



SSM-möte 2014-08-19

SSM:s frågor inför mötet

1. Instämmer SKB med att alfastrålning som en hög LET- (Linear Energy Transfer) strålning inte är effektivt för att aktivera vätgas genom radikalinteraktionen?
2. Instämmer SKB med att katalys av ädelmetaller (4d-metaller) i bränslet möjligen kan aktivera vätgas?
3. Hur ser SKB:s forskningsplan ut gällande denna katalysmekanism för att svara på flera viktiga frågor kring mekanismen, såsom långsiktig förgiftning av katalysatorn, och kvantifiering av denna mekanism?
4. Om osäkerheter kring vätgasaktivering kvarstår, vad kan en mer konservativ upplösningshastighet vara? I enlighet med en tidigare säkerhetsanalys där ingen hänsyn till effekt av vätgas togs, kan upplösningshastigheten vara betydligt högre än vad som antogs i SR-Site (se t.ex. SKI rapport 96:36, sid 437 och 444)?

Fråga 1

”Instämmer SKB med att alfastrålning som en hög LET- (Linear Energy Transfer) strålning inte är effektivt för att aktivera vätgas genom radikalinteraktionen?”

Man behöver skilja på två situationer:

- a. Alfaradiolys i homogen lösning med vätgas
 - Radikaler utanför alfaspår sprids i så liten utsträckning att det mesta av vätgasen inte aktiveras genom radikalinteraktion.
 - Här är hög-LET-strålning alltså inte effektiv för att aktivera vätgas.
- b. Alfastrålning från UO_2 ytor (t.ex. bränsle eller alfadopad UO_2)
 - Också här bildas radikaler i lösning endast i så liten utsträckning att det mesta av vätgasen inte aktiveras genom radikalinteraktion.
 - Däremot sker vid bränsleytan, då alfapartikeln avges, andra processer som kan bidra till aktivering av vätgas.
 - Här kan alltså hög-LET-strålning vara effektiv för att aktivera vätgas lokalt vid ytan vilket är relevant för bränsleupplösning.

Fråga1a: Radiolytic H_2O_2 in H_2 and Ar saturated water (Pastina et al, 2001)
Trummer and Jonsson, J.Nucl. Mater. 396(2010)163-169.

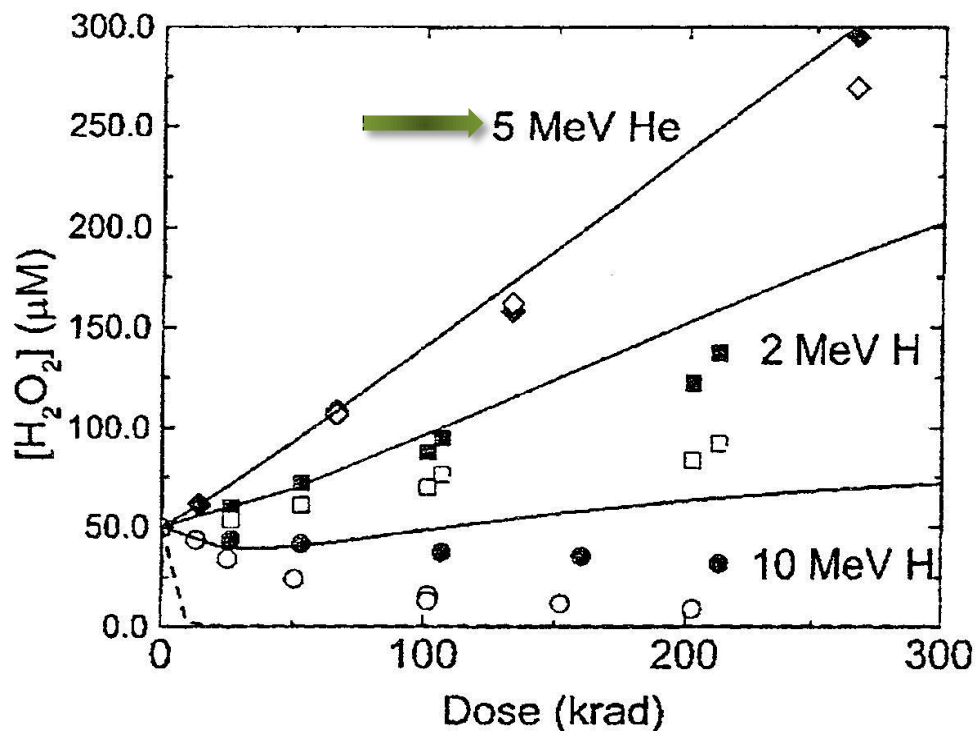
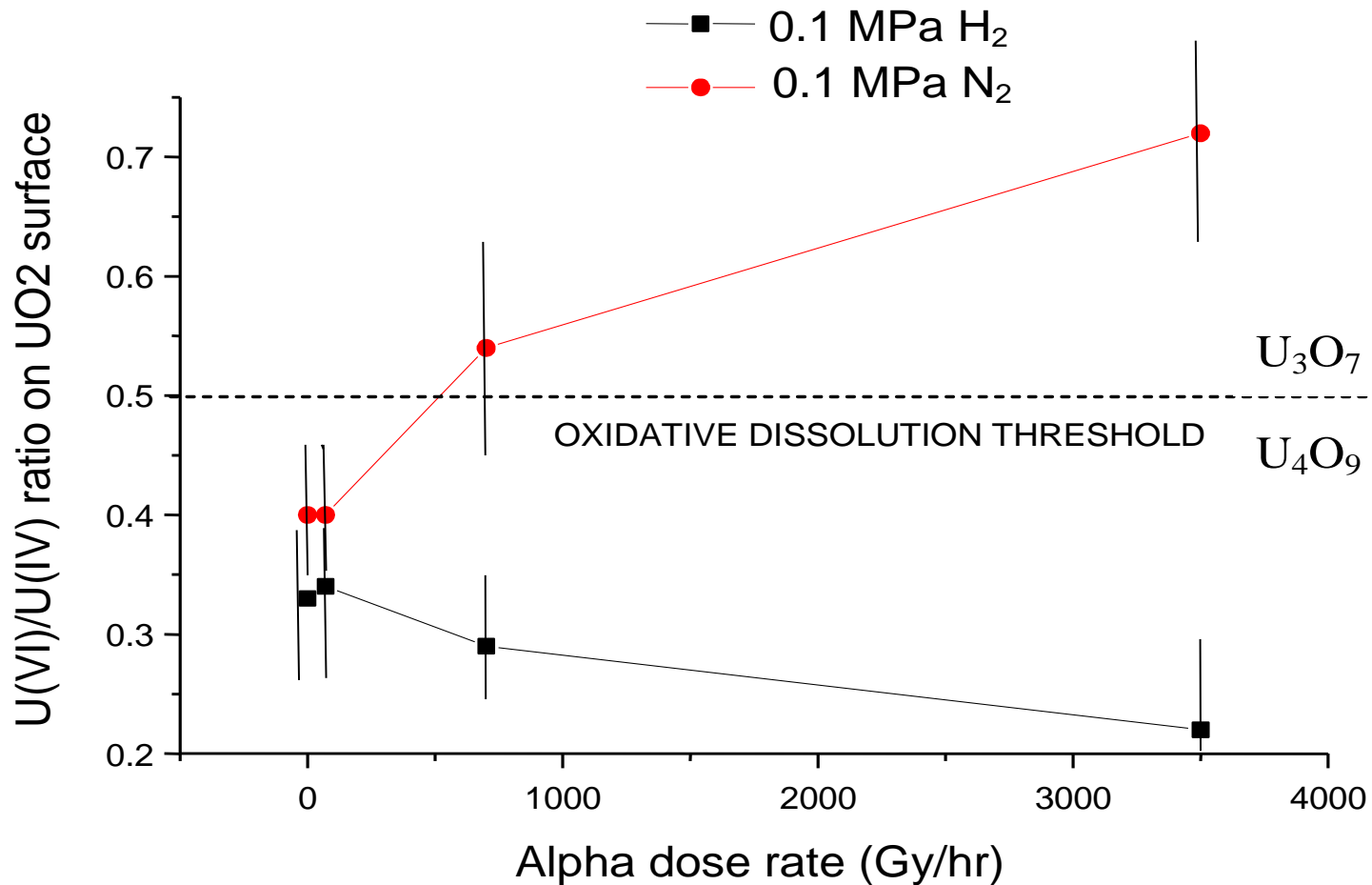


Figure 4. H_2O_2 concentration dependence on dose in the heavy ion radiolysis of 50 μM H_2O_2 solutions with no H_2 (closed symbols) and H_2 saturated (800 μM ; open symbols): (\blacklozenge) 5 MeV He, (\blacksquare) 2 MeV H, and (\bullet) 10 MeV H. The solid lines are the homogeneous model predictions for solutions with no H_2 , and the dashed line is for H_2 saturated helium ion radiolysis.

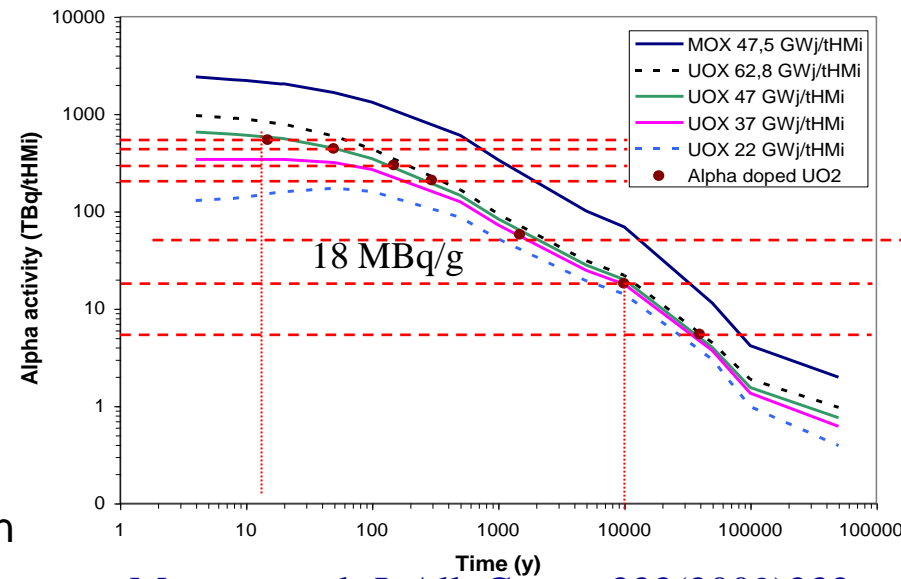
Fråga 1b) : Effect of hydrogen on alpha-radiolytic oxidation of UO_2 at 100 °C, from Sunder et al. 1990. J. Nucl. Mater. 175, 163-169.

Alpha source placed at 30 μm from UO_2 pellet, XPS surface analysis.

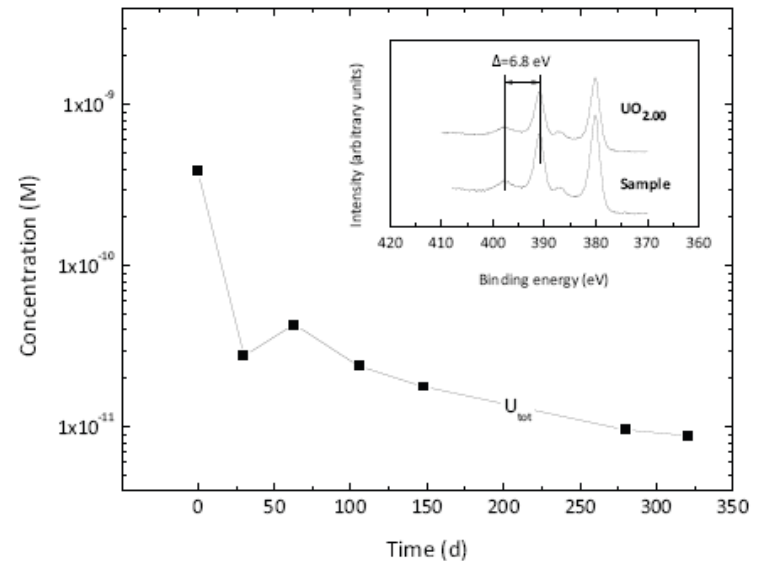


Fråga 1b. Dissolution of "old" fuel

- **α -doped $\text{UO}_2(\text{s})$** mixed with ^{233}U or ^{238}Pu that mimics the α -field of old fuel:
 - 10% $^{233}\text{U} = 33 \text{ MBq/g} = 3000 \text{ y}$
- The radiation field of α -doped pellets mimics old spent fuel, but their matrix is only UO_2
- Pellet 10 % ^{233}U tested at ITU in carbonate solution and different H_2 concentrations, finally in Ar. No oxidants or U(VI) could be detected in autoclave during ~2 years, surface analysis at test end shows $\text{UO}_{2.00}$
- The uranium concentrations are lower than those measured with depleted UO_2 under reducing conditions.



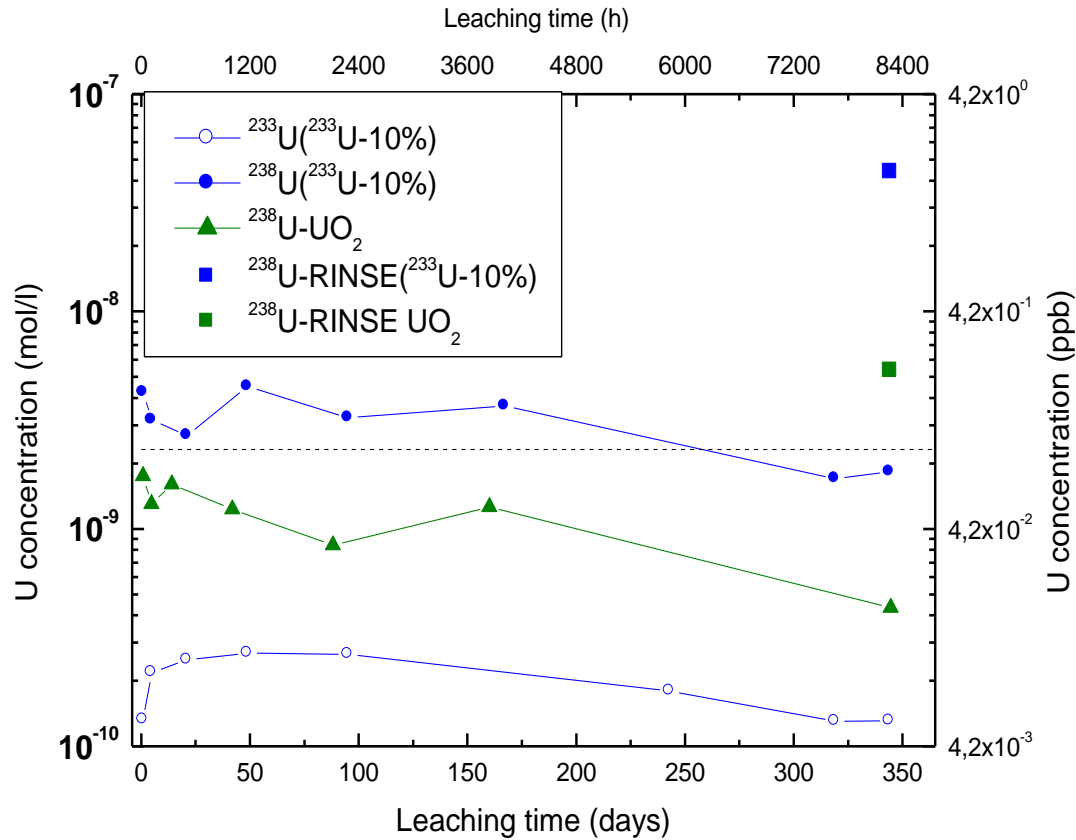
Muzeau et al, J. All. Comp. 333(2009)232



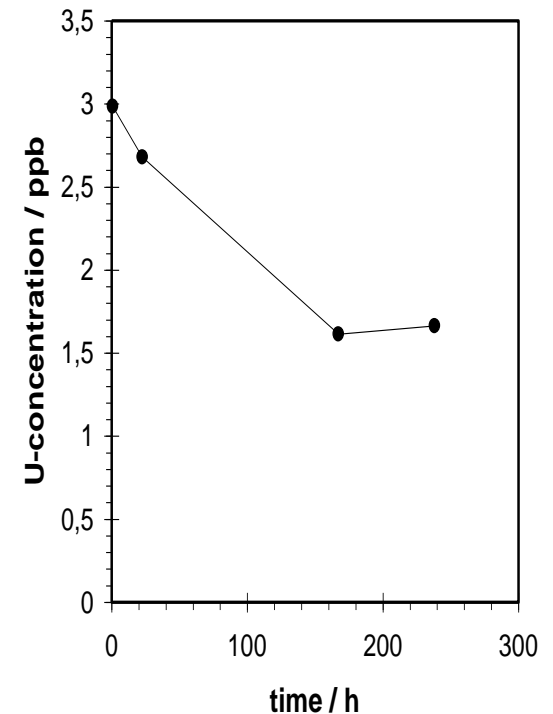
Carbol et al, Geochim. Cosmochim. Acta 73 (2009) 4366. **SKB**

Fråga 1b: ITU -Static leaching of 10% ^{233}U doped UO_2 in H_2 gas mixtures.

a) Static leaching of 0% and 10% ^{233}U doped UO_2 in carbonated dilute GW flushed with Ar + 6% H_2 gas mixtures ($[\text{H}_2] \sim 0.05 \text{ mM}$).

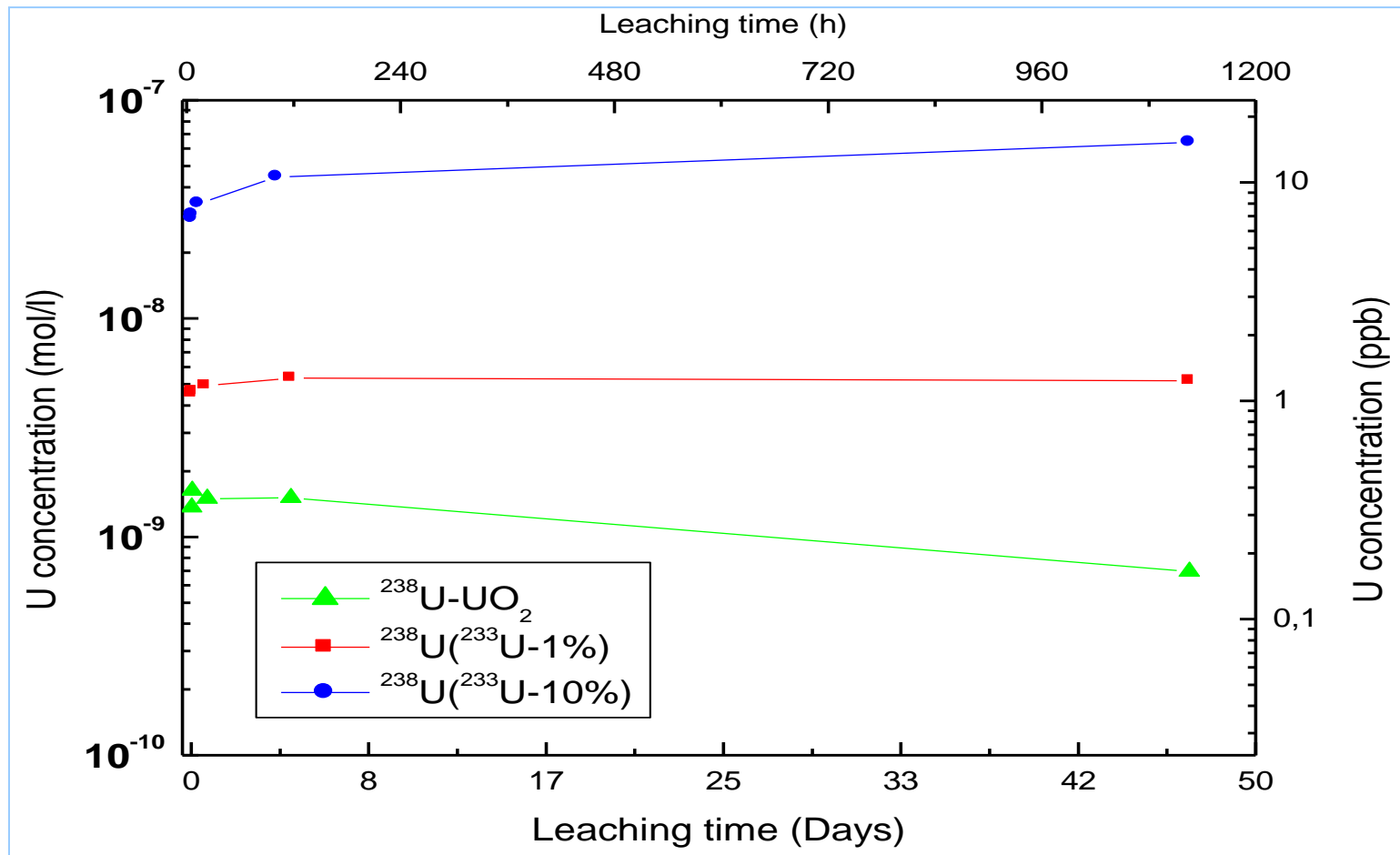


b) Electrochemical study: 10% ^{233}U pellet in 10 mM NaCl soln. flushed with N_2 + 8% H_2

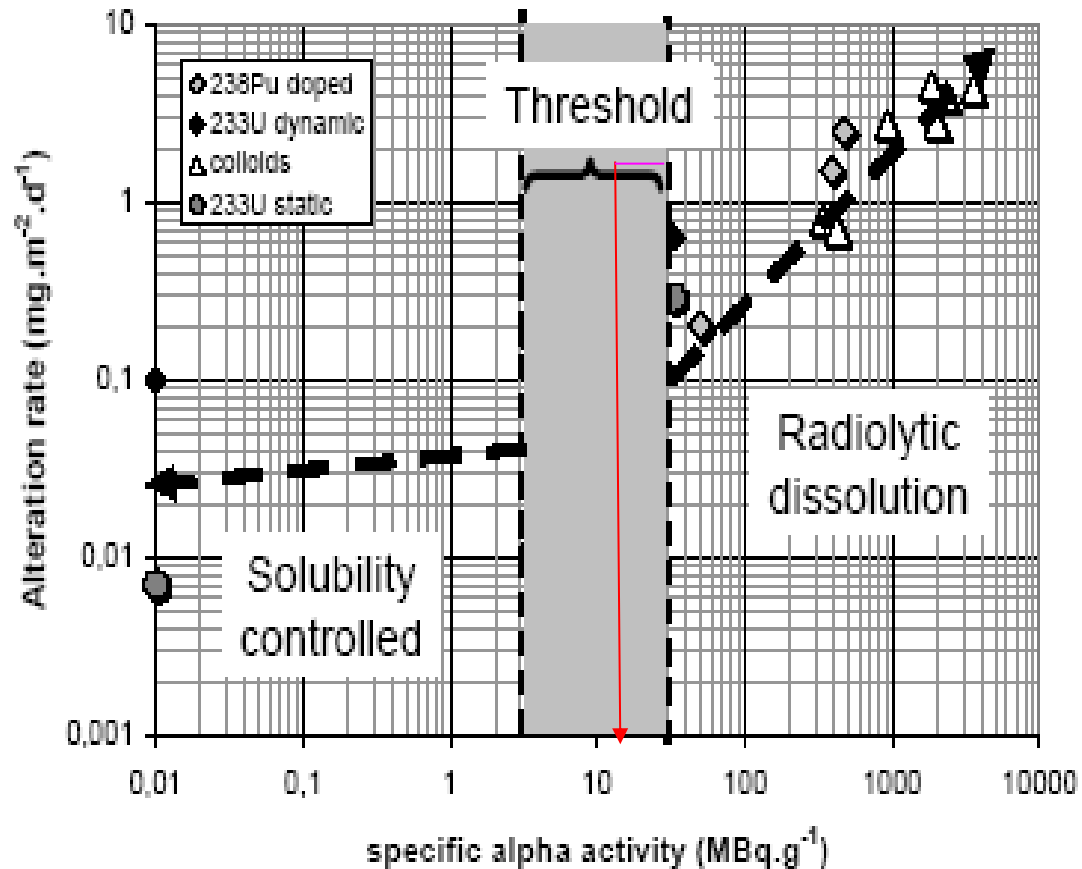


Fråga 1b) Threshold of α -activity: observed in carbonate solutions under Ar.

Static leaching of 0, 1 and 10% ^{233}U doped UO_2 under Ar+0.02% CO_2 , Rondinella et al, Mat Res Symp Proc. 2004



Fråga 1b. Threshold value for alpha radiolysis (Poinsot et al, Mat Res. Symp. Proc. 2006, D. Shoesmith, NWMO TR-2007-03, Muzeau et al. 2009)



Fråga 1, sammanfattning

a. Alfaradiolys i homogen lösning med vätgas

- De mesta av radikalerna som bildas vid ett alfaspår kombineras med varann och ger molekylära produkter, H_2O_2 och H_2 . Bara en liten del radikaler sprids ut från spåret, och då kan de reagera med vätgas.
- Här är hög-LET-strålning alltså inte effektiv för att aktivera vätgas.

b. Alfastrålning från UO_2 ytor (t.ex. bränsle eller alfadopad UO_2)

- Också här bildas radikaler i lösning endast i så liten utsträckning att det mesta av vätgasen inte aktiveras genom radikalinteraktion.
- Däremot visar experimentella data att det vid ytan måste ske andra processer som bidrar till aktivering av vätgas. Många arbeten är publicerade senaste decenniet i området "interfacial radiolysis"
- Threshold försöken visar att nettoproduktionen av oxidanter i närvaro av UO_2 -ytor bör vara betydligt mindre än i fallet alfapartikel i fritt vatten.
- *SKB har redovisat detta i svar till begäran om komplettering om inverkan av vätgas på bränsleupplösning, SKBdoc 1372969, sidan 3(Fråga 1a) och 4(Fråga 1b).*

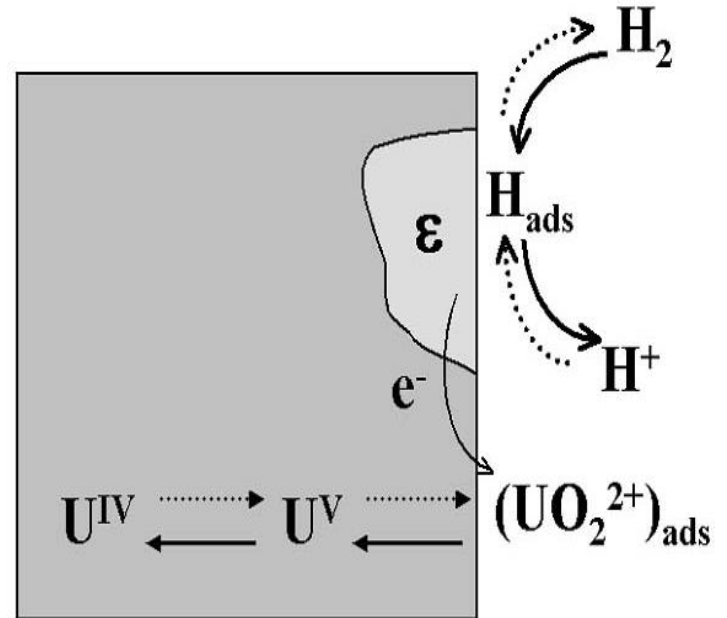
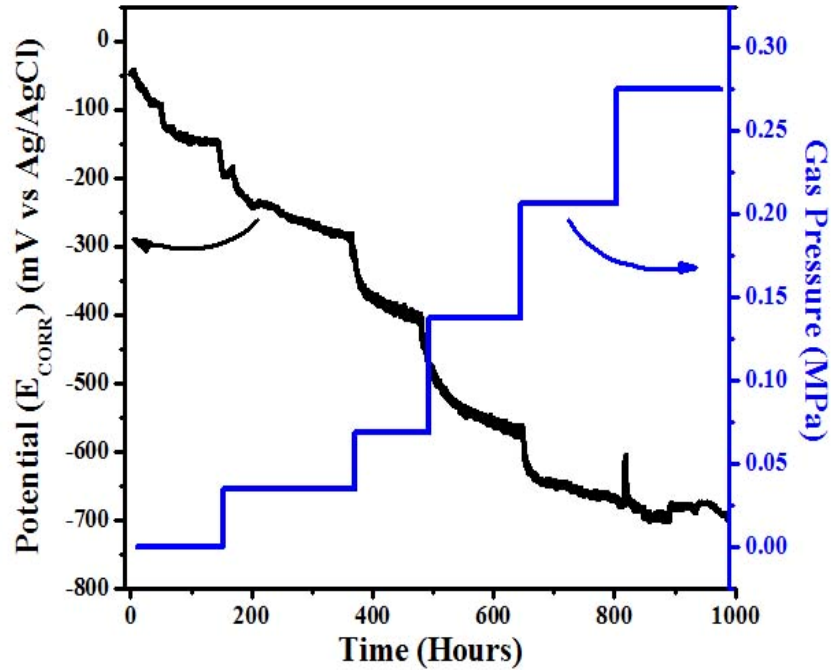
Fråga 2

”Instämmer SKB med att katalys av ädelmetaller (4d-metaller) i bränslet möjligen kan aktivera vätgas?”

SKB anser att det finns starkt experimentellt stöd för att 4d-metaller i bränslet kan aktivera vätgas.

Fråga 2. Corrosion potential of SIMFUEL and mechanism [Broczkowski et al, J. Nucl Mat. 346(2005)16]

A

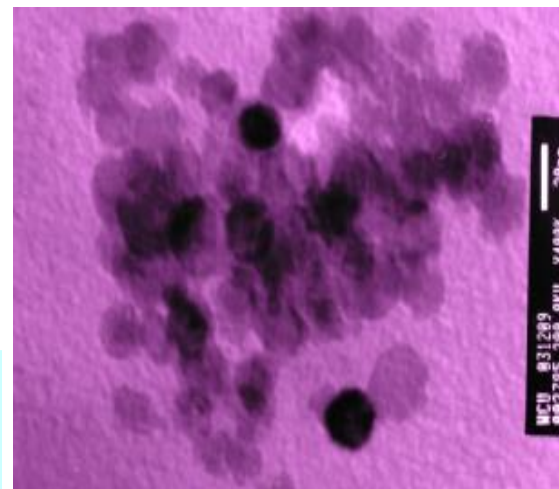
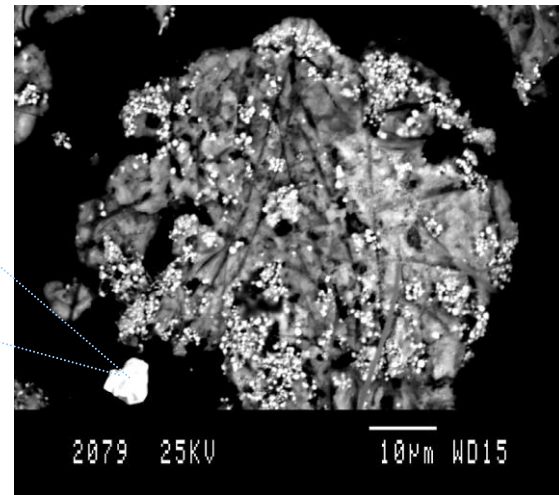
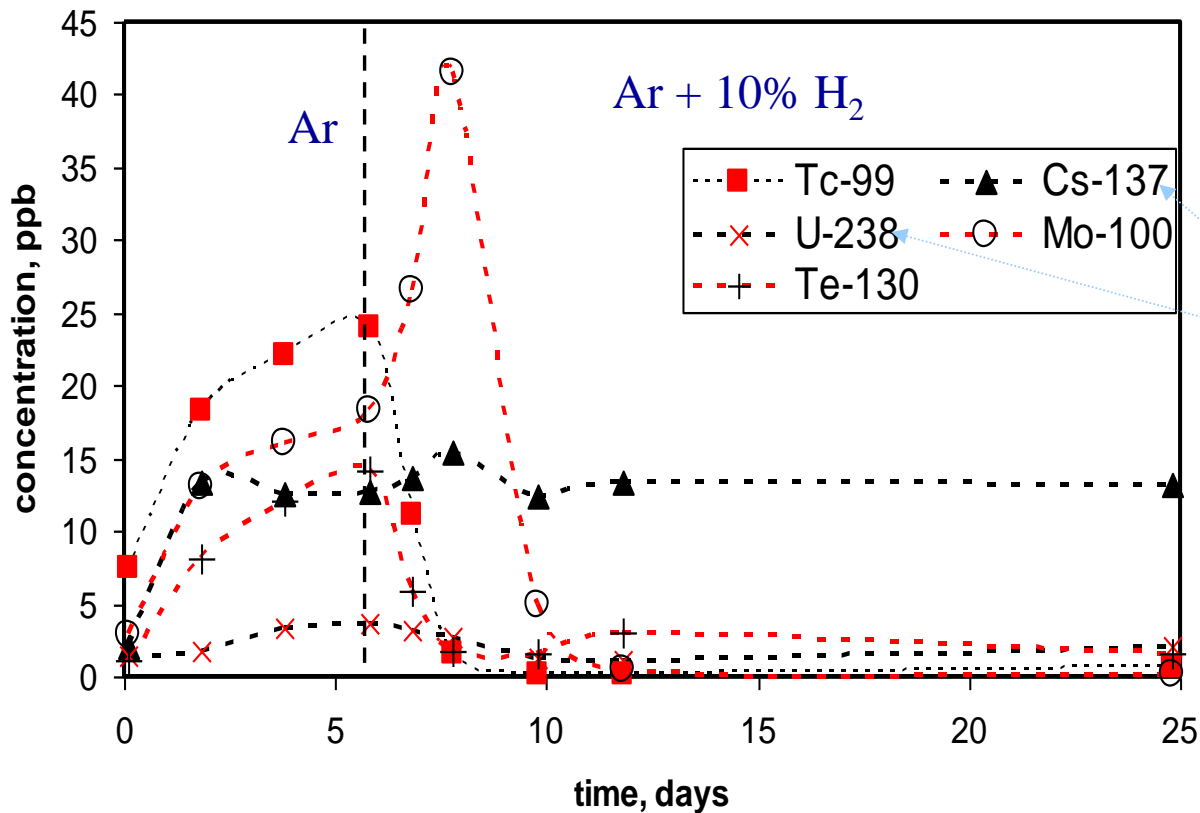


ϵ (or 4d)-metallic particles = alloys containing fission products (Mo, Tc, Pd, Ru, Rh, Te)

Gas mixture used: 5% H_2 in Ar



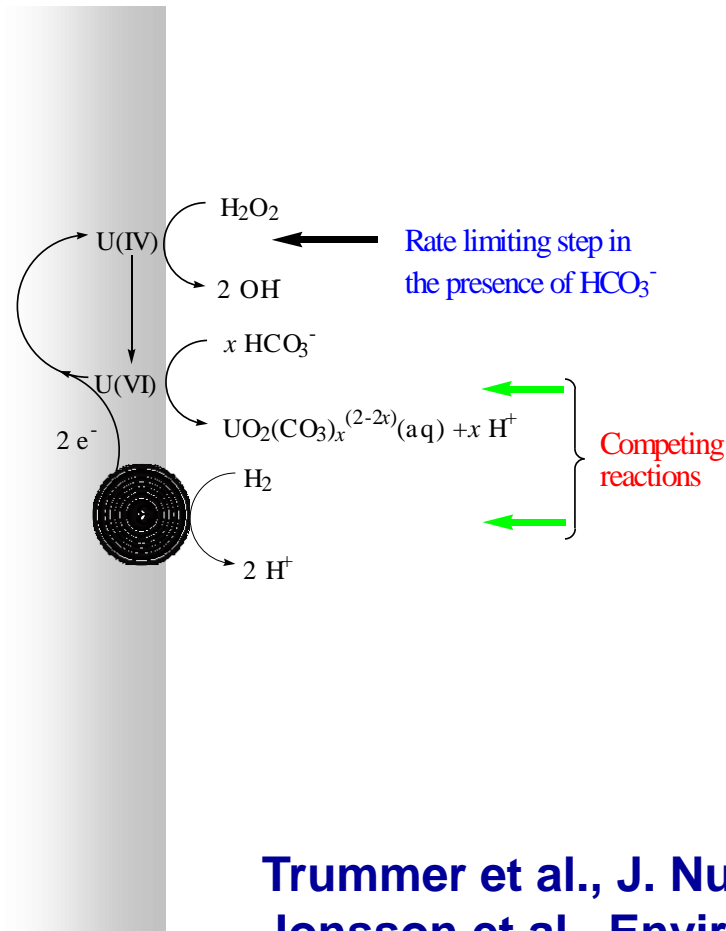
Fråga 2. Extracted ϵ -particles: Leaching under Ar +10 % H₂, SEM and TEM



Extracted from fuel by non-oxidative dissolution (H₃PO₄) of UO₂ matrix.

Disperse nanoparticle distribution. Smaller (lower T) and richer in Pd (higher yield in Pu fission) at the pellet rim.

Fråga 2: KTH steady state model



$$r_{diss} = r_{ox} - k_{H_2}[H_2]\epsilon_{rel}$$

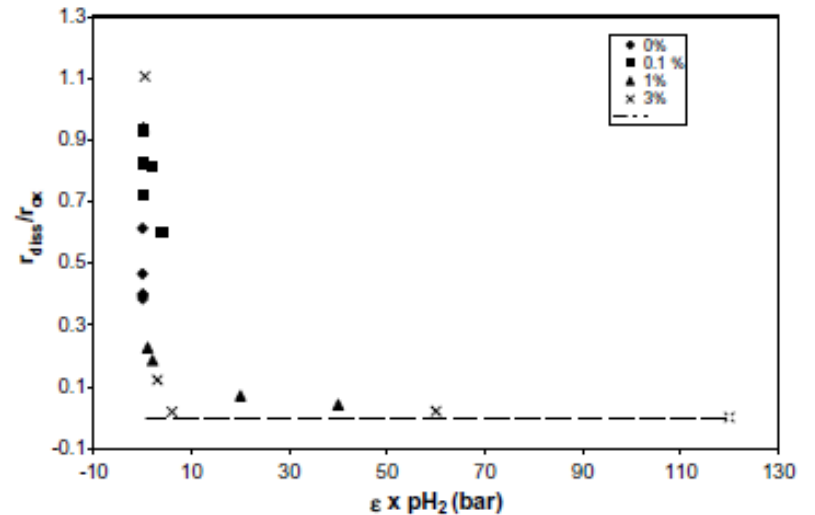


Fig. 2. Ratio between rate of uranium dissolution and rate of UO₂ oxidation (oxidant consumption) plotted against the relative surface area of Pd multiplied by the H₂ partial pressure (the dashed line represents r_{diss} = 0).

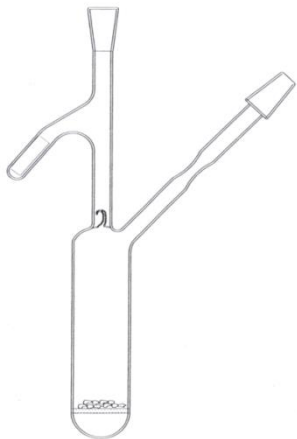
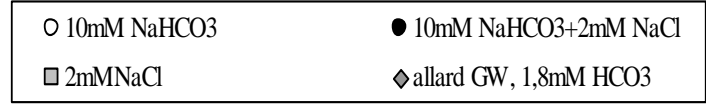
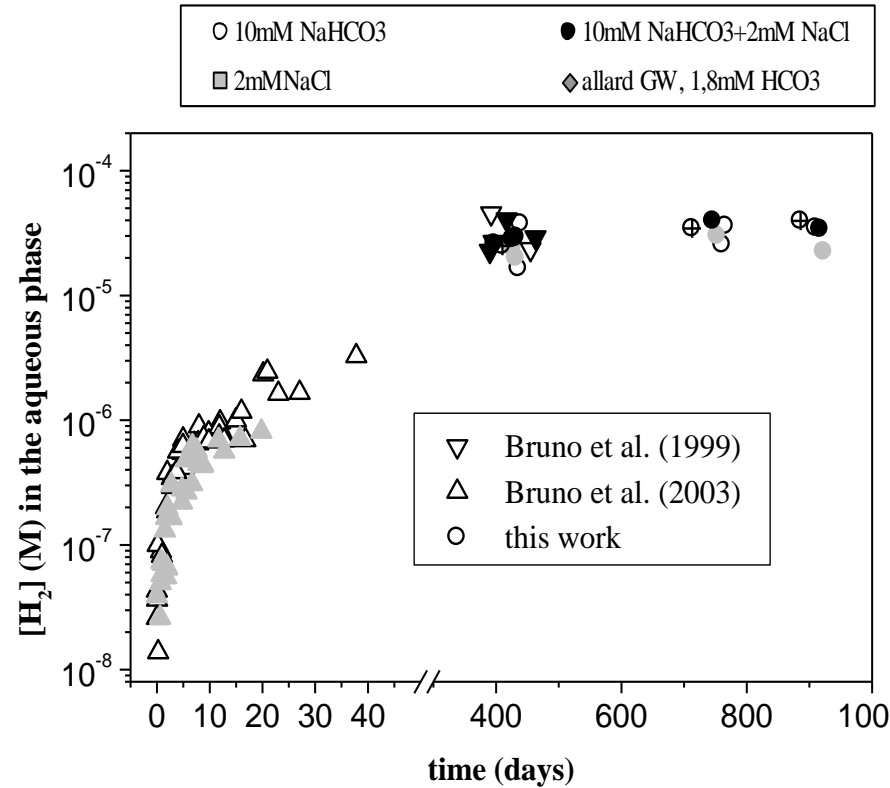
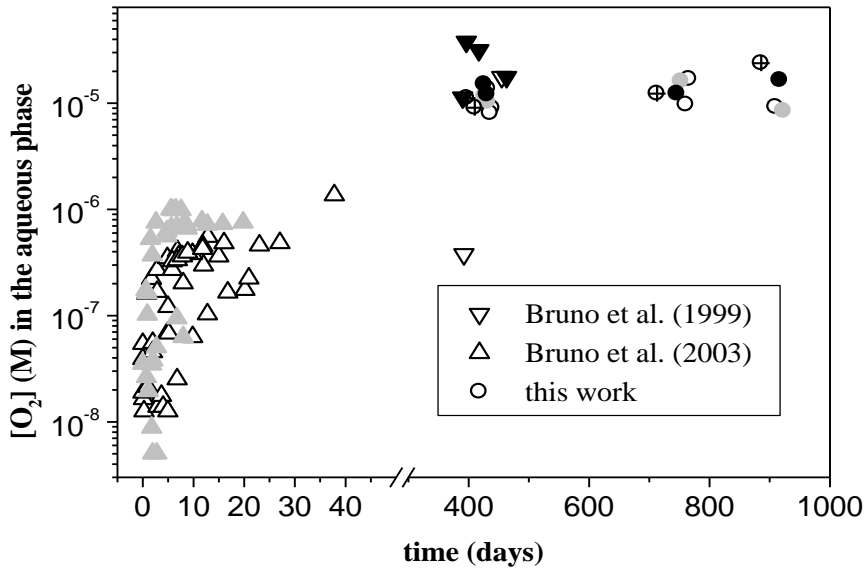
Trummer et al., J. Nucl. Mater. 378(2008)55-59.

Jonsson et al., Environ. Sci. Technol. 41(2007)7087

Trummer&Jonsson, J. Nucl. Mater. 396(2010)163-169



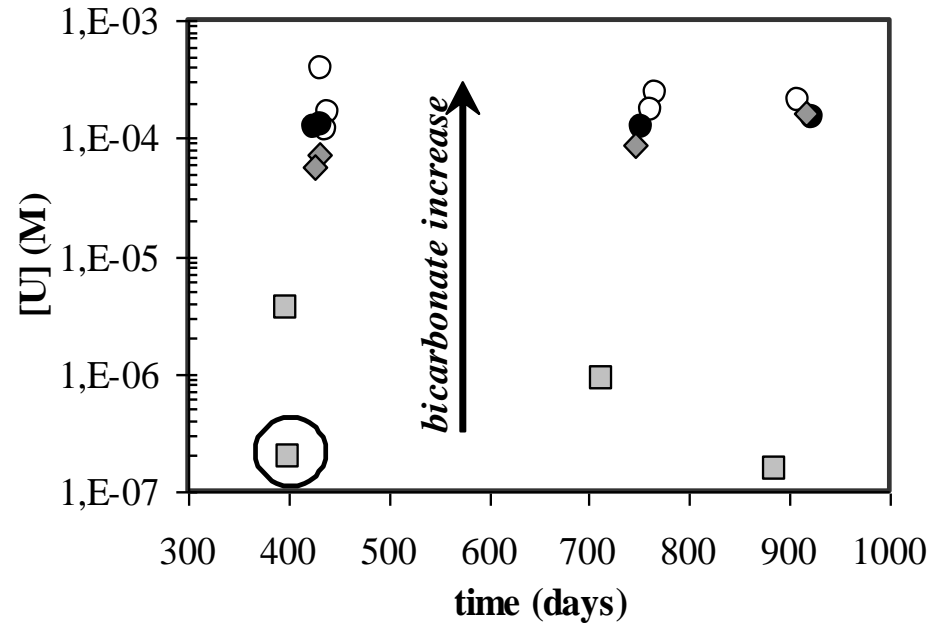
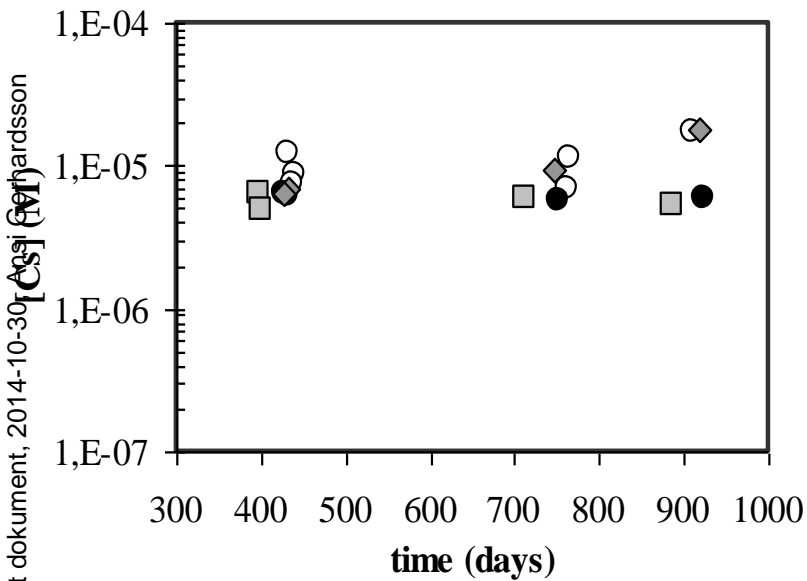
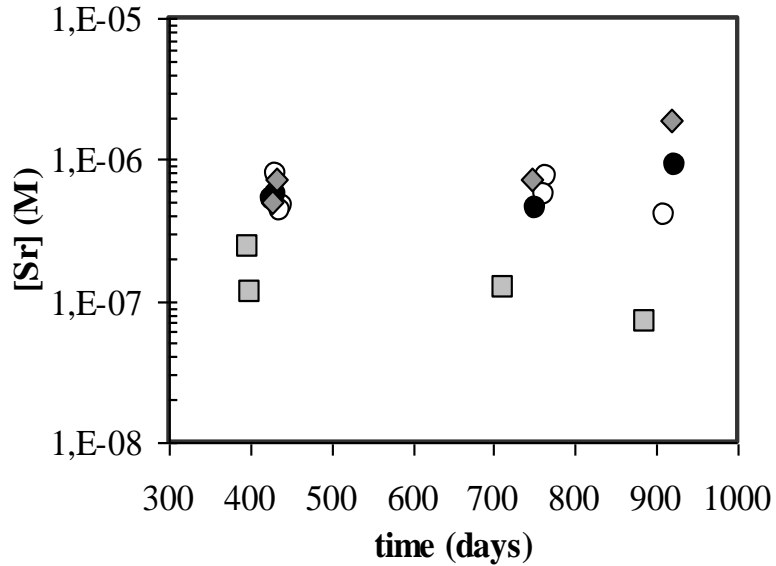
Fråga 2: Glass ampoules sealed with 2 g fuel and ~30 ml solution



Eriksen et al, J. Nucl. Mat. 375(2008)331



Fråga 2: Sr, Cs och H₂ halter, bränslelakning i ampuller



Fråga 2, sammanfattning.

- *Korrosionspotentialsmätningar med SIMFUEL, samt reduktion av radionuklider i lösning med extraherade metalliska partiklar visar dessas katalytiska förmåga för vätgas. Pt, Rh och Pd är kända vätgaskatalysatorer, som används industriellt.*
- *KTH:s steady-state modell, som baseras på aktivering av vätgas på metalliska partiklar, förklarar experimentella data både med UO_2 -modellsystem och använt bränsle, samt gör det möjligt att bestämma kinetiska konstanter.*
- *SKB har redovisat detta kortfattat i svar till begäran om komplettering om inverkan av vätgas på bränsleupplösning, SKBdoc 1372969, sidan 5.*

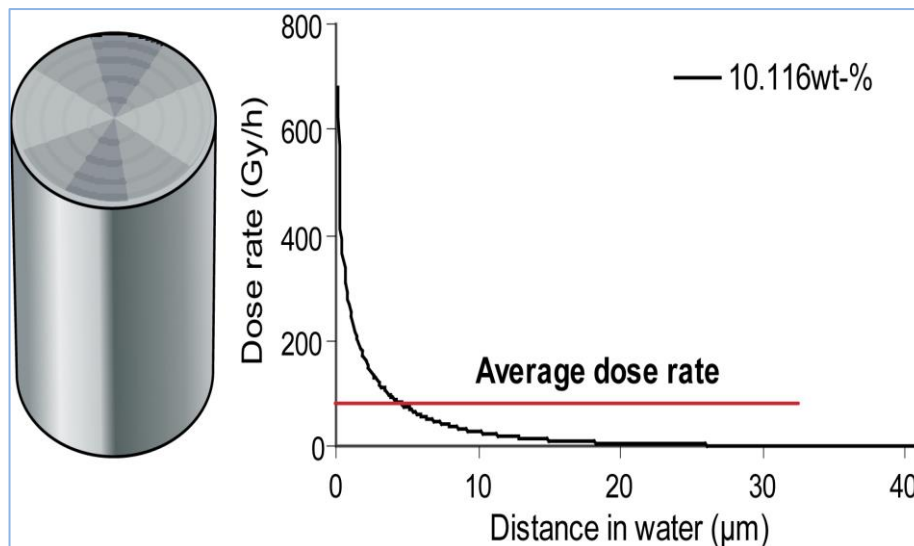
Fråga 3

”Hur ser SKB:s forskningsplan ut gällande denna katalysmekanism för att svara på flera viktiga frågor kring mekanismen, såsom långsiktig förgiftning av katalysatorn, och kvantifiering av denna mekanism?”

- SKB planerar idag inga ytterligare experiment kring sulfidförgiftning (Fud-2013).
- Vi bedömer kunskapsläget som tillräckligt för att ge en rimlig förståelse för denna process.
- Vi är fortsatt intresserade av att hitta nya experiment för att öka förståelsen, men är inte beroende av ytterligare kunskap för att bedöma processen.

Fråga 3: Katalysens mekanism och möjlig katalysatorförgiftning.

- Det är känt att Pd- och Pt-katalysatorer förgiftas av sulfid, som bildar starka komplex på ytan. Metallerna är ädla och sulfid är det enda kända giftet eller korrodanten.
- Sulfid är dessutom en reduktant och försök med alfa-dopad UO_2 (utan Pd och motsvarande 3000 eller 10 000 år gammalt bränsle) visar att 1 ppm sulfid räcker för att helt bromsa oxidativ upplösning under Ar.
- Om man antar en (liten) oxidativ upplösning (t ex $10^{-7}/y$ som i SR-Site), orsakad av väteperoxid från den alfastrålande ytan, finns högsta halten väteperoxid vid själva bränsleytan. Eftersom sulfid reagerar snabbt med väteperoxid, förhindras sulfidjoner att nå ytan.

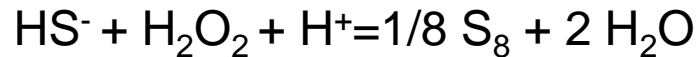


Fråga 3, fortsättning

- I de flesta H₂-försök med bränsle syns inga spår av oxidantproduktion vid ytan. I sådana fall kan sulfidjoner nå ytan och förgifta epsilon-partiklar. Ifall bara ädelmetalkatalys bidrar till oxidantkonsumtionen, borde väteperoxidproduktion bli märkbar efter förgiftningen.
- Väteperoxid eller hypoklorit används i industrin för att regenerera sulfidförgiftade palladiumkatalysatorer och det är mycket sannolikt att detta skulle hända även med sulfidförgiftade metalliska partiklar.
- Sulfidhalten i Forsmark ligger i intervallet 10⁻⁶-10⁻⁴ M. Grundvattnet måste passera koppar- och järnytor innan det når bränsleytan, så 10⁻⁶ M är ett rimligt maxvärde vid bränsleytan.

Fråga 3. Resultat från Yang et al. J. Nucl. Mater. 434 (2013) 38-42

- Väteperoxid reagerar snabbt med sulfid, som förbrukar 1 eller 4 väteperoxid molekyler :



- Sulfid reducerar också U(VI) till U(IV) under Ar atmosfär.
- Reaktionen av sulfidkomplexbildning på Pd-ytor är **reversibel** och höga halter H_2 , samt OH^- -joner bidrar till regenerering av ytor.



- Ingen minskning av Pd-aktivitet märks vid 1-2 mM sulfid och 20 bar H_2 .

Fråga 3, sammanfattning.

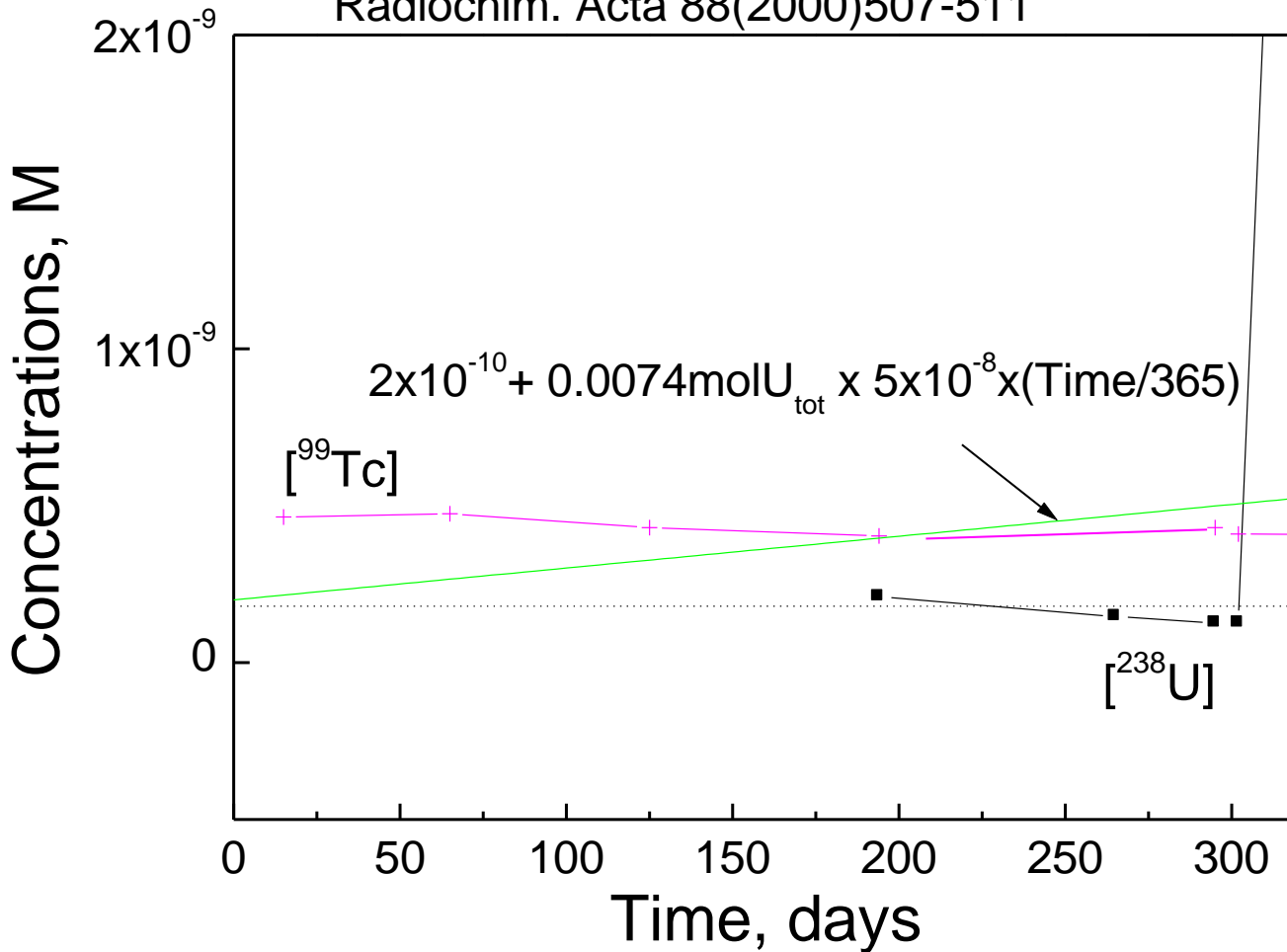
- *Sulfid kan förgifta ädelmetallkatalysatorer. Sulfidhalterna i grundvattnet som når bränsleytan minskar avsevärt efter kontakt med koppar och järnytor. I närvaro av höga halter vätgas och OH-joner regenereras katalysatorytan. Ytor som genererar väteperoxid kan inte förgiftas med sulfid, eftersom väteperoxid används industriellt för att regenerera sulfidförgiftade Pd-katalysatorer.*
- *SKB har redovisat detta i svar till begäran om komplettering avseende metallegeringar i bränsle, SKBdoc 1415408, sidan 3.*

Fråga 4

”Om osäkerheter kring vätgasaktivering kvarstår, vad kan en mer konservativ upplösningshastighet vara? I enlighet med en tidigare säkerhetsanalys där ingen hänsyn till effekt av vätgas togs, kan upplösningshastigheten vara betydligt högre än vad som antogs i SR-Site (se t.ex. SKI rapport 96:36, sid 437 och 444)”

- Tidigare experiment, fram till slutet av 90-talet, utfördes generellt inte i reducerande miljöer.
 - Resultat av sådana experiment är därför inte relevanta för förvarsförhållanden
 - Modeller byggda på sådana resultat blir då inte heller relevanta för säkerhetsanalysen.
- Bedömningen av bränsleupplösningshastigheten i SR-Site (och i SR-Can) bygger på en försiktig tolkning av mätdata från experiment utförda i reducerande eller anoxisk miljö.
- Bedömningen är alltså inte byggd på aktivering av vätgas (eller någon annan mekanistisk modell).
- Om en modell med vätgasaktivering skulle använts hade resultatet blivit att oxidativ bränsleupplösning inte skulle förekomma alls för bränsle äldre än cirka 100 år och 0,1 bar vätgas, eller Fe(II) halter som i Forsmarks grundvatten och vätgas bara från radiolys.
- Bränsleupplösningshastigheten i SR-Site är därför redan pessimistisk i relation till en modell byggd på vätgasaktivering.

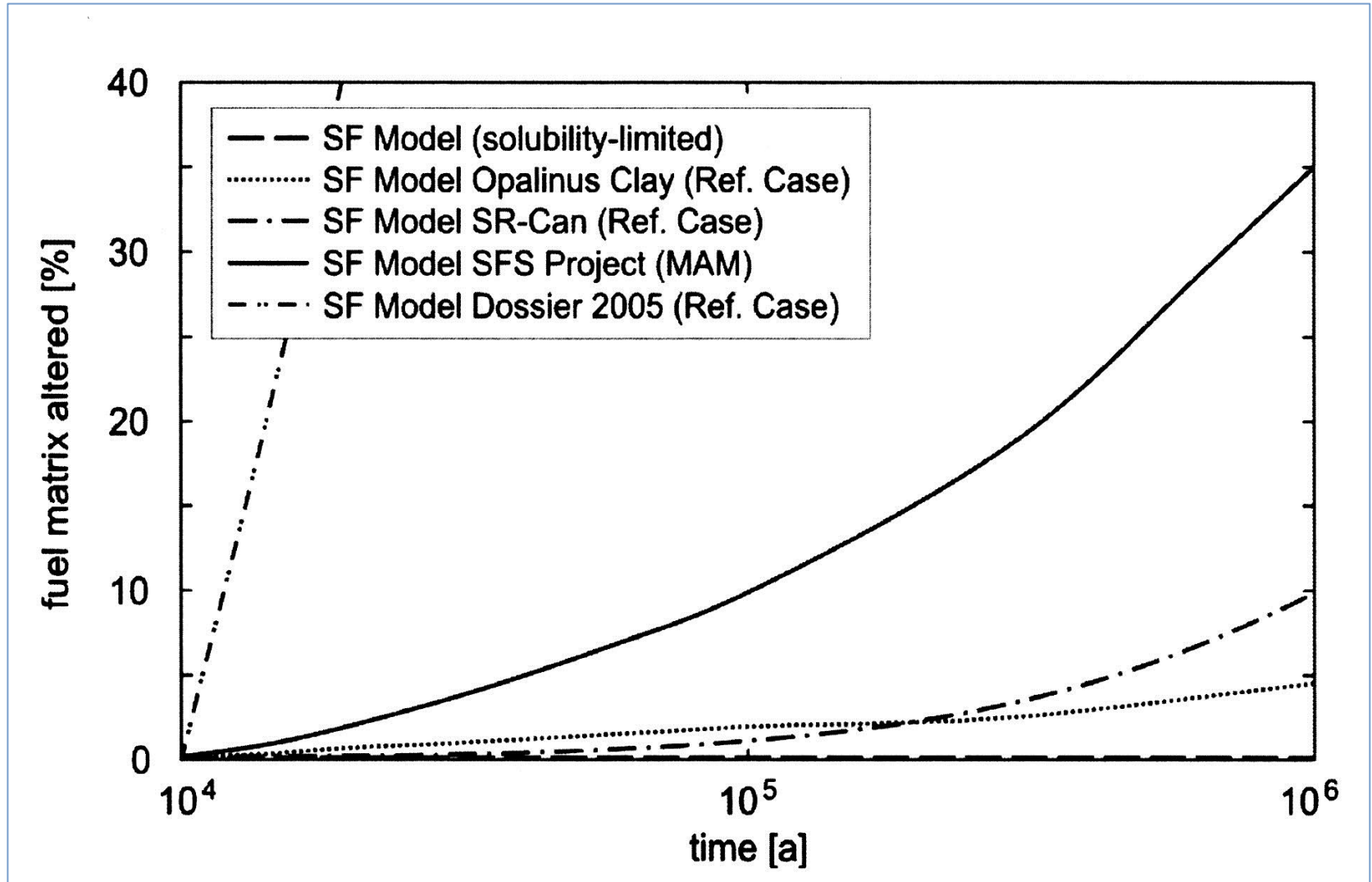
5 MPa H₂ leaching of 2g fuel (0.0074 molUO₂)
 Radiochim. Acta 88(2000)507-511



Final report EU-project MICADO (2008)



Fuel models, L. Johnson, NF-PRO(~2007)



Bränslemodeller

- SITE 94 använder oxidantproduktion från alfaradiolys räknad med $G_{\text{H}_2\text{O}_2} \sim 1$ men nämner en Cigar Lake-studie, där bara 1% (uppskattad från sulfidoxidation) av beräknade radiolysoxidanter observeras.
- Experimentella data för upplösning av färskt använt bränsle i luftatmosfär eller anoxiska förhållanden ger hastigheter 10^{-4} - 10^{-5} /år.
- EU-projekt SPA (IPSN, GRS, ENRESA, NRG, SCK.CEN, VTT) 1996-1999: Referensvärde 10^{-6} /år för matrisupplösning, intervall 10^{-4} - 10^{-7} /år, baserat på studier gjorda under oxiderande förhållanden
- CEA-modellen antar bara oxidativa radikaler och molekylära radiolysprodukter att reagera omedelbart med bränslematrisen. Räknar mycket högre än observerat.
- MAM har uppdaterats [Duro et al. MRS 2012] att ta hänsyn till katalys på ytan, vilket ger kraftigt minskad upplösningshastighet för bränslet.
- NWMO(Kanada) använder liknande hastigheter, baserat på en elektrokemisk modell.
- Nagras nya modell för UO_2 och MOX-bränsle (L. Johnson, NAB 13-37, 2014) använder 10^{-7} /år för matrisupplösning.

Fråga 4, sammanfattning

- Bedömningen av bränsleupplösningshastigheten i SR-Site (och i SR-Can) bygger på en försiktig tolkning av mätdata från experiment utförda i reducerande eller anoxisk miljö.
- Bedömningen är alltså inte byggd på aktivering av vätgas (eller någon annan mekanistisk modell).
- Om en modell med vätgasaktivering skulle använts hade resultatet blivit att oxidativ bränsleupplösning inte skulle förekomma alls för bränsle äldre än cirka 100 år och 0.1 bar vätgas, eller Fe(II) halter som i Forsmark grundvatten och vätgas bara från radiolys (Jonsson et al, Envir. Sci. Techn. 41(2007)7087).
- Bränsleupplösningshastigheten i SR-Site är därför redan pessimistisk i relation till en modell byggd på vätgasaktivering.
- *SKB har redovisat detta i svar till begäran om komplettering om inverkan av vätgas på bränsleupplösning, SKBdoc 1372969, sidan 2.*

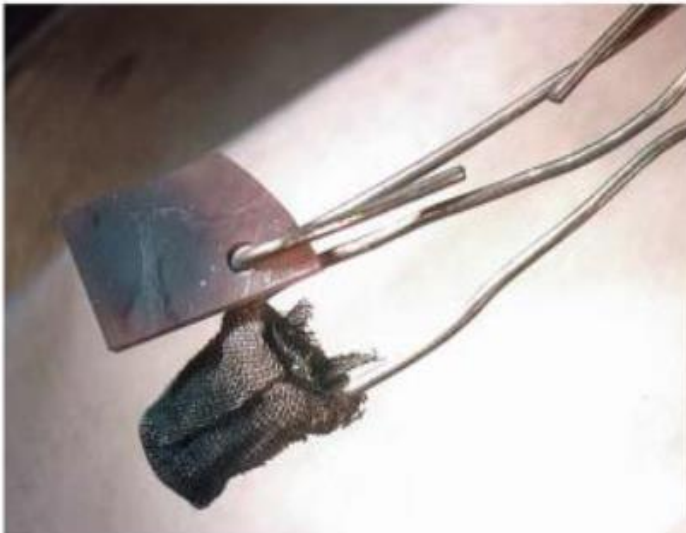
Extra information: Nya resultat med Cr(VI) som redox-markör

- I svar till begäran om komplettering om inverkan av vätgas på bränsleupplösning, SKBdoc 1372969, hänvisas på s. 4 till försök med Cr.
- Cr finns inte i bränsle och kan reduceras från lösligt Cr(VI) species till ganska olöslig Cr(III) oxid. Skillnad till U-system är att $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ är mindre känsligt till oxidanter, medan Cr(VI) reduceras mycket lätt.
- Användes vid Studsvik och resultaten har publicerats 2011.
- 2013 kom en artikel från en kanadensisk forskargrupp som visar att Cr(VI) i form av kromat kan reduceras och fällas ner som Cr(III) oxid under starkt gammafält och anoxiska förhållanden.
- Försök vid Studsvik under Ar med bränsle och Cr(VI) visar inga fällningar på guldnät, men små mängder Cr-fällningar kan detekteras med SEM på ytan även under Ar. Därför kan Cr(VI) försöket under H_2 inte ge någon entydig resultat och vi ber SSM bortse från Cr-argumentet i kompletteringen.

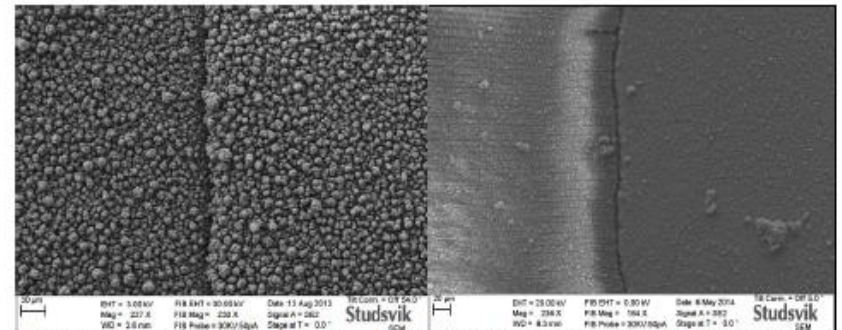
Preliminärresultat öppning av autoklavförsök 4U8 under argon 2014-04-29



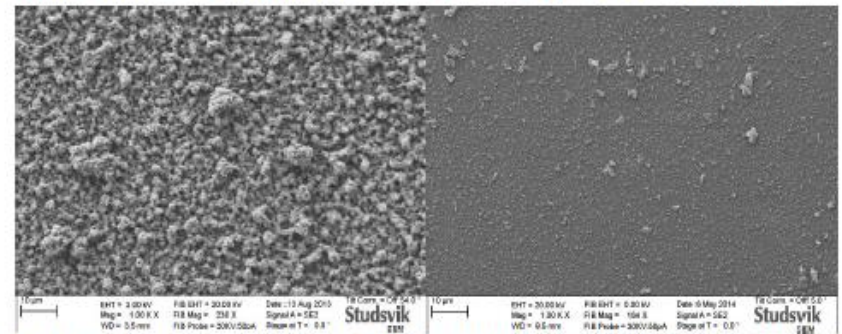
Figur 1: 4U8. Guldkorg samt prov efter 259 dagar under argon, 24 C, 330 µM Cr(VI).



Figur 2: 5U3. Guldkorg samt prov efter 197 dagar, huvudsakligen vid 70 C och ~50 bar H₂, 330 µM Cr(VI) (Rapport Studsvik N-11/111)



Figur 15: Jämförelse övergång bränsle/plast (5U4, prov 3, vänster). Detta försök, 4U8 till höger.



Figur 16: Jämförelse av plasten ca 3,7 mm från bränslet (5U4 till vänster), detta försök 4U8 till höger.

Tack så mycket!

