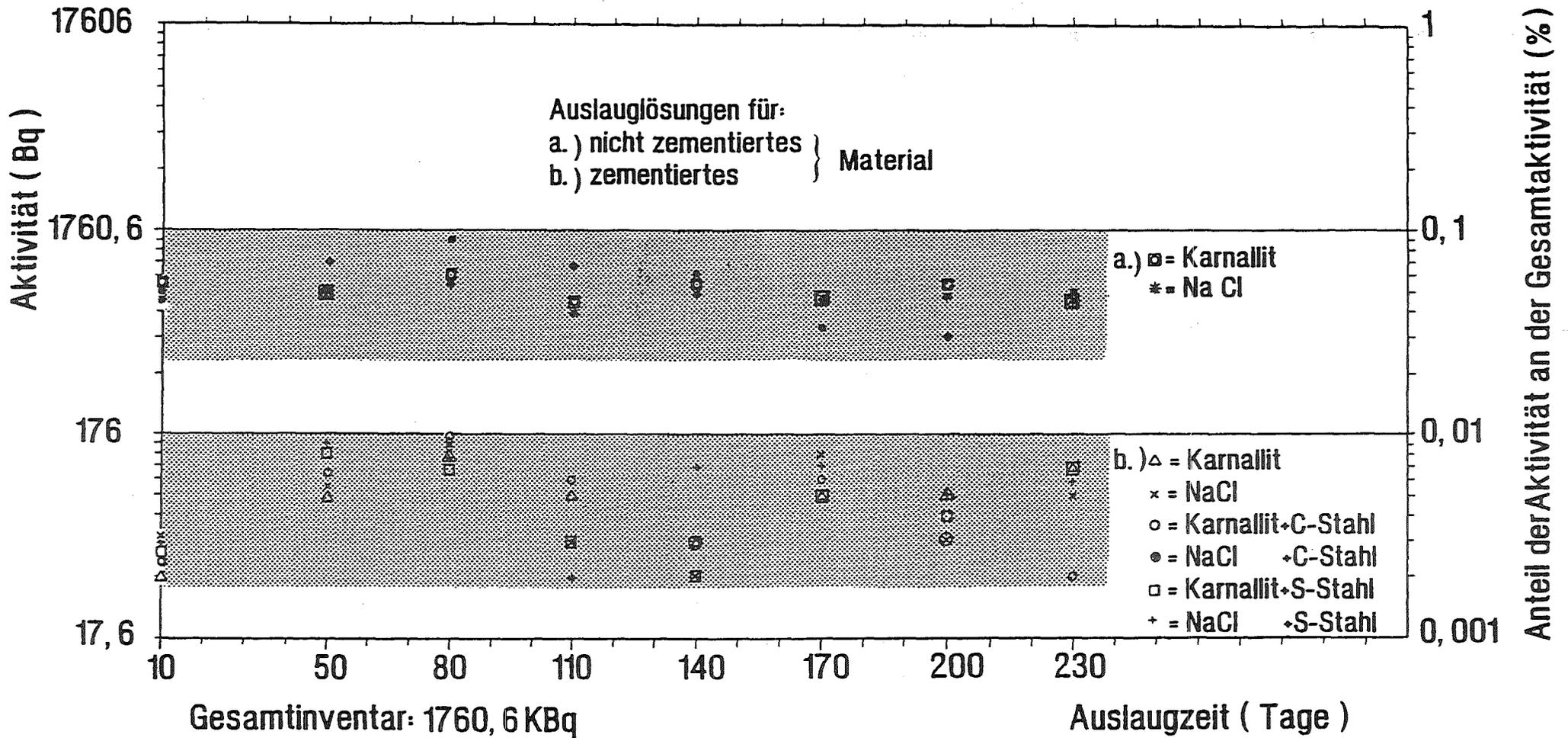


Abb. 3

Anteil des ausgelaugten I-129 am zementierten (bzw. nicht zementierten) Iodsorptionsmaterial AC 6120 als Funktion der Auslaugdauer