



DokumentID
1372969

Ärende

Strålsäkerhetsmyndigheten
Att: Ansi Gerhardsson
171 16 Stockholm

Handläggare
Kastriot Spahiu
Er referens
SSM2011-2426-68
Kvalitetssäkrad av
Allan Hedin (SG)
Olle Olsson (KG)
Godkänd av
Helene Åhsberg
Kommentar

Sida
1(11)
Datum
2012-12-18
Ert datum
2012-10-29
Kvalitetssäkrad datum
2012-12-18
2012-12-18
Godkänd datum
2012-12-21

Svar till SSM på begäran om komplettering om inverkan av vätgas på bränsleupplösning.

Strålsäkerhetsmyndigheten, SSM, har i skrivelse till Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB, begärt komplettering av ansökan om slutförvaring av använt kärnbränsle angående inverkan av vätgas på bränsleupplösning. I begäran tar SSM upp två punkter där man önskar att SKB mer utförligt redovisar vätgasens inverkan på oxidanter från alfaradiolys:

- ”En systematisk utvärdering av några typiska relevanta experiment med syftet att leda till en bättre belysning av underliggande mekanismer samt bättre belysning av likheter/avvikelser av experimentella villkoren jämfört med slutförvaringsmiljön. Specifik hänsyn bör tas till om experimenten görs under dominerande alfastrålning, om tider för experiment är tillräckligt långa för att inte längre öka, mm.
- En presentation av vilken eller vilka mekanismer involverande vätgas som förhindrar bränsleupplösning under alfa-bestrålning, med stöd av etablerade teorier och de framtagna experimentella resultaten. Några exempel på frågor som bör besvaras med mekanismbeskrivningen är: Reagerar vätgas med radikaler som produceras av alfastrålningen och därpå förhindrar bildning av molekyllära oxidanter och minskar oxidation av UO_2 samt bränsleupplösligheten? Reagerar vätgas med de molekyllära oxidanter som redan har bildats genom återkombination av radikalerna? Och/eller reagerar vätgas med någon redan oxiderade uranspecies antigen på ytan av bränslet eller i vattenlösningen?”

SSM utvecklar i skrivelsen också skälen till att kompletteringen begärs.

Större delen av den information som efterfrågas av SSM återfinns i de dokument som ingår i SKB:s ansökan. I nedanstående komplettering åberopar SKB dels dessa, dels några ytterligare referenser till vetenskapliga studier som är behjälpliga för redovisning av vätgaseffekten.

Kompletteringen inleds med en översikt av problemställningen, varefter SSM:s två punkter adresseras. Sist i kompletteringen ges ytterligare respons på de skäl för begäran om komplettering SSM har angett.

Svensk Kärnbränslehantering AB

Box 250, 101 24 Stockholm
Besöksadress Blekholmstorget 30
Telefon 08-459 84 00 Fax 08-579 386 10
www.skb.se
556175-2014 Säte Stockholm

Översikt

Hantering av bränsleupplösningens hastighet i säkerhetsanalysen har två huvudkomponenter. Den första utgör en sammanställning och värdering av förståelsen för processen och dess bakomliggande mekanismer. Den andra består i att kvantifiera omfattningen av upplösningen för tillämpning i säkerhetsanalysen. Som för många andra indata till säkerhetsanalysen görs här pessimistiska antaganden i relation till kunskapen om frågan eftersom denna är behäftad med osäkerheter. Den sannolikhetsfördelning för bränsleupplösning som används i säkerhetsanalysen SR-Site är samma som den som användes för SR-Can, och som ansågs som rimlig av Stenhouse et al. (2008) s. 20, i myndighetsgranskningen av SR-Can.

Sannolikhetsfördelningen till de båda säkerhetsanalyserna bygger på det som rapporteras i Werme et al. (2004). Den rapporten bygger på det då (2004) aktuella kunskapsläget. De indata som föreslås för säkerhetsanalysen bygger på en pessimistisk tolkning av då tillgängliga empiriska data (uppmätta bränsleupplösningshastigheter); däremot föreslås ingen mekanistisk modell för användande i säkerhetsanalysen.

I Processrapporten för bränsle och kapsel (SKB, 2010), sid. 58, konstateras: *“The fractional fuel dissolution rates proposed in /Werme et al. 2004/ were based on the review of all, at that time, available experimental studies carried out under reducing conditions. Several experimental and modelling studies in the presence of 0.05-43 mM dissolved hydrogen or actively corroding iron, both with relatively fresh spent fuel and alpha-doped UO₂, have been published recently and these are discussed briefly below.”*

I ansökan (Processrapporten) pekar SKB på de observationer som kan göras från de nya experimentella data som har publicerats efter Werme et al (2004) som stödjer de låga upplösningshastigheterna, utan att hävda en mekanism för bränsleupplösningen.

I korthet hävdar SKB att bränsleupplösning under förvaringsförhållanden sker enligt följande:

- Om en kapsel skadas kan vatten tränga in och komma i kontakt med bränslet.
- En liten del av bränslematrisen kan då lösas i vattnet. Under reducerande förhållanden bestäms denna andel av vattenvolymen i kapseln samt av lösligheten för UO₂ (icke-oxidativ bränsleupplösning).
- Så länge signifikanta strålintensiteter förekommer i kapseln orsakar gamma- och alfastrålning från bränslet radiolys av vattenmolekylerna. Detta leder till bildning av oxiderande specier, t ex OH[·], H₂O₂ och O₂, som skulle kunna bidra till att ytterligare lösa upp bränslematrisen, s k oxidativ bränsleupplösning.
- Efter cirka 1000 år är de radiolytiska effekterna av gammastrålning försumbara (Johnson och Shoesmith 1988). Alfastrålning ger signifikanta radiolytiska effekter då alfaintensiteten överskrider cirka 33 MBq/g bränsle (Rondinella et al 2004, Poinssot et al 2007, Muzeau et al 2009). Sådana förhållanden råder under några tiotusentals år i slutförvaret.
- I en skadad kapsel finns avsevärda mängder gjutjärn som i kontakt med vatten förväntas korrodera under vätgasbildning. Vätgasen har en avgörande betydelse för hur radiolysprodukter påverkar ytan av bränslematrisen. En rad experiment visar att omfattningen av den oxidativa bränsleupplösningen minskar kraftigt i närvaro av vätgas. För slutförvaret är denna effekt viktig under de inledande tiotusentals åren.

För den i sista punkten nämnda vätgaseffekten finns flera tänkbara mekanistiska förklaringar. SSM har begärt en utförligare redogörelse för både relevanta experimentella observationer och mekanistiska förklaringar av vätgaseffekten.

Påverkan av vätgas på radiolysprodukter i homogen vattenlösning (som t.ex. reaktion av vätgas med radikaler utanför alfaspår osv.) är välkänd och beskriven i litteraturen samt inkluderad i etablerade beräkningsmodeller för radiolys. Dessa reaktioner sker i bulklösning, men omfattningen är för liten för att förklara den observerade effekten av vätgas på bränsleupplösning. Den huvudsakliga effekten av vätgas i homogen radiolys, särskilt för låg LET (Linear Energy Transfer) strålning, är reaktionen av molekylär vätgas med OH-radikalen varigenom den starkt oxiderande OH-radikalen omvandlas till vatten och starkt reducerande atomär vätgas: $H_2 + OH\cdot \rightarrow H_2O + H\cdot$. Homogen reaktion (i bulklösning) av H_2 med de radiolysgenererade molekylära oxidanterna H_2O_2 eller O_2 i lösning sker däremot inte eftersom molekylär vätgas är inert i rumstemperatur (Johnson and Shoemith, 1988) i motsats till väteperoxid och syre, vilket medför att radiolys orsakar oxiderande förhållanden.

Vid bränsleupplösning orsakas vätgaseffekten av processer som sker vid ytan av bränslet. Yteffekten diskuteras i bl.a. Carbol et al. (2005), Cui et al (2008), Broczkowski et (2010a). Carbol et al (2005), s. 123, skriver: ”*While experimental modelling studies on homogeneous radiolysis have been carried out for decades and the field is thoroughly investigated, mechanistic studies on the effect on ionizing radiation on water adsorbed on surfaces of different oxides, including uranium dioxide, i.e. interfacial radiolysis, are relatively recent. In this case, in addition to standard radiolytic processes, energy, charge or matter can be transferred through the interface while catalytic or steric effects can alter the decomposition or reactivity of adsorbed molecules (LaVerne and Tandon 2003)*”.

Första punkten i kompletteringsbegäran: Relevanta experiment

Bränsleupplösningen och vätgaseffekten beror på processer som sker vid bränsleytan och först diskuteras några försök med använt bränsle.

I experimentet som beskrivs i Spahiu et al. 2004a var efter 356 dagar halten av löst syrgas under detektionsgränsen. Liknande resultat rapporteras av Grambow et al. 1996 och Carbol et al. 2005. De uppmätta halterna av oxidanter i dessa experiment är alldeles för låga för att förklaras av reaktioner i bulklösning. Tolkningen av försöksresultaten är därför att bränsleytan har en avgörande betydelse för nettohalten av oxidanter i lösning.

I samma försök minskade halterna av uran och andra aktinider eller redoxkänsliga radionuklider med tiden, till värden som motsvarar lösligheten för deras fyrvärda oxider. Detta tyder på reduktion och fällning av dessa specier. Möjligheten att reduktionen och fällningen sker i bulklösning kan uteslutas baserat på försök där bromidjoner tillsatts lösningen (Metz et al, 2007; Loida et al, 2007). Bromidjoner gör att gammadiolys av vätgasmättade lösningar producerar oxidanter varigenom vätgaseffekten i bulklösning elimineras; detta bekräftades genom oxidantproduktion och oxidation av en UO_2 -pellet i bromidlösning under bestrålning av en gammakälla (Metz et al 2007). Försök med samma förhållanden och en bränslepellet visade minskande halter U och Pu till halter motsvarande löslighet för deras fyrvärda oxider (Loida et al, 2007). Här är förhållandena i bulklösning under gammabestrålning från bränsle liknande de som råder i Metz et al (2007), dvs. bulklösningen är oxiderande.

I Albinsson et al (2003) och Ollila et al (2003) fanns indirekt bevis för att det föroxiderade uranet först löses upp för att sedan genom reduktion fällas på bränsleytan. Mindre än 1%

av mängden fälld U hittades på autoklavväggarna. Eftersom det är omöjligt att bekräfta att UO_2 fälls på bränsleytan genom direkt observation av UO_2 på bränsleytan, har ett försök med Cr (VI) nyligen utförts: I Puranen et al, (2011) tillsattes som redoxindikator i lösning redoxparet $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, som inte finns i bränsle. Cr(VI) i form av kromat är mycket lösligt under försöksförhållandena, medan Cr(III) bildar $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ om halten Cr(III) är högre än $\sim 10^{-6}$ M. I autoklaven fanns ett gram bränslepulver i en korg av guldnät, samt två epoxygjutna polerade bränslefragment. Försökets syfte var att avgöra om vissa områden av bränsleytan orsakar reduktion av Cr(VI) till Cr(III), vilket skulle kunna detekteras via fällning av mörkgrön $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Resultaten visar ett homogent lager $\text{Cr}(\text{OH})_3$ som täcker hela bränsleytan. I försöket observerades också att reduktion och fällning är en yteffekt: några millimeter upp i bränslekorgen, där gammalfältet i princip är oförändrat, finns ingen grön fällning, den finns bara i de delar av guldnätet som är i kontakt med bränslepulver. Kromförsöket fortsätter i närvaro av endast epoxygjutna bränslefragment och bromid i lösning.

För att följa upplösningen av bränsle över tid används icke redoxkänsliga nuklider som Cs eller Sr, eftersom de frigörs till vattnet vid matrisupplösning och därefter förblir i vattenlösning och inte faller ut som fasta faser. En analys av IFR (Incremental Fractional Release) av Cs och Sr visade att detta minskade med mer än två storleksordningar under ett år och efter 376 dagar förblev IFR för Cs noll (Carbol et al. 2005, Figur 3.31). Efter 497 dagar avbröts försöket eftersom dels ingen förändring i de uppmätta halterna längre observerades, dels eftersom strålfältet, som orsakar oxidativ bränsleupplösning, förväntas minska ytterligare. En undersökning av bränsleytan med XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), som ännu inte är publicerad (Ekeröth et al. 2007), visar Cs före försöket, medan Cs-toppen saknas efter försöket.

I ett försök där djupförvarsförhållanden efterliknades (Grambow et al. 1996) genom att inkludera Fe-pulver i autoklaven med en bränslepellet under Ar-atmosfär, visade analys av järnpulvret efter 478 och 674 dagar att inget U hade fällts ut på järnet, samt att magnetit och grön rost hade bildats som järnkorrosionsprodukter. Grön rost är mycket känslig för oxidanter (Hansen 2002) och dess bildning tyder på att inga radiolytiska oxidanter nådde järnytan (Carbol et al. 2005). Detsamma gäller för U(VI)-specier; det är välkänt att sådana faller ut på järnytor (Farrel et al. 1999) och avsaknaden av uran betyder att inga oxiderade uranspecier nådde järnytan, som var någon centimeter bort från bränslepelleten.

Ett material som liknar gammalt bränsle är alfadopad urandioxid, där en tillsatt mängd av en alfastrålande isotop är homogent fördelad i UO_2 -matrisen. Försök med alfadopad UO_2 har genomförts i närvaro av i) minskande halter löst vätgas (Carbol et al 2009), ii) sulfidjoner (Ollila, 2006, 2008) samt iii) metalliskt järn (Ollila, 2006, 2008). I Carbol et al. (2009) detekteras varken molekyllära oxidanter eller oxiderat uran i lösning eller på ytan av autoklaven. Detta tyder på att den H_2O_2 som har bildats genom alfaradiolys har förbrukats genom att reagera med vätgas för att producera vatten, antagligen vid UO_2 ytan. Försök med ^{233}U -dopad UO_2 har genomförts både i inert atmosfär (N_2) med tillsats av en ppm sulfid, samt i närvaro av en järnkupong (Ollila 2006, 2008). Förhållandet järn/ UO_2 var mindre än under djupförvarsförhållanden. Upplösningshastigheter bestämda med isotoputspädningsmetoden under strikt anoxiska förhållanden visar att en ppm sulfid räcker för att helt neutralisera effekten av alfaradiolys från några tusen år gammalt bränsle. Under reducerande förhållanden och i närvaro av metalliskt järn, finns det Fe(II) joner i lösning samt små mängder vätgas från anoxisk järnkorrosion. I det här fallet finns en synergieffekt i konsumtionen av väteperoxid. Fe(II) jonerna reagerar med väteperoxid via en reaktion av Fentontyp: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$. $\text{OH}\cdot$ -radikalen skulle oxidera en annan Fe(II)-jon eller U(IV) under Ar atmosfär, men i närvaro av löst vätgas reagerar den relativt

snabbt med H₂ för att producera vatten och atomär vätgas. I försök med UO₂-fragment innehållande 0%, 5% och 10% ²³³U i närvaro av järn kunde ingen effekt av alfaradiolys uppmätas. Upplösningshastigheterna var mycket låga och ingen ökning med dopningsnivån kunde observeras.

En annan aspekt gäller den halt löst vätgas som krävs för att åstadkomma den observerade effekten. Försök har därför genomförts i glasampuller som förseglats efter att vattenlösning och bränslefragment tillförts under Ar atmosfär (vilket eliminerar luftkontamination) (Cera et al. 2006, Eriksen et al. 2008). Analys av gasfas och lösning för ampuller som öppnades efter 1, 2 respektive 3 år visade nästan samma syrgas- och vätgashalter i gasfas och detsamma gäller halter av U(VI) och andra radionuklider i lösning. Försöket visar att oxidativ bränsleupplösning förhindras av ackumulerad radiolytisk vätgas redan vid så låga halter som omkring 4·10⁻⁵ M.

I sammanfattning stödjer de ovan diskuterade experimenten följande slutsatser kring effekten av löst vätgas på bränsleupplösning:

1. Inga molekylära oxidanter kan detekteras i bulklösning (Grambow et al, 1996, Spahiu et al 2004a, Carbol et al 2005).
2. Ingen förekomst av U(VI), Tc(VII) etc. i bulklösning, (Spahiu et al. 2004a, Grambow 1996, Carbol et al 2005).
3. Reduktion av U(VI), Tc(VII) från föroxiderat bränsle observeras (Albinsson et al 2002, Ollila et al 2003, Loida 2007, Spahiu et al. 2004a, Puranen 2011).
4. Reduktionen sker på ytan (Loida et al 2007), även om oxiderande förhållanden råder i bulklösningen (Metz et al 2007)
5. IFR för Cs minskar på ett år till försumbara värden (Carbol et al. 2005, Spahiu et al. 2004a).
6. Hela bränsleytan reducerar Cr(VI), (Puranen 2011).
7. Vätgaseffekten observeras redan vid vätgashalter av 10⁻⁵ -10⁻⁴ M med använt bränsle (Cera at el 2006, Eriksen et al 2008).

I försöken med alfadopade pellets (Carbol et al. 2009, Ollila 2006, 2008) dominerar alfastrålning helt. Också i försöken med använt bränsle där man tillsätter bromid i bulklösningen (Loida et al. 2007) dominerar effekten av alfastrålning från bränslet eftersom ingen väteperoxid producerad från alfaradiolys förväntas förbrukas i bulklösning.

Andra punkten i kompletteringsbegäran: Mekanismer involverande vätgas

Nedan listas några möjliga ytrelaterade mekanismer som kan bidra till vätgaseffekten:

- 1) Det finns i bränslet ädelmetallpartiklar som innehåller Pd, Pt, och andra platinametaller. Det är känt att alla dessa metaller aktiverar molekylärt väte. Enligt bland andra Eriksen et al. (2012), Trummer och Jonsson (2010) och Broczkowski et al. (2010b) är den primära mekanism med vilken vätgas inhiberar oxidativ bränsleupplösning konkurrerande oxidation av molekylärt väte på ädelmetallpartiklarna som är galvaniskt kopplade till bränslematrisen.
- 2) Väteperoxid dissocieras katalytiskt på oxidator och i bulklösning, med slutprodukt syre och vatten. Första steget i den processen är splittring av väteperoxidmolekylen i två OH-radikaler (Hiroki och LaVerne 2005). Nilsson och Jonsson (2011) har analyserat halterna väteperoxid och uran i lösning som funktion av tid i ett försök med SIMFUEL i Ar-

atmosfär. Resultaten visar att 99,8% av väteperoxiden dissocieras vid ytan av SIMFUEL och bara 0,2 % orsakar oxidation av uran uppmätt som U(VI) i lösning. Om väteperoxid splittras vid ytan till två OH-radikaler, som inte ger upphov till U(VI), är det fullt möjligt att de reagerar med molekyllär vätgas för att ge vatten och två H-radikaler. Detta är en möjlig förklaring till produktion av H-radikaler nära ytor som producerar väteperoxid, med åtföljande reduktion av t.ex. U(VI) eller Cr(VI).

3) Då alfapartiklar avges från använt bränsle, orsakar motsvarande rekylatom skada i UO₂-matrisen i form av syre och Frenkel-defekter. Då sådana defekter simulerades genom bombardemang med Ar-joner, visade kontakten av den skadade ytan med små mängder vatten produktion av atomär vätgas (Stultz et al, 2004). Det är svårt att bestämma den effekten i en vattenlösning, men om den sker, skulle det orsaka neutralisering av radiolytiska oxidanter, som väteperoxid, genom att oxidanterna reagerar med det bildade atomära vätet. Sådana effekter skulle alltså kunna bidra till minskad nettoproduktion av H₂O₂ per alfapartikel och också förklara att intensiteter av alfastrålning från bränsle med mindre än cirka 33 MBq/g inte orsakar mätbar oxidativ upplösning även då en extern vätgaskälla saknas.

4) Det har observerats att UO₂-ytan blir reducerad under gammabestrålning i närvaro av vätgas (King et al. 1996) och detsamma gäller för UO₂-ytor under alfabestrålning (Sunder et al. 1990). Eftersom det mesta av strålningsenergin deponeras i UO₂-pelleten, är det möjligt att processer som de som beskrivs i Petrik et al. (2001) orsakar dissociation av adsorberade vattenmolekyler, se t.ex. Carbol et al. (2005), s 123.

Nedan följer svar på de konkreta frågor SSM ställer kring mekanismen i kompletteringsbegäran.

”Reagerar vätgas med radikaler som produceras av alfastrålningen och därpå förhindrar bildning av molekyllära oxidanter och minskar oxidation av UO₂ samt bränsleupplösligheten?”

SKB:s svar: Påverkan av vätgas på radiolysprodukter i homogen vattenlösning som t.ex. reaktion av vätgas med radikaler utanför alfaspår, är välkänd och beskriven i litteraturen samt inkluderad i etablerade beräkningsmodeller för radiolys. Den minskar mängden producerade oxidanter, men neutraliserar inte den oxidativa påverkan av radiolys. Neutraliseringen tolkas i stället som åstadkommen genom en yteffekt, enligt redovisningen ovan.

”Reagerar vätgas med de molekyllära oxidanter som redan har bildats genom återkombination av radikalerna?”

SKB:s svar: Nej. Molekyllär vätgas är inert i rumstemperatur och reagerar inte med molekyllära radiolysprodukter som syre och väteperoxid i bulklösning, se ovan.

”Och/eller reagerar vätgas med någon redan oxiderade uranspecies antingen på ytan av bränslet eller i vattenlösningen?”

SKB:s svar: De flesta av SKB:s försök är gjorda i lösningar med 2 mM bikarbonat, som förväntas extrahera U(VI) från ytan. XPS-analys av ytan i två fall (Carbol et al. 2009, Ekeroth et al. 2007) visar inget oxiderat uran, men detta leder inte till slutsatsen att föroxiderat uran har reducerats vid ytan. Reduktion och fällning av uran och andra föroxiderade nuklider uppmäts i alla vätgasförsök; ovan diskuteras huruvida denna reduktion och fällning sker på bränsleytan. Vätgaseffekten kräver en katalytisk aktivering av H₂ på en yta, eftersom H₂ i lösning är för stabil för att reducera. När denna aktivering

sker kan väte reagera med oxidanter eller oxiderat uran. Den detaljerade mekanismen för detta är under utredning, se ovan.

Försök vid rumstemperatur har visat att vätgas inte reducerar U(VI) i vattenlösning (Spahiu et al. 2004b) men reduktion av U(VI) i vattenlösning vid 90 °C har rapporterats (Ekeroth et al. 2004).

Några kommentarer till skälen för SSM:s begäran

SSM skriver i sin kompletteringsbegäran att studien av Broczkowski et al. (2007) strider mot SKB:s egna ställningstaganden. SKB har följande kommentar:

Eftersom Broczkowski et al. (2007) har studerat ytan på SIMFUEL efter lakning under vätgas i karbonatfria lösningar, utan att genomföra lösningsanalyser, kan denna studie inte direkt jämföras med de XPS-analyser som utförts i SKB:s studier. SKB har undersökt ytan med XPS på en alfa-dopad pellet och bränslekorn lakade under vätgas i karbonatlösningar. I båda fallen har lösning och gasfas analyserats och det syns inget oxiderat uran på ytan (Carbol et al 2009, Ekeroth et al 2007). Slutsatsen i Broczkowski et al. (2007) ”*There is no conclusive evidence to date that the presence of dissolved H₂ can lead to the reduction of preformed oxidized states on the UO₂ surface*”, som citeras av SSM, visar enligt SKB på försiktighet från författarnas sida. Broczkowski et al. (2007) har inte analyserat lösningen, utan endast SIMFUEL-ytan. Man ser en minskning av oxiderat uran på ytan producerad under O₂-atmosfär efter att ha bubblat med argon med 5% vätgas, men minskningen är mindre än vad som skulle förväntas från korrosionspotentialen. Detta är tydligare förklarat på sidan 15, raderna 11-5 nedifrån, samt figur 5a och 6: ”*It is possible that the H₂ introduced on switching the purge gas partially reduced oxidized surface states. However, it is also possible that U(VI) states partially chemically dissolved and no reduction occurred. Until a more extensive database is available, there is no conclusive evidence that the presence of H₂ can lead to reduction of a pre-oxidized surface.*” Eftersom det inte finns någon analys av lösningen, har SKB full förståelse för författarnas försiktighet. De konstaterar att mer data behövs innan man kan dra mer definitiva slutsatser.

I påståendet att SKB uppvisar bristande fördjupad systematisk analys av relevanta experiment lutar sig SSM bland annat mot att SKB inte har diskuterat Röllin et al. (2001). SKB har följande kommentar:

Eftersom Röllin et al. (2001) var tillgänglig 2004, ingår den inte bland de senare publicerade studierna som presenteras och diskuteras i Processrapporten för bränsle och kapsel (SKB 2010). Påståendet att Röllin et al. (2001) visade flera tiopotenser högre upplösningshastighet är inte korrekt, eftersom den relaterar till den icke-oxidativa upplösningen, som i SR-Site antas vara mycket snabb. Röllin et al. (2001) har använt flödeslakning som kräver att uranhalten i den flödande lösningen aldrig når löslighetsgränsen. Att så var fallet visas i Röllin et al. 2001, Fig.13, sida 241. På sidan 241 diskuteras att under 1 bar vätgas är upplösningshastigheterna oberoende av pH, för pH högre än 4, och de motsvarar icke-oxidativ upplösning av UO₂. Därmed motsvarar dessa upplösningshastigheter utsläpp av U(IV) från ytan till lösningen för att uppnå jämvikthalten för UO₂(s); se också sidan 118 i (Carbol et al. 2005).

Senare experiment (Ekeroth et al. 2007), genomförda med samma fraktion av bränslepulver, och samma lösningssammansättning, temperatur och partialtryck av vätgas (1 bar), men vid stationära förhållanden i autoklav, visar bara en minskning av halten av

för-oxiderat uran med tiden till värden som motsvarar löslighetsprodukten för $UO_2(s)$, dvs. man kan helt utesluta närvaro av U(VI) i lösning. Detta bekräftar att Röllin et al. (2001) har mätt icke-oxidativ upplösning i flödesreaktorn.

För att omsätta förhållandena i Röllin et al. (2001) till förvarsförhållanden kan man anta att de 0,5 g bränsle som används i experimentet är del av de $2,7 \cdot 10^6$ g bränsle som finns i en skadad kapsel i förvaret. För att kunna hålla lösningen undermättad och på så sätt lösa bränslet med rapporterad hastighet, skulle flöden av storleksordningen $6,5 \text{ m}^3/\text{timme}$ behöva passera kapseln för att motsvara det lägsta flödet ($0.02 \text{ ml}/\text{min}$) i försöket. Resultatet påverkas inte nämnvärt om man tar hänsyn till de olika geometrierna i försöksreaktorn och kapseln, samt att det i försöket används bränslepulver. Dessa flöden är helt orealistiska i ett slutförvar, och bidraget av den icke-oxidativa upplösningen är försumbart i säkerhetsanalysen. Röllin et al. (2001) visar att för reducerande förhållanden, är den oxidativa upplösningen noll och den icke-oxidativa upplösningshastigheten relativt låg. Data från Röllin et al. (2001) används inte i SR-Site, utan en försvarbar oxidativ upplösningshastighet (se t.ex. Fig 3, s. 24 i Grambow et al. 2010) och en mycket snabb icke-oxidativ upplösning.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Avdelning Kärnbränsleprogrammet

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning

Referenser

Albinsson Y, Ödegaard-Jensen A, Oversby V M, Werme L, 2003. Leaching of spent fuel under anaerobic and reducing conditions. *Mat Res Soc Symp. Proc Vol. 757*, pp. 407–413.

Broczkowski M E, Noel J J, Shoesmith D W, 2007. The influence of dissolved hydrogen on the surface composition of doped uranium dioxide under aqueous corrosion conditions, *J. Electroanal. Chem.* 602 pp. 8-16.

Broczkowski M E, Keech P G, Noel J J, Shoesmith D W, 2010a. Corrosion of uranium dioxide containing simulated fission products in dilute hydrogen peroxide and dissolved hydrogen. *J. Electrochem. Soc.* 157(8) C275-C281.

Broczkowski M, Zagidulin D, Shoesmith D W, 2010b. The role of dissolved hydrogen on the corrosion/dissolution of spent nuclear fuel, In "Nuclear Energy and the Environment", ACS Symposium Proceedings, Vol.1046, Chapter 26, pp. 349-380.

- Carbol P, Fors P, Gouder T, Spahiu K, 2009.** Hydrogen suppresses nuclear waste corrosion, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73** pp. 4366-4375.
- Cera E, Bruno J, Duro L, Eriksen T, 2006.** Experimental determination and chemical modelling of radiolytic processes at the spent fuel/water interface. Long contact time experiments, SKB TR-06-07, Stockholm 2006.
- Cui D, Ekeroth E, Fors P, Spahiu K, 2008.** Surface mediated processes in the interaction of spent fuel or α -doped UO_2 with H_2 , *Mat Res Soc Symp. Proc Vol.* **1104**, pp. 87-99.
- Ekeroth E, Jonsson M, Eriksen T E, Ljungqvist K, S. Kovács S, Puigdomenech I, 2004.** Inhibition of spent nuclear fuel (UO_2) dissolution by H_2 , *J. Nucl. Mater.* **334**, pp. 35-39.
- Ekeroth E, Granfors M, Schild D, Spahiu K, 2007.** Abstract and poster, Proceedings Migration 07, Munich.
- Eriksen T E, Jonsson M, Merino J, 2008.** Modelling time resolved and long contact time dissolution studies of spent nuclear fuel in 10 mM carbonate solution-A comparison between two models and experimental data, *J. Nucl. Mater.* **375**, pp. 331-339.
- Eriksen T E, Shoesmith D W, Jonsson M, 2012.** Radiation induced dissolution of UO_2 based nuclear fuel-A critical review of predictive modelling approaches, *J. Nucl. Mater.* **420** pp. 409-423.
- Farrel J, Bostick W D, Jarabek R, Fiedor N, 1999.** Uranium removal from ground water using zero valent iron media. *Ground Water* **37** 618.
- Grambow B, Loida A, Dressler H, Geckeis H, Gago J, Casas I, de Pablo J, Gimenez J, Torrero M, 1996.** Long-term safety of radioactive waste disposal: Chemical reaction of fabricated and high burnup spent fuel with saline brines, FZK, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5702.
- Grambow B, Bruno J, Duro L, Merino J, Tamayo A, Martin C, Pepin G, Schumacher S, Smidt O, Ferry C, Jegou C, Martinez-Esparza A, Loida A, Metz V, Kienzler B, Bracke G, Pellegrini D, Mathieu G, Wasselin-Turpin V, Serres C, Wegen D, Jonsson M, Johnson L, Lemmens K, Liu J, Spahiu K, Ekeroth E, Casas I, de Pablo J, Watsson C, Robinson P, Hodgkinson D, 2010.** Final activity report: project MICADO (Model uncertainty for the mechanism of dissolution of spent nuclear fuel in a waste repository), 60 p. March 2010.
- Hansen H C B, 2002.** Environmental chemistry of iron(II)-iron(III) LDHs (green rusts). Chapter 13 in Rives, V. (Ed.) *Layered double hydroxides: Present and Future*, pp. 413 – 434, Nova Sci. Publ., NY, 2002.
- Hiroki A, LaVerne J A, 2005.** Decomposition of hydrogenperoxide at water-ceramic oxide interfaces, *J. Phys. Chem. B* **109**, 3364-3370.
- Johnson L H and Shoesmith D W, 1988.** *Spent fuel*. In: *Radioactive Waste Forms for the Future*, Eds.: Lutze W and Ewing R C, North-Holland Physics Publishing, The Netherlands, 1988.

King F, Quinn M J, Miller H H, 1999. The effect of hydrogen and gamma radiation on the oxidation of UO_2 in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl solution, SKB Technical Report TR-99-27.

LaVerne J, Tandon L, 2003. H_2 production in the radiolysis of water on UO_2 and other oxides, J. Phys. Chem. B, **107** 13623-13628.

Loida A, Metz V, Kinzler B, 2007. Alteration behavior of high burnup spent fuel in salt brine under hydrogen overpressure and in presence of bromide Mat. Res. Soc. Symp. Series, **985** 15-20.

Metz V, Bohnert E, Kelm M, Schild D, Reinhardt J, Kienzler B, Buchmeiser M, 2007. Gamma-radiolysis of NaCl brine in the presence of $\text{UO}_2(\text{s})$: Effects of hydrogen and bromide, Mat. Res. Soc. Symp. Series, **985** 33-40.

Muzeau B, Jégou C, Delaunay F, Broudic V, Brevet A, Catalette H, Simoni E and Corbel C, 2009. Radiolytic oxidation of UO_2 pellets doped with alpha emitters ($^{238/239}\text{Pu}$), J. All. Comp. 467, pp. 578-589.

Nilsson S and Jonsson M, 2011. H_2O_2 and radiation induced dissolution of UO_2 and SIMFUEL pellets, J. Nucl. Mater. **410** 89-93.

Ollila K, Albinsson Y, Oversby V, Cowper M, 2003. Dissolution rates of unirradiated UO_2 , UO_2 doped with ^{233}U , and spent fuel under normal atmospheric conditions and under reducing conditions using an isotope dilution method, SKB TR-03-13, 2003.

Ollila K, 2006. Dissolution of unirradiated UO_2 and UO_2 doped with ^{233}U in 0.01 M NaCl under anoxic and reducing conditions, POSIVA Report 2006-08. Olkiluoto, Finland: Posiva Oy.

Ollila K, 2008. Dissolution of unirradiated UO_2 and UO_2 doped with ^{233}U in low and high ionic strength NaCl under anoxic and reducing conditions, POSIVA Working Report 2008-50. Olkiluoto, Finland: Posiva Oy.

Petrik N, Alexandrov A, Vall A, 2001. Interfacial energy transfer during gamma radiolysis of water on the surface of ZrO_2 and some other oxides, J. Phys. Chem. B, **105** 5935-5944 (2001).

Poinsot C, Ferry C and Poulesquen A, 2007. New perspectives for the spent nuclear fuel radionuclides release model in a deep geological repository, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **945**, pp. 111-116.

Puranen A, Ekeröth E, Granfors M, Low J, Spahiu K, 2011. Assessing the role of spent fuel surfaces during leaching in the presence of hydrogen by using Cr(VI) as a redox marker, Mat. Res. Soc. Symp. Series, **1475** 77-82.

Randinella V V, Cobos J, Wiss T, 2004. Leaching Behaviour of Low-Activity Alpha-Doped UO_2 , Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 824, pp. 167-173.

Röllin S, Spahiu K, Eklund U-B, 2001. Determination of dissolution rates of spent fuel in carbonate solutions under different redox conditions with a flow-through experiment, *J. Nucl. Mater.*, **297**, pp. 231-243.

SKB, 2010. Fuel and canister process report for the safety assessment SR-Site. SKB TR-10-46.

Spahiu K, Cui D, Lundström M, 2004a. The fate of radiolytic oxidants during spent fuel leaching in the presence of dissolved near field hydrogen, *Radiochim. Acta*, **92** 625-629.

Spahiu K, Devoy J, Cui D, Lundström M, 2004b. The reduction of U(VI) by near field hydrogen in the presence of UO₂(s), *Radiochim. Acta* **92**, pp. 597–601.

Stenhouse M, Jegou C, Brown P, Meinrat G, Nitsche H, Ekberg C, 2008. Review of SR-Can: Evaluation of SKB's handling of spent fuel performance, radionuclide chemistry and geosphere transport parameters, SKI Report 2008:17, Statens kärnkraftinspektion (Swedish Nuclear Power Inspectorate).

Stultz J, Paffet M, Joyce S, 2004. Thermal evolution of hydrogen following water adsorption on UO₂(100), *J. Phys. Chem. B*, **108** 2362-2364.

Sunder S, Boyer G D, Miller N H, 1990. XPS studies of UO₂ oxidation by alpha radiolysis of water at 100 °C, *J. Nucl. Mater.*, **175**, p. 163-169.

Trummer M and Jonsson M, 2010. Resolving the H₂ effect on radiation induced dissolution of UO₂-based spent fuel, *J. Nucl. Mater.* 396 pp.163-169.

Werme L O, Johnson L H, Oversby V M, King F, Spahiu K, Grambow B, Shoemith D W, 2004. Spent fuel performance under repository conditions: A model for use in SR-Can. SKB TR-04-19.