

Urlakning av använt kärnbränsle (bestrålad uranoxid) vid direktdepo- nering

Ragnar Gelin
AB Atomenergi 1977-06-08

Objekt 19.04

URLAKNING AV ANVÄNT KÄRNBRÄNSLE
(BESTRÅLAD URANOXID) VID DIREKT-
DEPONERING.

Ragnar Gelin
AB Atomenergi 77-06-08

Objekt 19.04

I slutet av rapporten har bifogats en förteckning över av KBS hittills publicerade tekniska rapporter i denna serie.

Arbetet utföres på uppdrag från KBS
Regnr 19.04, konsultuppdrag nr 164

URLAKNING AV ANVÄNT KÄRNBRÄNSLE (BESTRÅLAD URANOXID) VID
DIREKTDEPONERING.

Ragnar Gelin

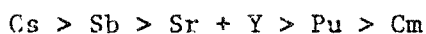
Summary

As a part of the KBS program to evaluate the radiological hazards of storing irradiated fuel in geological formations the literature of leaching irradiated LWR fuel in water has been studied.

There seems to have been made very few relevant experimental studies.

Leach tests are being performed at Batelle-Northwest, Richland, US and some of the results have been published. These results and conclusions are summarized and discussed.

The relative leachability of the elements decrease in the order of



The cesium based periodic leach rate for irradiated fuel fragments are similar to the cesium based leach rate for borosilicate glass containing radioactive waste.

1. Inledning

Vid Battelle-Northwest, Richland, USA, pågår sedan något år tillbaka försök med bestrålat urandioxidbränsle för att utröna utlakningshastigheten i grundvatten för olika nuklider vid direktdeponering av använt kärnbränsle [1].

Litteraturen syns i övrigt vara mycket mager ifråga om försök direkt inriktade på ovannämnda problem. Under 1950-talet utfördes en del studier över upplösning av obestrålad urandioxid i karbonatlösningar [2, 3]. Försöken hade som bakgrund utvinning av uran ur malmer genom karbonatlakning och resultaten är endast av begränsat intresse i detta sammanhang.

En undersökning av upplösningshastigheten i vatten för prover av mineralet uraninit har nyligen publicerats [4].

2. Försöken vid Battelle-Northwest

Den ovannämnda rapporten från Battelle-Northwest ger resultaten från lakningsförsök på kutsfragment från lättvattenbränsle, som bestrålats till en medelutbränning av 54 450 MWD/MTU [1]. Uranet var från början anriktat till 5.81 % U-235 och kutsarna hade 93.6 % teoretisk täthet. Totala bestrålningstiden var 32 800 timmar, varav 27 800 vid full effekt. Belastningen på elementen som är av stor betydelse för totala utlakningen har ännu inte kunnat anges trots direkt förfrågan.

Lakningsförsöken utfördes i en apparatur enligt Fig 1. Till varje försök tog man ut ett antal större kutsfragment till en total vikt på 4 - 5 g. Den geometriska ytan på provet beräknades utifrån mätningar på fotografier av fragmenten. Provet placerades i en liten rostfri nätkorg i lakapparaturen och vatten cirkulerades med hjälp av en air-lift. Vattenvolymen var 500 ml och den pumpades runt med 200 - 300 ml/min.

Utlakningen följdes genom analys av prover, som tog ut med följande intervall: 1, 1, 1, 1, 3, 7, 7, 7, 30, 30, 30 dag(ar). Vid varje provtagningstillfälle dränerades apparaturen och färsk "laklösning" tillfördes.

Utlösningsförsöken genomfördes vid ca 25°C. Tre olika typer av vatten användes: grundvatten från Hanford-området, jonbytt vatten och destillerat vatten (från laboratoriets nät för dest-vatten). Grundvattnets sammansättning framgår av Tabell 1.

Tabell 1. Ground water composition in ppm impurity

	Typical arid ground water	Hanford ground water
Sulfate	15	20
Nitrate	1	4.2
Chloride	8	3.1
Bicarbonate	125	168
Sodium	20	25
Potassium	5	5.4
Calcium	25	31
Magnesium	5	7.1
pH	6.8 - 8.2	7.9

Utlösningshastigheten under de olika lakningsintervallen, R_p , beräknades med följande formel

$$R_p = \frac{A_p}{A_o} \cdot \frac{W}{S T_p}$$

där

A_p = den under intervallet utlakade aktiviteten för en viss nuklid

A_o = aktiviteten av nukliden i provet från början

S = provets yta (cm²)

W = provets vikt (gram)

T_p = lakningsperiodens längd (dagar)

R_p har dimensionen $\text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$.

I Fig 2 har utlösningshastigheten baserad på Cs-137, avsatts som funktion av tiden. Som jämförelse har lagts in resultaten av ett vid BNWL utfört försök med borsilikatglas innehållande högaktivt avfall (kurva WSEP SS-13). Enligt kurvorna skulle utlösningen från bestrålat LWR-bränsle, beräknad på ovannämnda sätt, ligga över utlösningen från förglasat högaktivt avfall till att börja med, men efter 1 - 2 månader skulle den komma ned till samma nivå och till och med ligga något under.

De analyserade nukliderna uppvisar dock högst olika utlösningshastighet. De värden på upplösningen av bränslet, som erhöles för cesium ligger således ca 1 000 ggr högre än för curium. Värdena för strontium och plutonium ligger däremellan.

Enligt författaren till BNWL-2057, dr Katayama, kan de erhållna resultaten anpassas till formeln

$$\log F_R = m \log t + b,$$

F_R	= den andel av nukliden, som lösts ut totalt
t	= tiden (dagar)
m	= kurvans lutning (sedan den blivit linjär i log-log-diagrammet)
b	= den räta linjens avskärning på y-axeln

I log-log-diagrammen Fig 3 - 6 blir kurvorna ganska räta linjer, åtminstone efter ca 30 dagar. Värdet på m återges i Tabell 2.

Tabell 2. Long term leach mechanisms, exponent m

	Hanford ground water	Building distilled water	Deionized water
Pu-239 + 240	0.07	0.26	0.30
Sr-90 + Y-90	0.07	0.35	0.32
Cm-244	0.08	0.16	0.28
Cs-137	0.06	0.06	0.32

Exponenten m är genomgående högre för jonbytt vatten än för grundvatten. Detta egendomliga förhållande får ingen tillfredsställande förklaring i BNWL-2057.

3. Beräkningar och kommentarer i anslutning till BNWL-2057

3.1 Utlösning av cesium

Tillämpas ovannämnda formel på cesium, med värden från Tabell 2 och Fig 3, erhålls $F = 2.1 \cdot 10^{-2}$ för tiden 600 år, dvs ca 2 % av det ursprungliga cesiuminnehållet skulle lösas ut i grundvatten innan Cs-137 hunnit avklinga ($t_{1/2} = 30$ år).

Då det gäller cesium måste man beakta dess benägenhet att samlas i sprickor och i kutsens yttre, kallare delar. Omfattningen av denna ansamling beror bl a på bränslets linjära belastning i reaktorn och på utbränningen. Försök utförda av R S Forsyth och W H Blackadder, AE, med prover från mycket högt belastat och utbränt bränsle har visat att en stor del av cesium-innehållet snabbt kan lösas ut [4]. Detta understryker betydelsen av att försöken utförs på provmaterial, som är representativt för LWR-bränsle vad gäller bl a belastning och utbränning.

3.2 Utlösning av strontium, plutonium och curium

Tillämpning av ovannämnda formel på utlösningen i grundvatten av Sr-90 + Y-90 ger en sammanlagd utlakning av ca 0.08 % inom 600 år, efter vilken tid aktiviteten avklingat praktiskt taget fullständigt. För plutonium erhålls inom 20 halveringstider för Pu-239, dvs ca 480 000 år, ett utlösning av $7.6 \cdot 10^{-5}$ dvs ca 0.008 %. Motsvarande värde för curium-244 inom 20 halveringstider ($20 \cdot 17.6 = 352$ år) är $7.8 \cdot 10^{-6}$ eller ca 0.008 %.

3.3 Utlösning av uran

I BNWL-2057 återges inga värden på utlösningen av uran.

För att uran i bestrålat urandioxidbränsle ska kunna gå i lösning i grundvatten måste det först oxideras. Urandioxiden i bestrålat bränsle är i viss utsträckning redan oxiderad, eftersom atomförhållandet O/U är något större än 2 vid uttaget från reaktorn. En viss oxidation kan sedan tänkas ske

- vid lagring av bränslet (trasiga stavar i syrehaltig omgivning)
- vid förbehandling av bränslet innan deponering (kapning av stavarna och avdrivning av flyktiga fissionsprodukter i syrehaltig atmosfär)
- under den slutliga förvaringen, om atmosfären är syrehaltig

Ytterligare oxidation kan ske genom grundvattnets syrehalt. Grundvattnet har en viss syrehalt från början och radiolys av vattnet på grund av strålningen från bränslet kan ge upphov till oxiderande produkter.

Omfattningen av oxidationen i de olika stegen är givetvis beroende av en mängd faktorer, som sammanhänger med bl a detaljutformningen av processer och inneslutningar. Det är också av betydelse efter hur lång avklingningstid för bränslet, som grundvattnet kommer i kontakt med uranoxiden.

Utlösningen av oxiderat uran i grundvatten bestäms av vattnets sammansättning. I första hand torde vattnets karbonathalt vara avgörande, eftersom sexvärt uran bildar starka karbonatkomplex, främst $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. För korrosionsförsök i KBS-sammanhang har 300 mg/l av vätekarbonat-karbonat ansetts vara en betryggande hög halt [5]. Halter i området 100 - 200 mg/l är normala för grundvatten i svenskt urberg.

Vad som egentligen är av intresse för att bedöma utlösningen är givetvis vattnets sammansättning vid kontakten med det bestrålade bränslet, dvs sedan grundvattnet brutit igenom de olika yttre barriärerna. Dessa yttre barriärer kan utgöras av betong, lera, magnesiumoxid, koppar, titan, stål, magnetit, speciell keram, rostfritt stål, bly, zirkaloy i olika kombinationer. Vattnets pH kan höjas vid passagen av betong och magnesiumoxid och karbonathalten kan ev sänkas genom utfällning av kalciumkarbonat respektive magnesiumkarbonat. Vattnets redoxpotential kan möjligen sänkas, då de ämnen, som passeras, huvudsakligen är reduktionsmedel. De förändringar, som kan ske i vattnets sammansättning, torde dock snarare minska än öka vattnets benägenhet att lösa upp själva uranoxiden. Räkningar med grundvattnets ursprungliga sammansättning, borde man därför vara på den säkra sidan då det gäller uranutlösningen.

Karbonatmängden i vattnet, som kommer i kontakt med bränslet, sätter den övre gränsen för hur mycket uran, som kan lösas ut.

3.4 Bränslets kornstorleksfördelning

Vid de i BNWL-2057 rapporterade försök användes rel stora fragment av bestrålat urandioxidbränsle. Den fraktion av en viss nuklid i bränslet, som löses ut per tidsenhet, skulle bli större om materialet vore mera finfördelat. Normalt torde bränslet direkt efter uttaget ur reaktorn även bestå av en hel del finfördelat material. Ev oxidation av bränslet vid lagring, förbehandling och efter deponering kan medföra en ytterligare finfördelning av materialet. De i Fig 3 - 6 återgivna kurvorna kan därför visa alldeles för låga värden på den utlösta andelen av nukliden.

3.5 Vattnets cirkulationshastighet

Försöken vid BNWL var utförda med snabb cirkulation av vatt-
net runt provet. Detta medför att radiolysprodukter från
vattnet snabbt förs bort från uranoxidytan. Vattnet kommer
tillbaka men det är sannolikt att ev kvarvarande radiolys-
produkter då är mindre aggressiva. Oxidationen av uran på
bränsleytan borde således ske långsammare än om vattnet ej
cirkulerade så snabbt. I ett verkligt deponeringsområde
skulle vattnet vara nästan stillastående.

Utlösningen i ovannämnda försök gynnas å andra sidan av att
lösningen cirkuleras så att inga högre koncentrationer av
utlösta ämnen byggs upp intill ytan.

3.6 Temperatur vid utlakningen

Försöken utfördes vid ca 25°C. Om vatten kommer i kontakt
med bränslet redan inom några decennier efter uttaget ur
reaktorn, är dock temperaturen avsevärt högre. Detta skulle
öka utlösningshastigheten.

4. Sammanfattning

De resultat, som presenterats från de inledande undersök-
ningarna vid BNWL, är baserade på försök, som på väsentliga
punkter avviker från de förhållanden, som kan tänkas råda
vid direktdeponering av bestrålat bränsle. Det gäller främst
kornstorleksfördelning, vattencirkulation och temperatur.

Utlösningen av uran, som ju utgör grundmassan, behandlas ej
i hittills publicerade resultat från BNWL. Ifråga om uran
torde dock karbonatmängden i vattnet, som kommer i kontakt
med bränslet, sätta en övre gräns för hur mycket, som kan
gå i lösning.

Arbetet fortsättes för att söka finna kompletterande data,
som kan användas vid riskanalyser.

Referenser

1. KATAYAMA Y B
Leaching of irradiated LWR fuel pellets in deionized and typical ground water.
BNWL-2057, July 1976.
2. PEARSON R L, WADSWORTH M E
A kinetic study of the dissolution of UO_2 in carbonate solution.
Trans of The Metallurgical Society of AIME, June 1958, p 294 - 300.
3. SCHORTMANN W W, DESESA M A
Kinetics of the Dissolution of Uranium Dioxide in Carbonate-Bicarbonate Solutions.
Genève 1958, Vol 3, p 333 - 341.
4. GRANDSTAFF D E
A kinetic study of the dissolution of uraninite.
Econ. Geology 71 (1976), p 1493 - 1505.
5. FORSYTH R S and BLACKADDER W H
Fuel Properties: Fission product behaviour.
Caesium leach experiment I, TPM-BL-55, Commercial, 1976-11-22.
6. LUNDBERG B
Beträffande vattenbeskaffenheten vid korrosionsförsök med kapslingsmaterial.
VBB 1977-04-05.

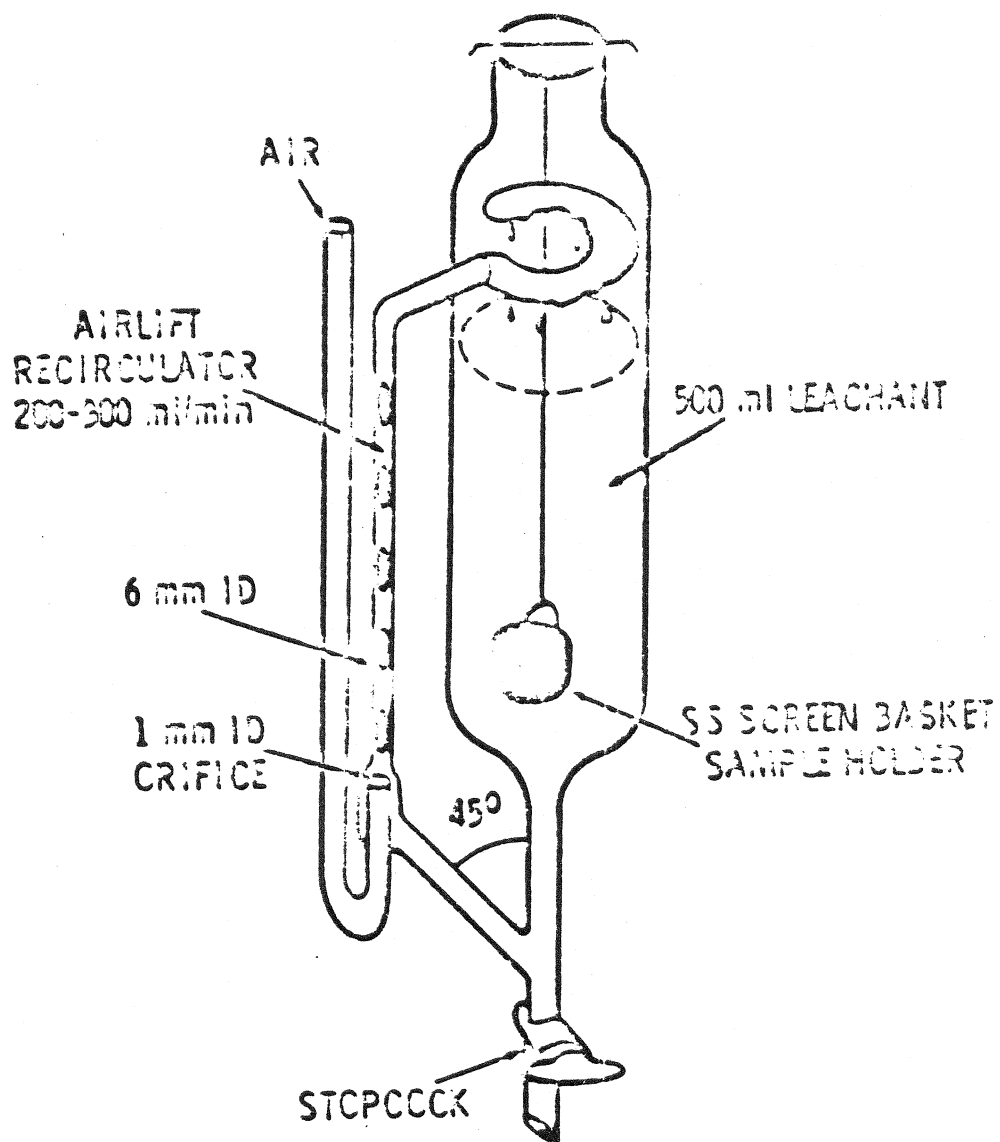


FIGURE 1. Slow-Leach Test Used at the Pacific Northwest Laboratory

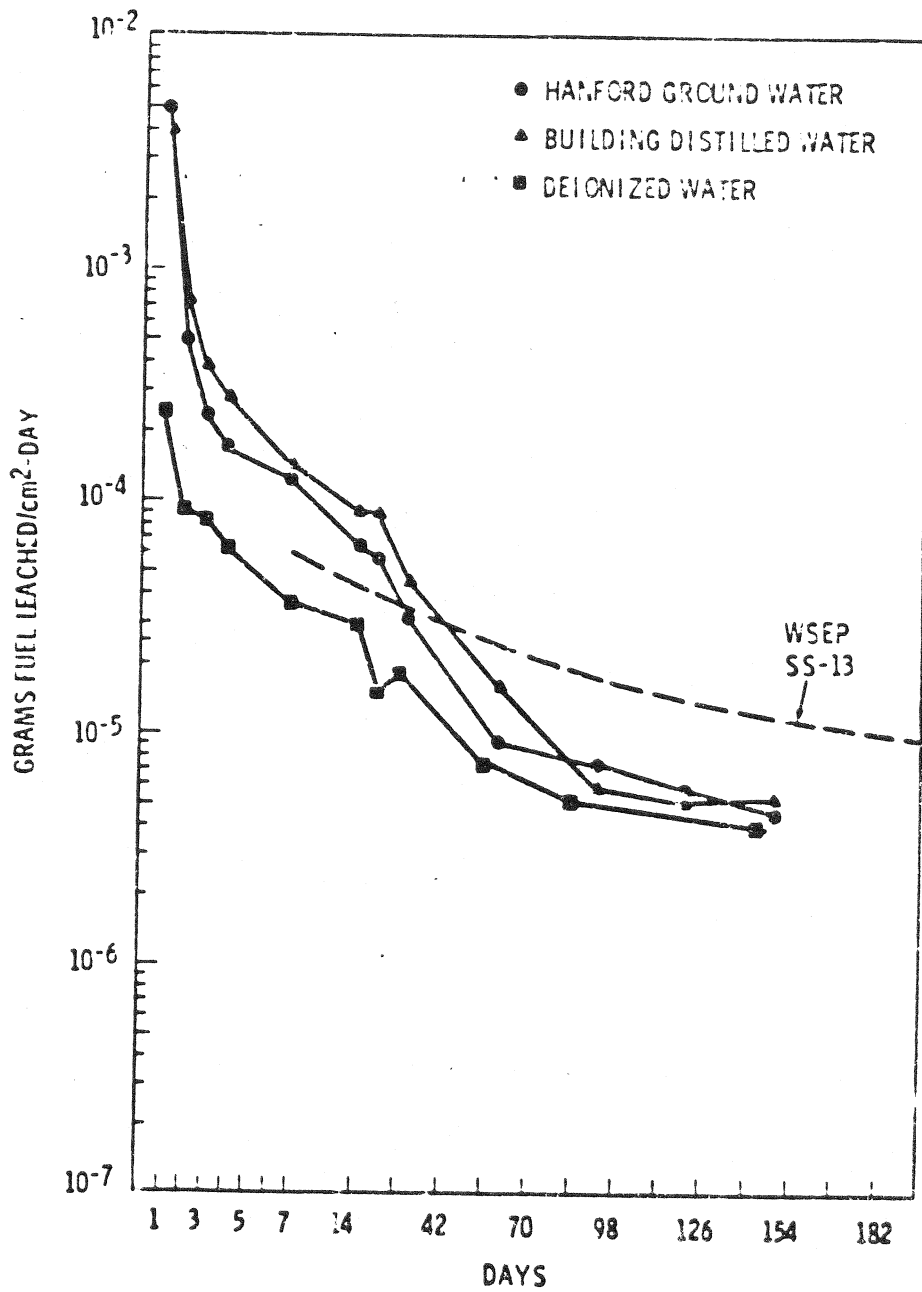


FIGURE 2 Leach Rate of Irradiated Fuel Pellet Based on ^{137}Cs

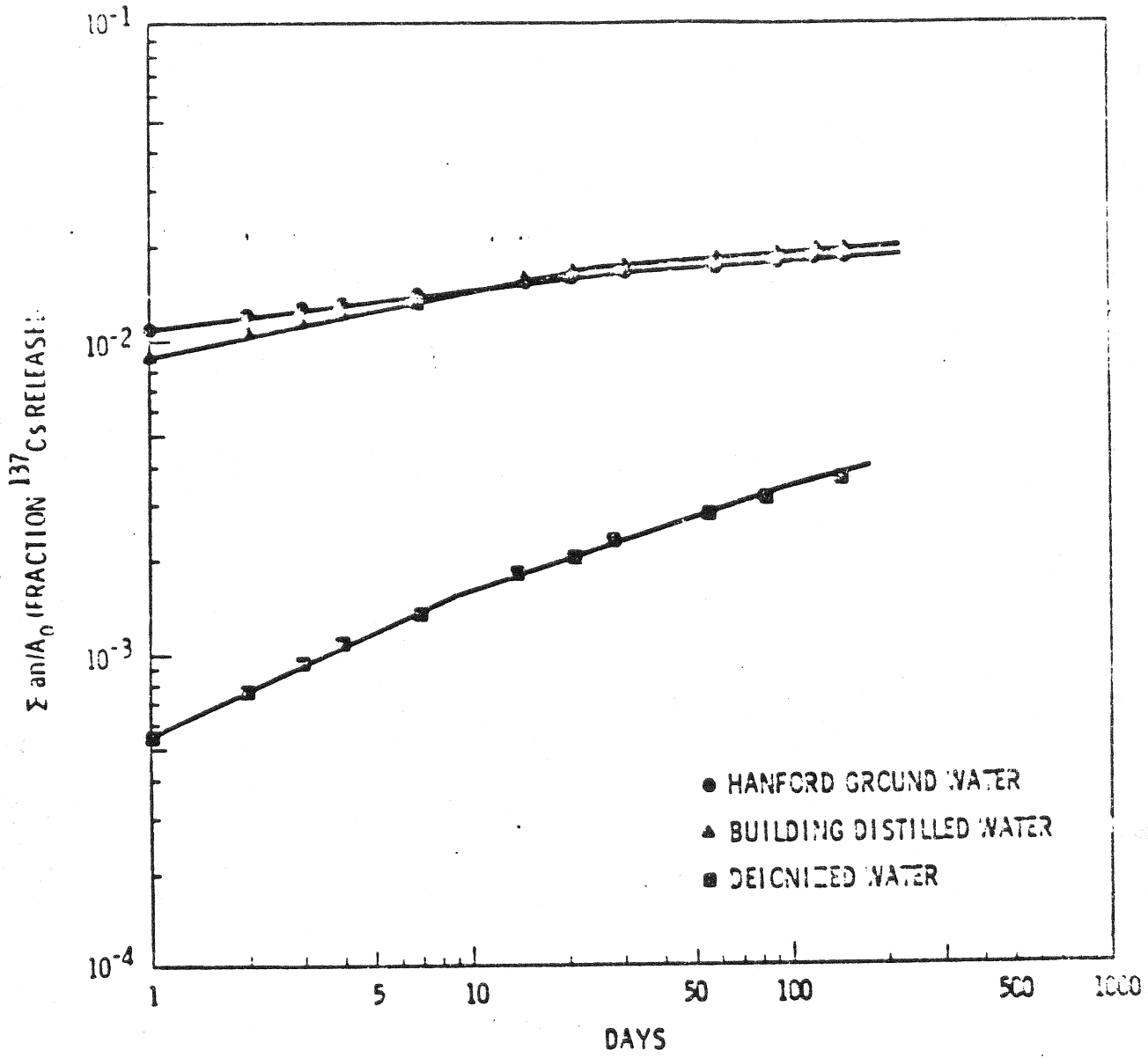


FIGURE 3. Fraction of ^{137}Cs Released to Leachant

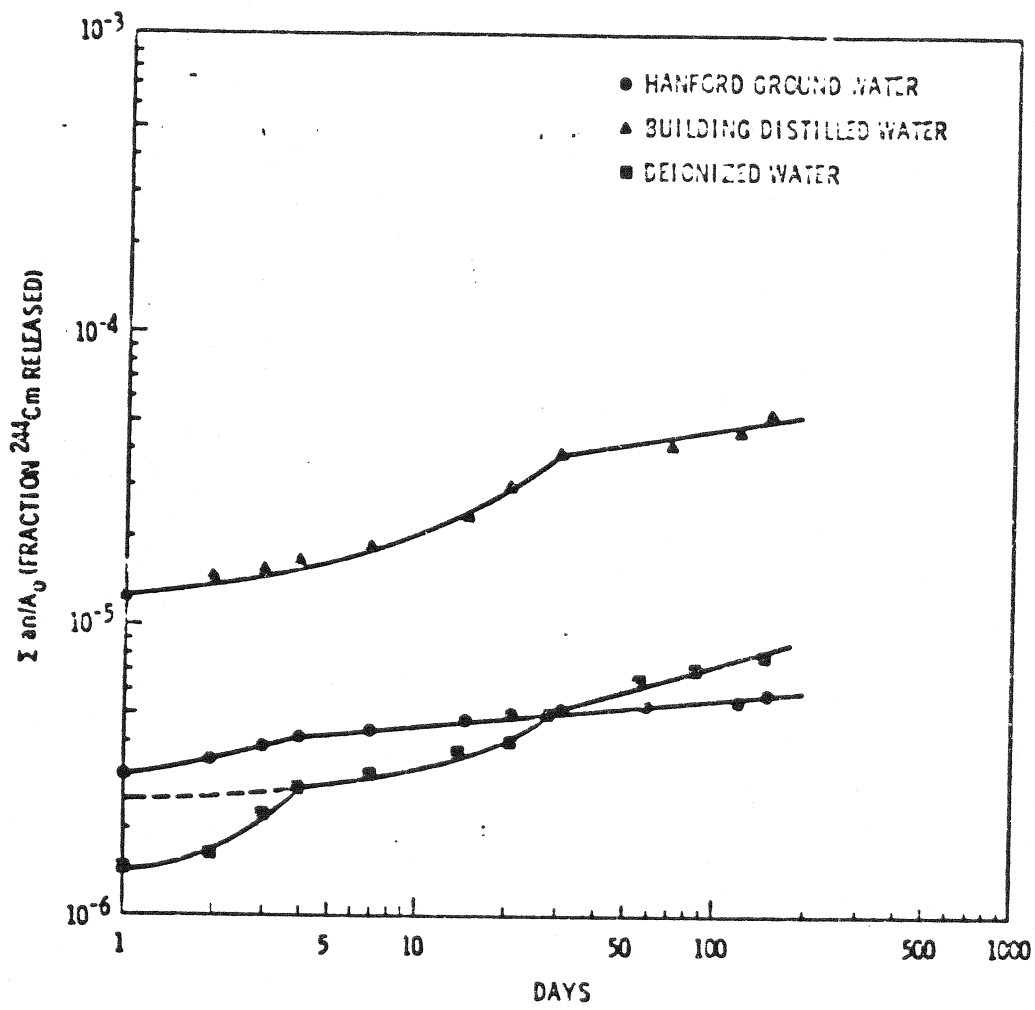


FIGURE 4. Fraction of ²⁴⁴Cm Released to Leachant

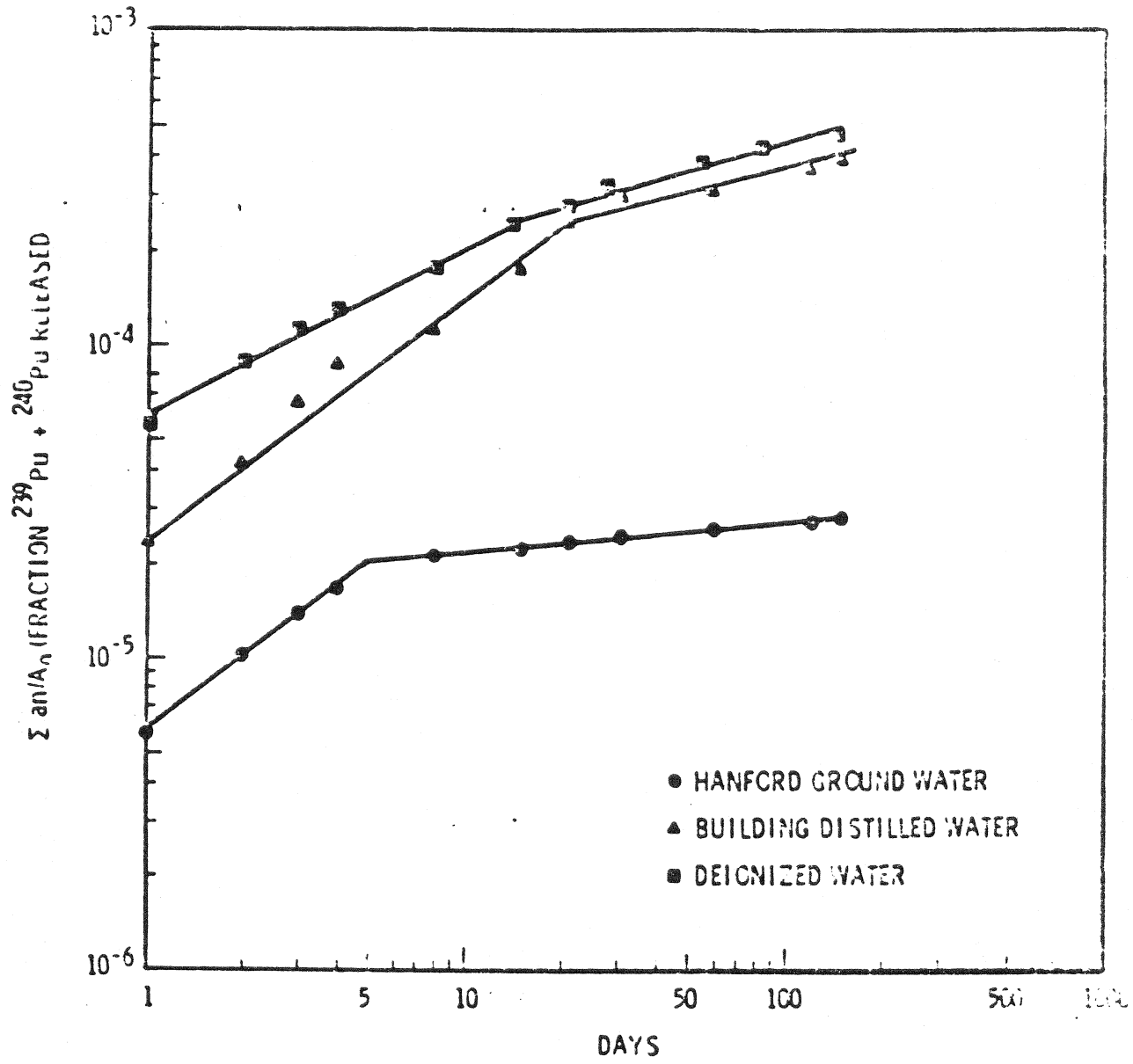


FIGURE 5. Fraction of $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ Released to Leachant

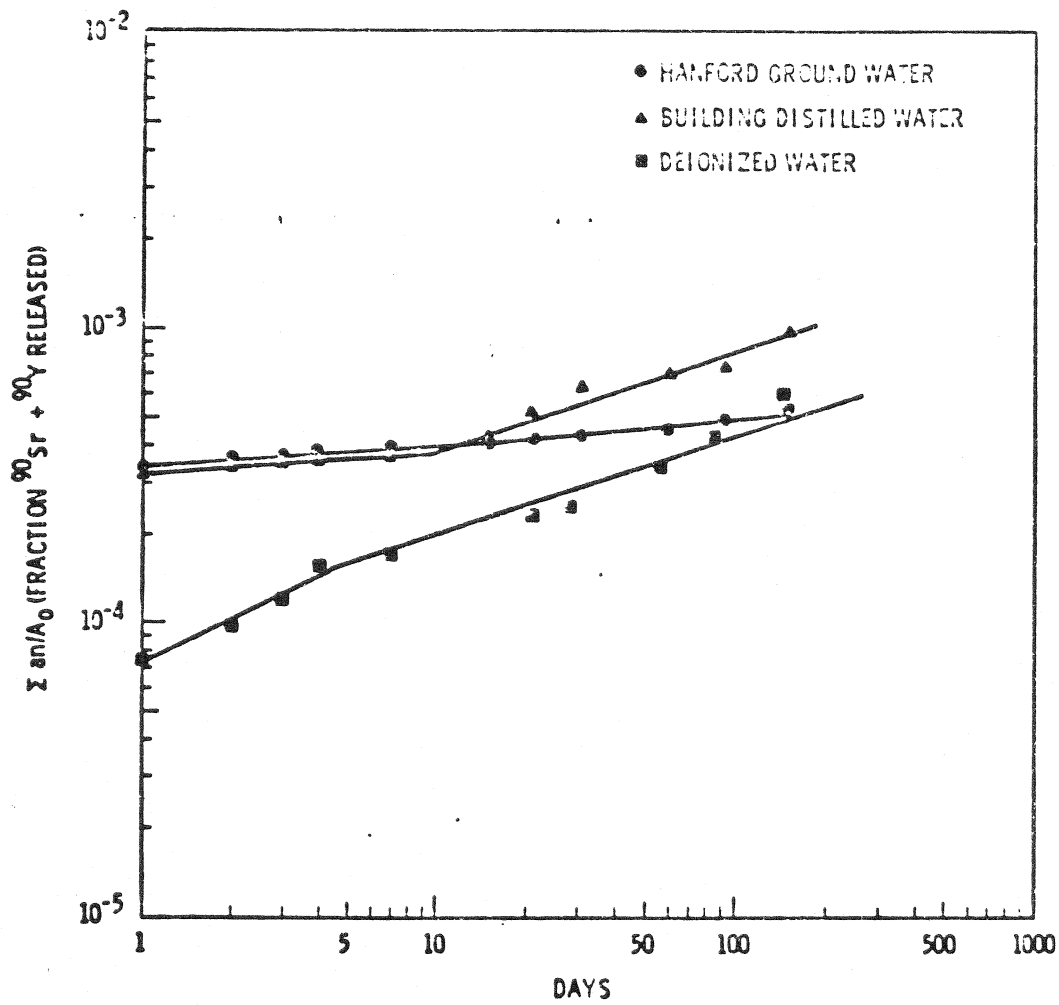


FIGURE 6. Fraction of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ Released to Leachant

Förteckning över tekniska rapporter

01. Källstyrkor i utbränt bränsle och högaktivt avfall från en PWR beräknade med ORIGEN
Nils Kjellbert
AB Atomenergi 77-04-05
02. PM angående värmeledningstal hos jordmaterial
Sven Knutsson och Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-04-15
03. Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans
A Jacobsson och R Pusch
Högskolan i Luleå 77-05-27
04. Deponering av högaktivt avfall i tunnlar med buffertsubstans
A Jacobsson, R Pusch
Högskolan i Luleå 77-06-01
05. Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall
Roland Blomqvist
AB Atomenergi 77-03-17
06. Groundwater movements around a repository, Phase 1, State of the art and detailed study plan
Ulf Lindblom
Hagconsult AB 77-02-28
07. Resteffekt för KBS del 1
Litteraturgenomgång Del 2 Beräkningar
K Ekberg, N Kjellbert, G Olsson
AB Atomenergi 77-04-19

08. Utlakning av franskt, engelskt och kanadensiskt glas med högaktivt avfall
Göran Blomqvist
AB Atomenergi 77-05-20
09. Diffusion of soluble materials in a fluid filling a porous medium
Hans Häggblom
AB Atomenergi 77-03-24
10. Translation and development of the BNWL-Geosphere Model
Bertil Grundfelt
Kemakta Konsult AB 77-02-05
11. Utredning rörande titans lämplighet som korrosionshärdig kapsling för kärnbränsleavfall
Sture Henriksson
AB Atomenergi 77-04-18
12. Bedömning av egenskaper och funktion hos betong i samband med slutlig förvaring av kärnbränsleavfall i berg
Sven G. Bergström
Göran Fagerlund
Lars Rombén
Cement och Betonginstitutet 77-06-22
13. Utlakning av använt kärnbränsle (bestrålad uranoxid) vid direktdeponering
Ragnar Gelin
AB Atomenergi 77-06-08
14. Influence of cementation on the deformation properties of bentonite/quartz buffer substance
R. Pusch
Högskolan i Luleå 77-06-20