

SKBF
KBS

TEKNISK
RAPPORT

79-13

**Bildning av fritt väte vid radiolys i
lerbädd**

Trygve Eriksen
Johan Lind

Institutet för Kärnkemi KTH 1979-03-28

BILDNING AV FRITT VÄTE VID RADIOLYS I LERBÄDD

Trygve Eriksen
Johan Lind
Institutet för kärnkemi KTH 1979-03-28

Denna rapport utgör redovisning av ett arbete som utförts på uppdrag av SKBF projekt KBS. Slutsatser och värderingar i rapporten är författarens och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med uppdragsgivarens.

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



DEPARTMENT OF NUCLEAR CHEMISTRY
THE ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
S-100 44 Stockholm 70, Sweden

BILDNING AV FRITT VÄTE VID RADIOLYS
I LERBÄDD

Trygve Eriksen
Johan Lind

Institutet för kärnkemi KTH 1979-03-28

Summary

Measurements of the amount of molecular hydrogen formed radiolytically in γ -irradiated sodium bentonite with varying water content have been carried out.

Experiments have been carried out with 0,1-5 MPa Ar-pressure and 2-5 MPa mechanical (mercury) pressure applied to the bentonite.

The results clearly show that a water content and pressure dependent equilibrium is obtained with hydrogen concentrations well below the hydrogen solubility in water.

Titrations of slurries of 10 g irradiated and unirradiated bentonite in 100 g water with NaOH show a dose dependent increase in the surface acidity of the bentonite.

Sammanfattning

Mätning av radiolytiskt bildad vätgas i bentonit med varierande halt vatten har genomförts. Försök har utförts med pulverformig bentonit under Ar-atmosfär och bentonit kompakterad med 5 MPa tryck. Resultaten visar att en vattenhalt- och tryck beroende vätejämvt inställer sig med vätehalten i porvattnet lägre än vätets löslighet. Titrering av obestrålad och bestrålad bentonit med NaOH visar en dosberoende försurning av bentoniten.

1. Bakgrund

Vid slutlig förvaring av högaktivt avfall kommer omgivande buffertmaterial, dvs bentonit som efter hand antas komma innehålla 30 vikts% vatten att utsättas för joniserande strålning. Genom den i buffertmaterialet deponerade strålningsenergin kan två huvudeffekter uppkomma; kristallstrukturella förändringar samt radiolys av porvattnet.

En litteraturgenomgång¹ visar att strålningen kan förväntas ge upphov till ökning av bentonitens specifika yta, ökning av jonbytkapaciteten samt ökning av "ytsurheten".

Beräkningar av H Christensen² enligt en homogen-kinetisk reaktionsmodell visar att reaktionerna mellan av vatten radiolytiskt bildade radikaler/molekyler och i grundvattnet lösta joner ger upphov till μ -molara jämviktshalter av syre, väte och väteperoxid. Vid bestrålning av bentonit uppslammat i vatten erhöll B Allard m fl³ en konstant produktion av vätgas ($G=0,1-0,3$ molekyler/100 eV). Syftet med föreliggande undersökning var att i bentonit/vattenblandningar som mera överensstämmer med tänkt buffertsystem bestämma radiolytiskt bildad vätgas. I en försöks-serie har dessutom bentonitens försuring vid bestrålning studerats.

2. Försöksbeskrivning

2.1 Vätgasbildning

Radiolytiskt bildat fritt väte i bentonit har bestämts för tre olika försöksbetingelser.

- I. Bentonit med varierande vattenhalt bestrålades under 0,1 MPa Ar-atmosfär i ett 140 cm³ bestrålningskärn och gasfasen analyserades med avseende på väte. Försöken utfördes med dubbeldestillerat vatten.

- II. Bentonit mättad med syntetiskt (bil 1) reducerande grundvatten (180 g vatten, 800 g bentonit torkad vid 105-110°C) bestrålades i tryckcell (fig 1) vid 5 MPa tryck. Volymen kontrollerades genom mätning av kvicksilvernivån i kapillären. Vid avslutad bestrålning reducerades trycket till 0,1 MPa och volymen av radiolytiskt bildad vätgas uppmättes.
- III. Bentonit med vattenhalt motsvarande mättnad vid 5 MPa bestrålades under 5 MPa argon i tryckcell (fig 2) och gasfasen analyserades med avseende på väte. Försöken utfördes med syntetiskt reducerande grundvatten.

Provberedning: Nedkyld pulverformig bentonit (torkad vid 105-110°C) blandades med finpulveriserad is till en homogen blandning med önskad vattenhalt. Bentonit/vattenblandningen fick därefter nå termisk jämvikt i bestrålningskärlet innan bestrålning.

Bestrålning: Strålkällan var en ^{60}Co -Gammacell och dosraten 450-650 krad/h.

Vätgasanalyser: Vätgasen bestämdes gaskromatografiskt med en kombinerad helium/argon detektor av märket AGA. För separation av gaserna användes en 4 m lång 1/8" kolonn fylld med molekylsikt 13x. Argon användes som bärgas. För utvärdering av kromatogrammen har gasprovets topphöjd mätts relativt topphöjden för standard H_2/Ar blandningar. Metoden har en känslighet av 10 ppm av reproducerbarheten 5%.

2.2 Mätning av ytsurhet

10 g bentonit innehållande 18% syntetiskt grundvatten slammades upp i 100 g dubbeldestillerat vatten och lösningens pH mättes. Bestrålad bentonitprov slammades upp i vatten och lösningen titrerades till standardens pH. Bestrålningarna utfördes med en 7 MeV elektronaccelerator. (4 μs pulser, 20 krad/puls, 150 pulser/sek).

3. Resultat

3.1 Bestrålning under Ar-atmosfär

Resultaten från försök med bentonit torkad vid 105-110°C och med tillsats av 10% och 27% vatten redovisas i figurerna 3-7. Figurerna 3, 5 och 6 ger vätgaskoncentrationen i gasfasen över bentoniten som funktion av dos. Dosrat 560 krad/h.

Resultaten visar att vätgasproduktionen minskar när vätgastrycket ökar. För att säkerställa att vätgastrycket var den avgörande faktorn utfördes bestrålningsförsök under Ar-gas innehållande varierande vätekonzentration och resultaten redovisas i figurerna 4 och 7.

Resultaten från bestrålning av bentonit med tillsats av 18% vatten under 5 MPa Argon-atmosfär redovisas i figur 8.

Eftersom vätgasen i de ovannämnda försöken diffunderade mellan bentonit/vatten och gasfas är det möjligt att beräkna vätgaskoncentrationen i bentonitens vatten, om vätets löslighet i porvattnet antas motsvara lösligheten i fritt vatten⁴ dvs $0,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jämviktshalter beräknade från figurerna 3-8 redovisas i tabell 1.

Tabell 1
Jämviktshalter av fritt väte i bestrålade bentonit/vattenblandningar

Vattenhalt	Tryck MPa	Jämviktsskonc. H ₂ gasfas $\mu\text{mol H}_2/\text{dm}^3 \text{Ar}$	Jämviktsskonc. H ₂ vatten $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$
Torkad vid 105-110°C	0,1	10	0,19
+ 10%	0,1	25	0,47
+ 27%	0,1	200-250	3,8-4,8
+ 18%	5	76	72

Från tabell 1 framgår att en vattenhaltberoende jämvikt med låg vätehalt i porvattnet ställer in sig. Den högre vätehalten i 5 MPa försöket kan möjligen bero på ökande vätgasadsorption på bentoniten.

3.2 Försök med kvicksilver som tryckmedium

Resultaten från bestrålning vid 2 MPa och 5 MPa redovisas i tabell 2.

Tabell 2

Tryck	Lermängd g	Dos ^{x)} Mrad	H ₂ -volym vid 0,1 MPa cm ³	H ₂ mol/kg bent.
2 MPa	154	7,42	0,38	$1,1 \cdot 10^{-4}$
5 MPa	189	45	0,79	$1,86 \cdot 10^{-4}$

x) Dosrat 450 krad/h

Resultaten visar volymändringen omräknat till moler vätgas under antagandet att ingen annan volymsändring förekommit. Omräkning till koncentration i vattnet, under antagandet att ingen vätgas löst sig i bentoniten, ger $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

3.3 Mätning av bentonitens försuring

Resultaten från NaOH titrering av bestrålad bentonit redovisas i tabell 3.

Tabell 3

Titration av bestrålad bentonit (10 g bentonit/100 ml vatten)

Prov nr	Bestrålnings- tid sek	Dos eV	Miljö	PH	ml NaOH 10^{-3} M
1	0	-	Ox	9,41	-
2	60	$11,23 \cdot 10^{22}$	Ox	9,29	21,9
3	60	$11,23 \cdot 10^{22}$	Ox	9,26	31,2
4	60	$11,23 \cdot 10^{22}$	Ox	9,26	29,5
5	120	$22,46 \cdot 10^{22}$	Ox	9,28	24,0
6	180	$33,70 \cdot 10^{22}$	Ox	9,24	31,0
7	240	$44,93 \cdot 10^{22}$	Ox	9,21	36,0
8	300	$56,16 \cdot 10^{22}$	Ox	9,11	48,5
9	0	-	Red	10,0	-
10	60	$11,23 \cdot 10^{22}$	Red	9,90	42,5
11	120	$22,46 \cdot 10^{22}$	Red	9,85	65,6
12	180	$33,70 \cdot 10^{22}$	Red	9,79	90,0
13	240	$44,93 \cdot 10^{22}$	Red	9,72	107,2

Titrationen visar att bentoniten blir surare vid bestråling. Försurningens dosberoende redovisas i figur 9, där förbrukad mängd NaOH vid titrationen omräknats till $G(\text{OH}^-) = (\text{antal till-satta } \text{OH}^- \text{-joner}) / (100 \text{ eV absorberad energi})$. Från figur 9 framgår att försurningshastigheten avtar med ökande dos. Det bör påpekas att de angivna G-värdena endast anger ändring i den uppslammade bentonitens vattenfas och ej representerar absolutvärden.

4. Slutsatser

Samtliga försök visar att en vätgasjämvikt ställer in sig vid bestråling. Vätgaskoncentrationen i Ar-försöken visar jämvikts-halter av samma storleksordning som redovisats i H. Christensens beräkningar. Vätgaskoncentrationerna i Hg-tryckförsöken är högre än förväntad från Christensens beräkningar men en möjlig förklar-
ing är att vätgasen vid det höga trycket ej endast lösts i por-

vattnet men även adsorberas på bentoniten. En del av volymsändringen vid kvicksilverförsöken beror sannolikt på dekomprimering av innesluten restgas (N_2). De angivna väteutbytena är därför att betrakta som övre gränsvärden.

Det kan vara av intresse att jämföra de erhållna resultaten med den maximalt tänkbara vätgashalten beräknad från den förväntade strålningsnivån i slutförvaret. Enligt K Lundgren⁵ kommer den i vatten totalt deponerade strålningsenergin fram till 10^6 år inom en radie av 60 cm från kopparkapseln att vara $3 \cdot 10^{19}$ MeV. Kopparkapseln antages vara 3,65 m hög och ha yttre diameter 75 cm. Kapseln antages vara omgiven av buffertmaterial ($1,45 \text{ ton/m}^3$ torr vikt + $0,45 \text{ ton/m}^3$ vatten).

Radiolys av vatten producerar oxiderande och reducerande species med följande G-värden⁵:

$e^- \text{ aq}$	2,7
$H\cdot$	0,55
$\cdot OH$	2,7
H_2	0,45
H_2O_2	0,7
H_3O^+	2,7

Om man antar att alla oxiderande species reagerar med kopparkapseln är det maximalt tänkbara G-värdet för vätgasbildning 3,7.

Den maximalt tänkbara mängden radiolytiskt bildad vätgas fram till 10^6 år =

$$\frac{3 \cdot 10^{19} \cdot 10^6 \cdot 3,7}{100 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,84 \text{ moler.}$$

Om man antar att all vätgasen löst sig i buffertmateriallets vatten ger detta vätgaskoncentrationen $1,84/9,36 \cdot 0,45 \cdot 10^3 = 0,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, dvs lägre än lösligheten för vätgas i vatten. I verkligheten kommer, som framgår av våra mätningar, vätgashalten i bentonits vatten vid bestrålningsjämvikt vara mycket lägre.

Figurtexter

- Fig 1 Schematisk bild av apparatur för mätning av volymändring och vätgasproduktion i bentonit vid bestrålning under högt tryck. Tryckmedium - kvicksilver.
- Fig 2 Apparatur för mätning av vätgasproduktion vid bestrålning av bentonit under högt gas(Ar)tryck.
- Fig 3 Vätgaskoncentration i Ar-gas över bentonit bestrålat under 0,1 MPa Ar-tryck.
Bentonit: torkad vid 105-110⁰C
 obehandlad bentonit
 upphettad till 500⁰C under 24 h
- Fig 4 Vätgasproduktionens i bentonit beroende av vätgashalten i Ar-fasen Bentonit som i figur 3.
- Fig 5 Vätgaskoncentration i Ar-gas över bentonit bestrålat under 0,1 MPa Ar-tryck.
Bentonit: torkad vid 105-110⁰C + 10% H₂O
- Fig 6 Vätgaskoncentration i Ar-gas över bentonit bestrålad under 0,1 MPa Ar-tryck.
Bentonit: torkad vid 105-110⁰C + 27% H₂O
- Fig 7 Ökningen av vätgashalt i Ar-gas över bentonit bestrålad under 0,1 MPa som funktion av vätgashalten.
Bentonit: torkad vid 105-110⁰C + 27% H₂O
- Fig 8 Vätgaskoncentration i Ar-gas över vattenmättad bentonit bestrålad under 5 MPa ARgon-tryck.
Bentonit: torkad vid 105-110⁰C + 18% H₂O
- Fig 9 NaOH förbrukning G(-OH⁻) vid titrering av 10 g bestrålad bentonit uppslammat i 100 g vatten.
 ◻ reducerande
 ○ oxiderande

Referenser

1. A Jacobsson, R Pusch
Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans.
KBS-Teknisk Rapport 03
(och referenser däri)
2. H Christensen
Beräkningar av radiolys i vattenlösningar vid slutlig förvaring
av högaktivt avfall AE-MC-174
3. B Allard, H Kipatski, J Rydberg
Radiolys av utfyllnadsmaterial
KBS-Teknisk Rapport 56
4. Handbook of Chemistry and Physics, 46th Ed.
5. K Lundgren
KBS-Teknisk Rapport 106
6. W A Pryor (Ed)
Free Radicals in Biology
Academic Press 1977
Vol III,

	mg/l	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	SiO ₂	NH ₄	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe ³⁺	OH ⁻
NaHCO ₃	261	189,5			71,5												
KHCO ₃	12,8	7,8				5											
MnSO ₄	1,36						0,5								0,86		
(H ₄ N) ₂ SO ₄	0,73								0,2						0,53		
NaF	2,21				1,21								1				
NaNO ₃	1,37				0,37						1						
NaNO ₂	0,15				0,05									0,1			
Na ₂ SiO ₃ ·9 H ₂ O	94,7				15,3			20									
CaCl ₂	7,0		2,5									4,5					
MgCl ₂	39,2			10								29,2					
Na ₂ SO ₄	25,4				8,2										17,2		
NaCl	8,7				3,4							5,3					
Ca(OH) ₂	69,3		37,5														(51,8)
Fe(III)Cl ₃ ·6 H ₂ O	2,4											1,0				0,5	
Summa	mg/l	197,3 ^x	40	10	100	5	0	0,5	20	0,2	1	40	1	0,1	18,6	0,5	

x = Bikarbonathalten höjs till över 300 mg/l genom bubbling med kolsyra

TABE 1

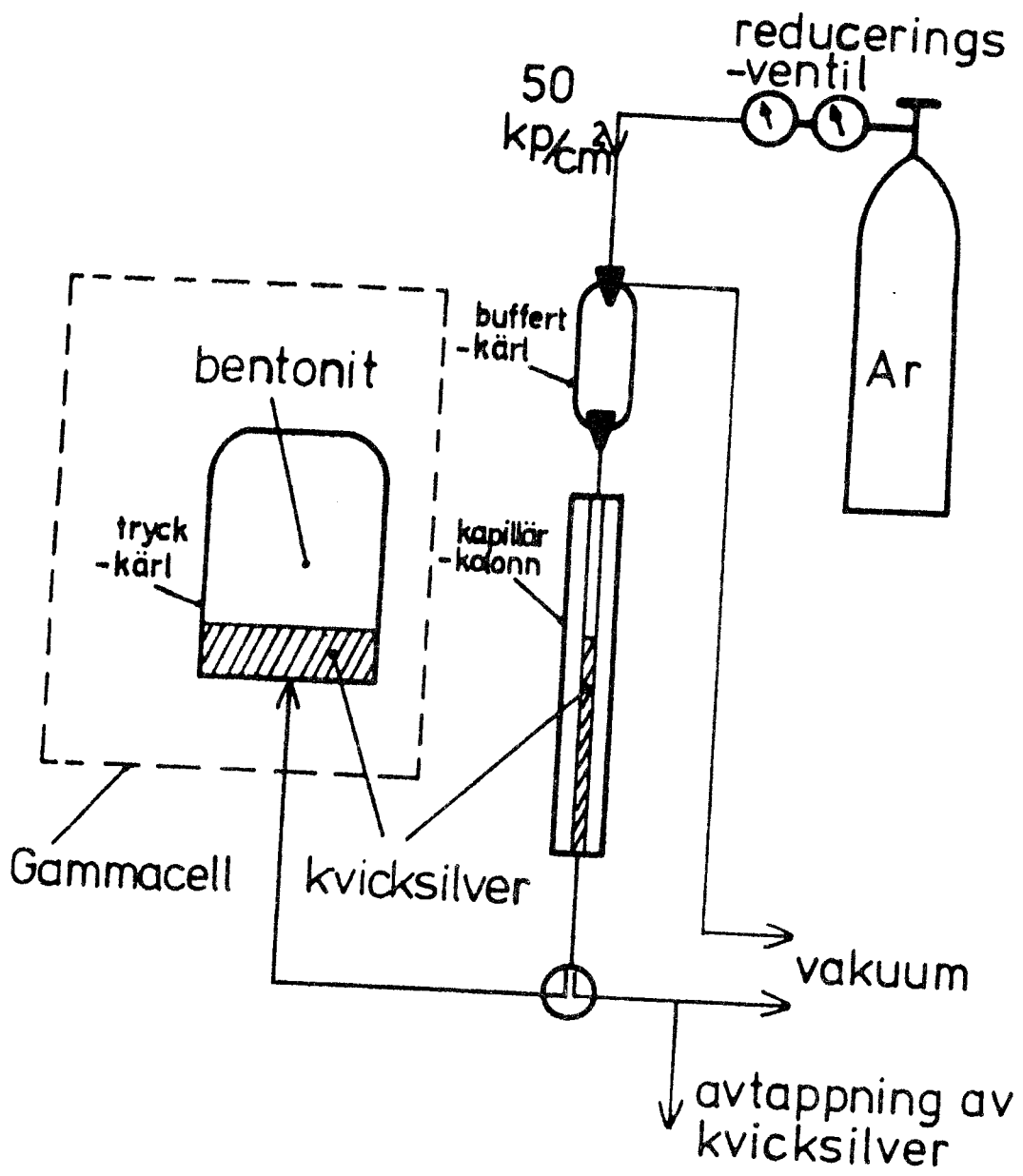


FIG 1

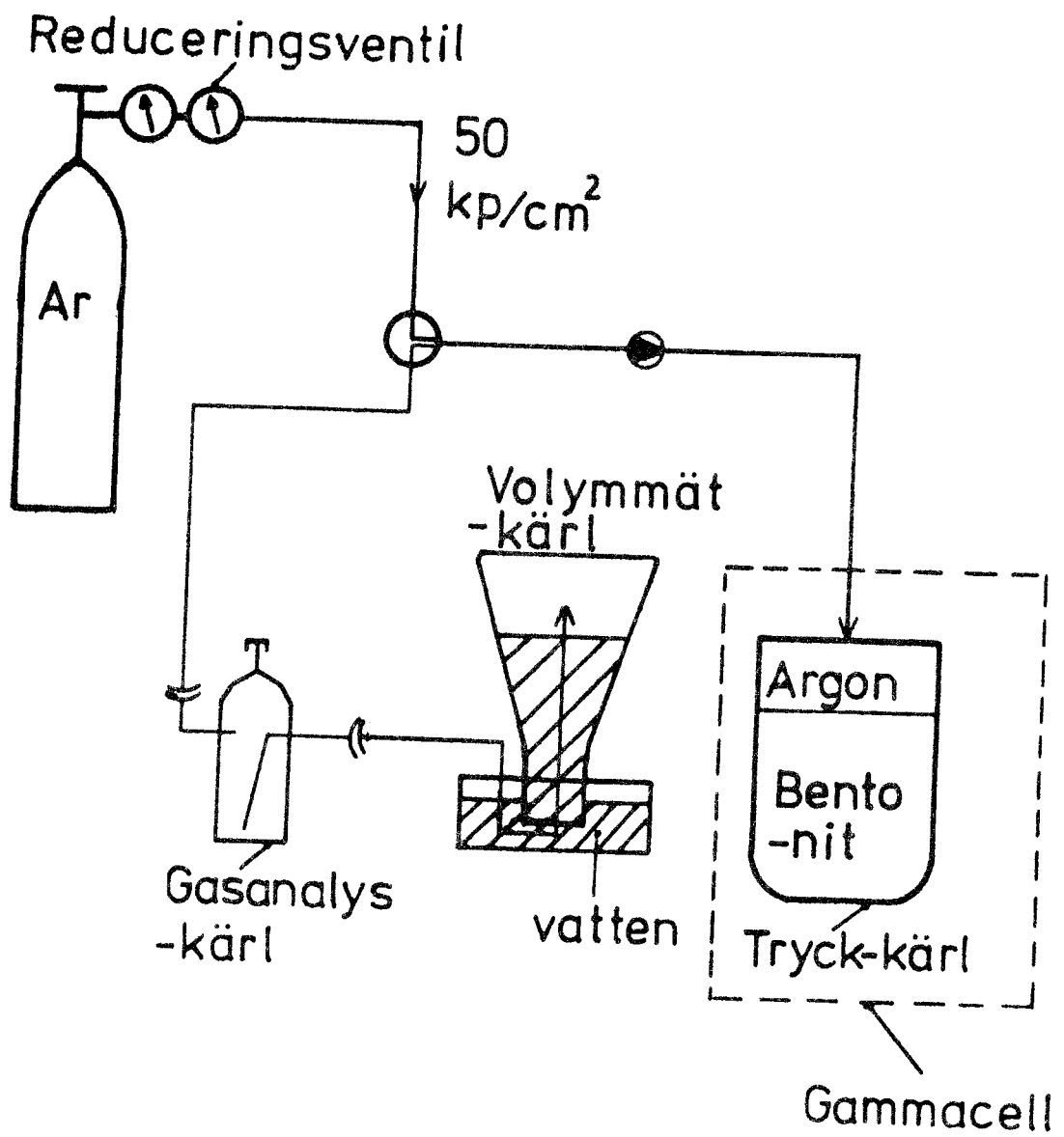
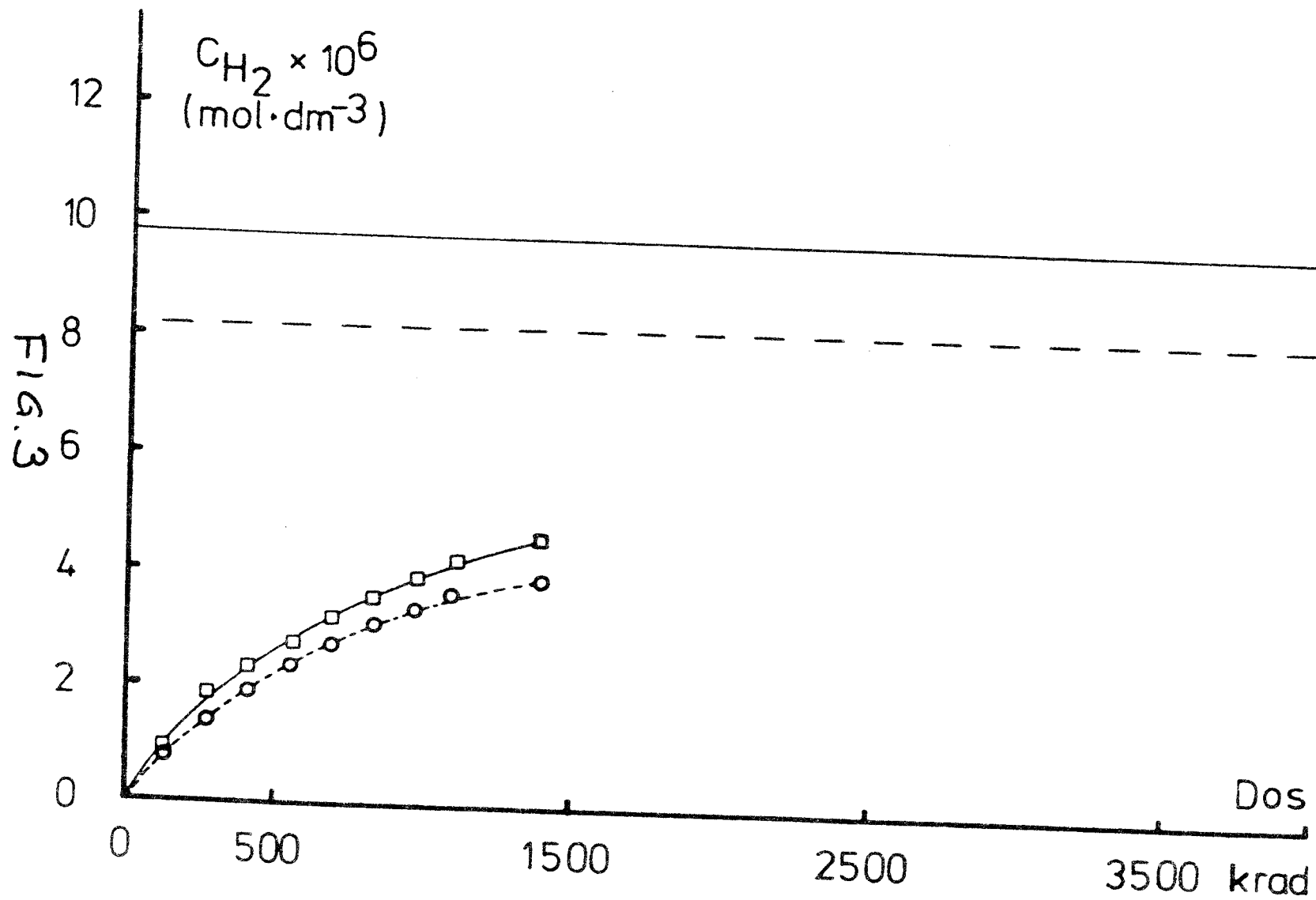
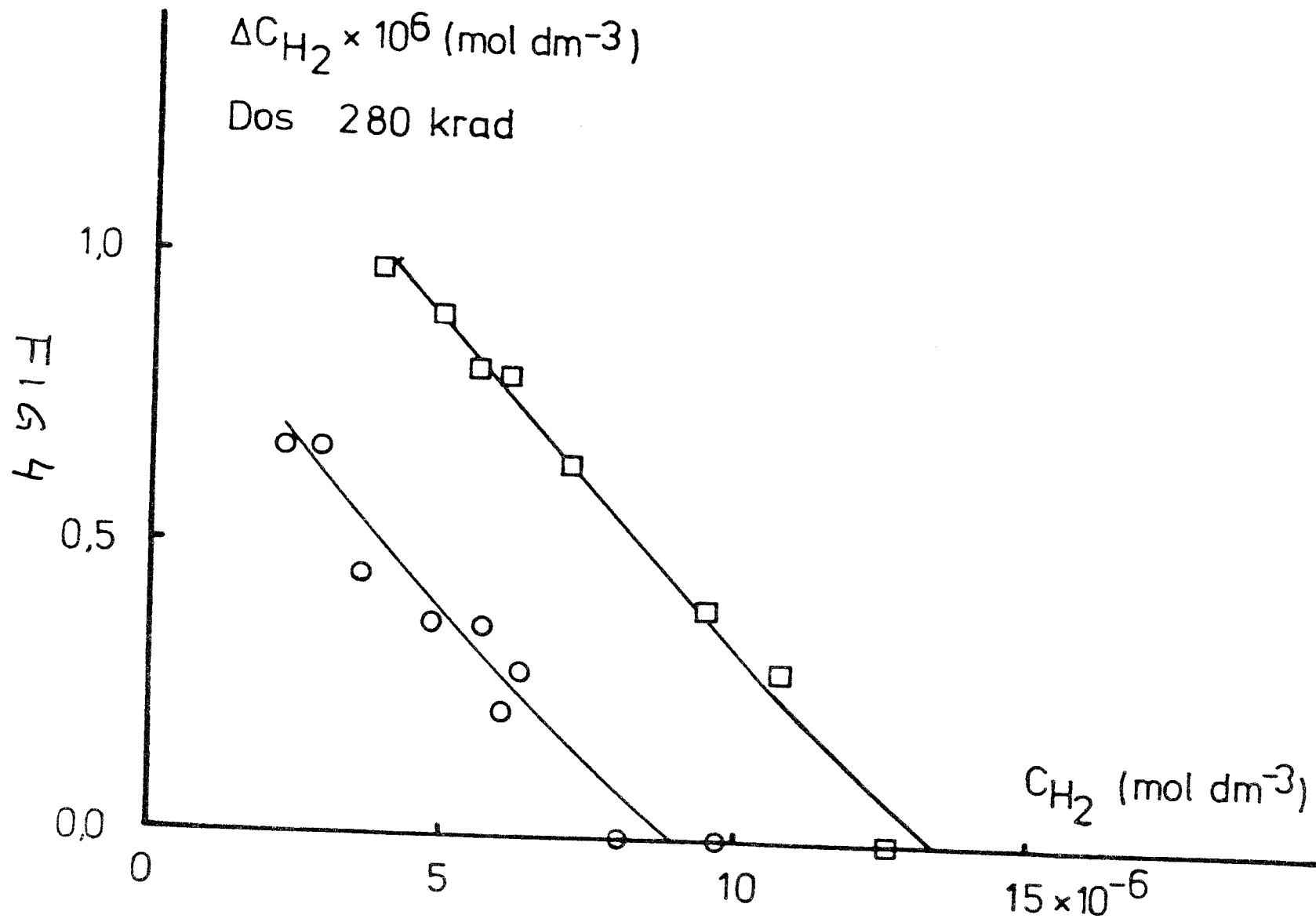
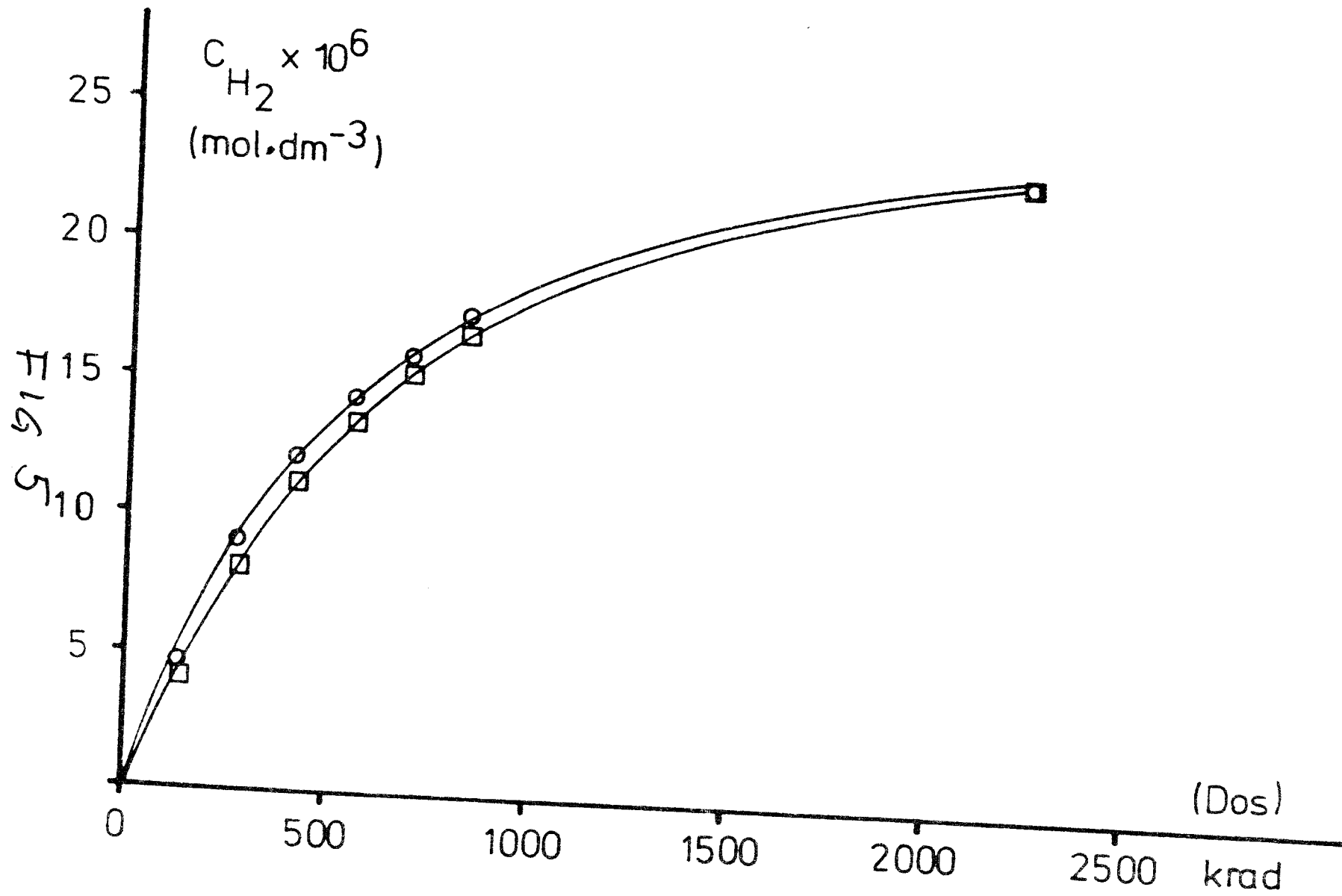
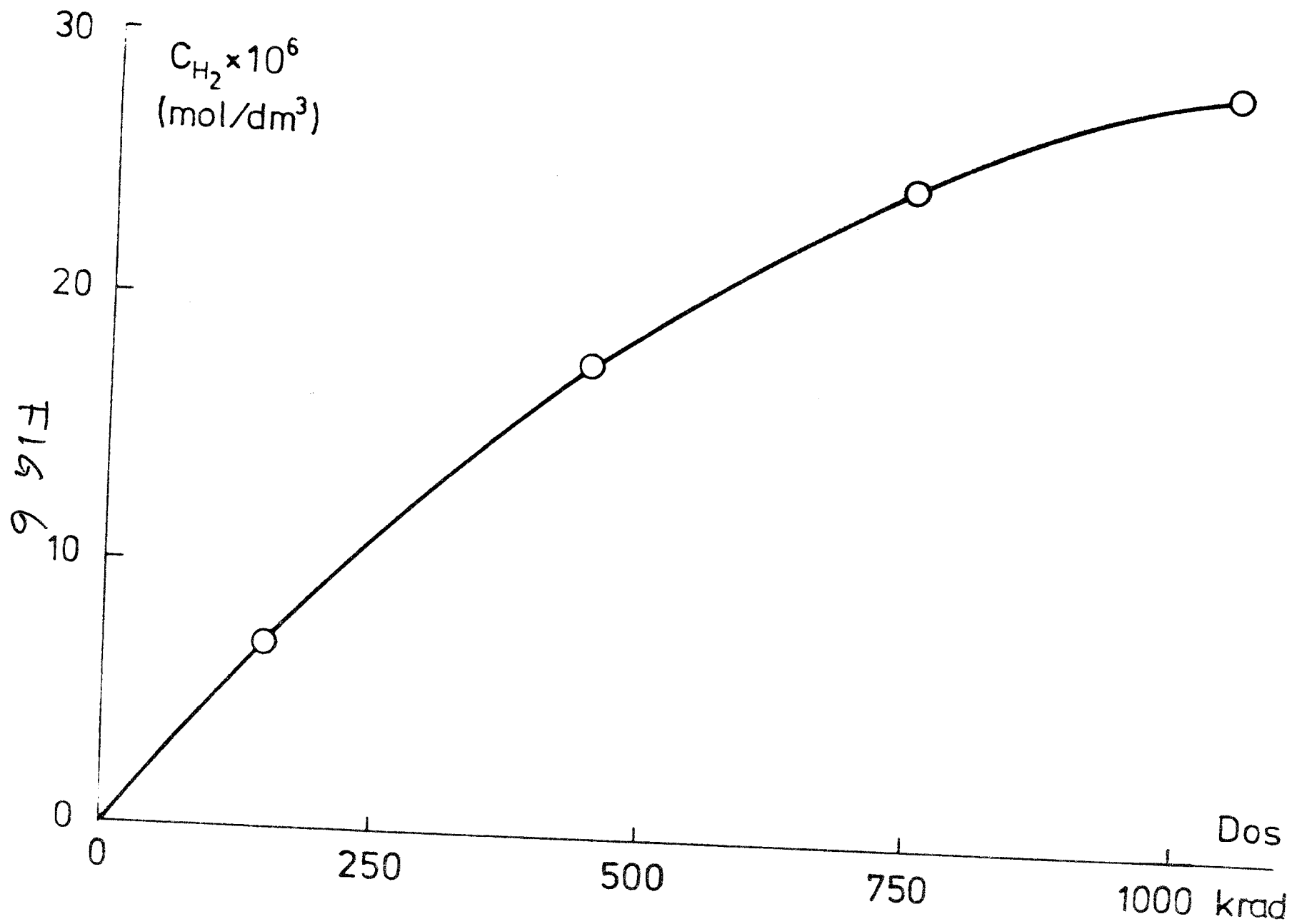


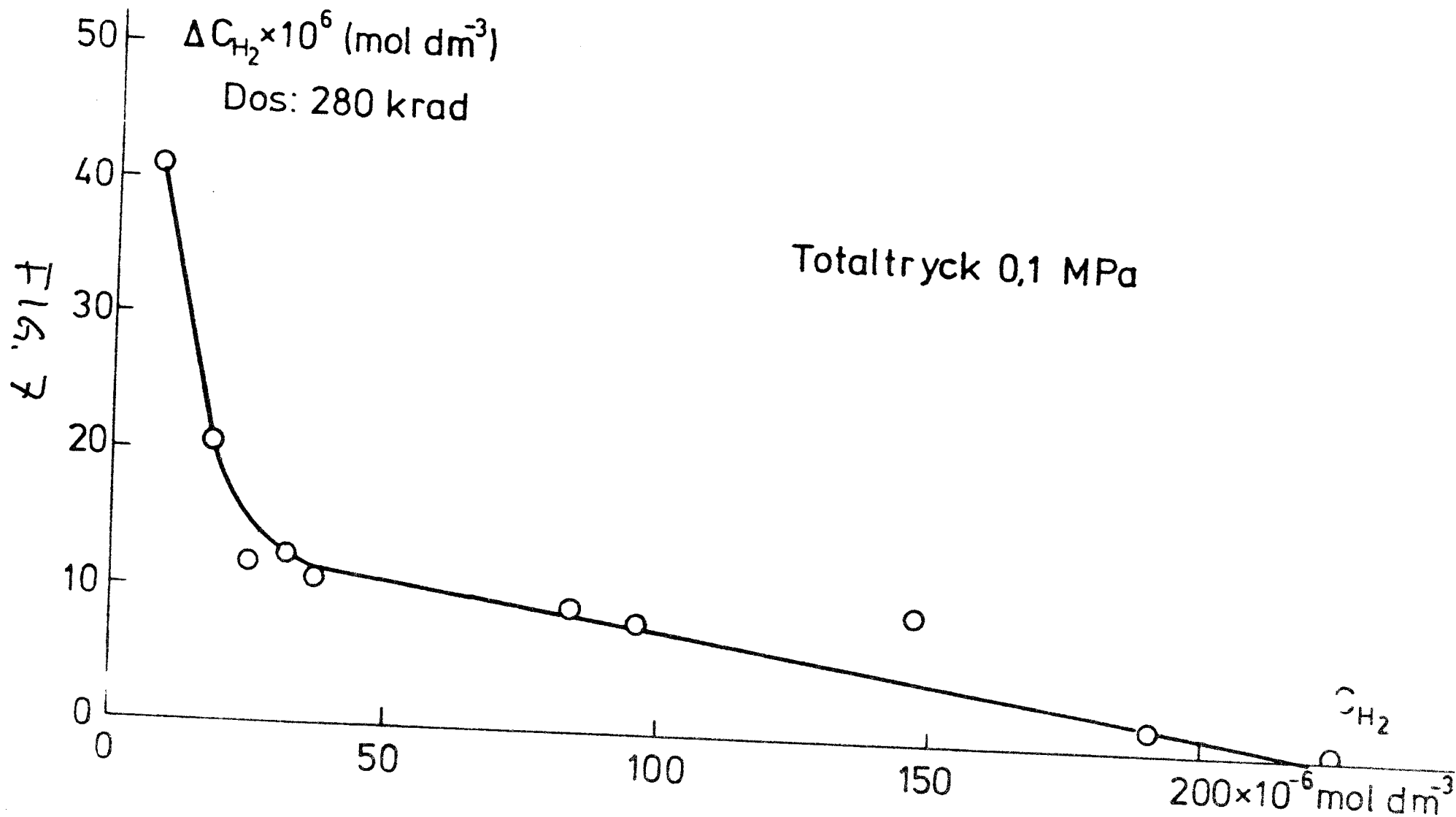
FIG. 2











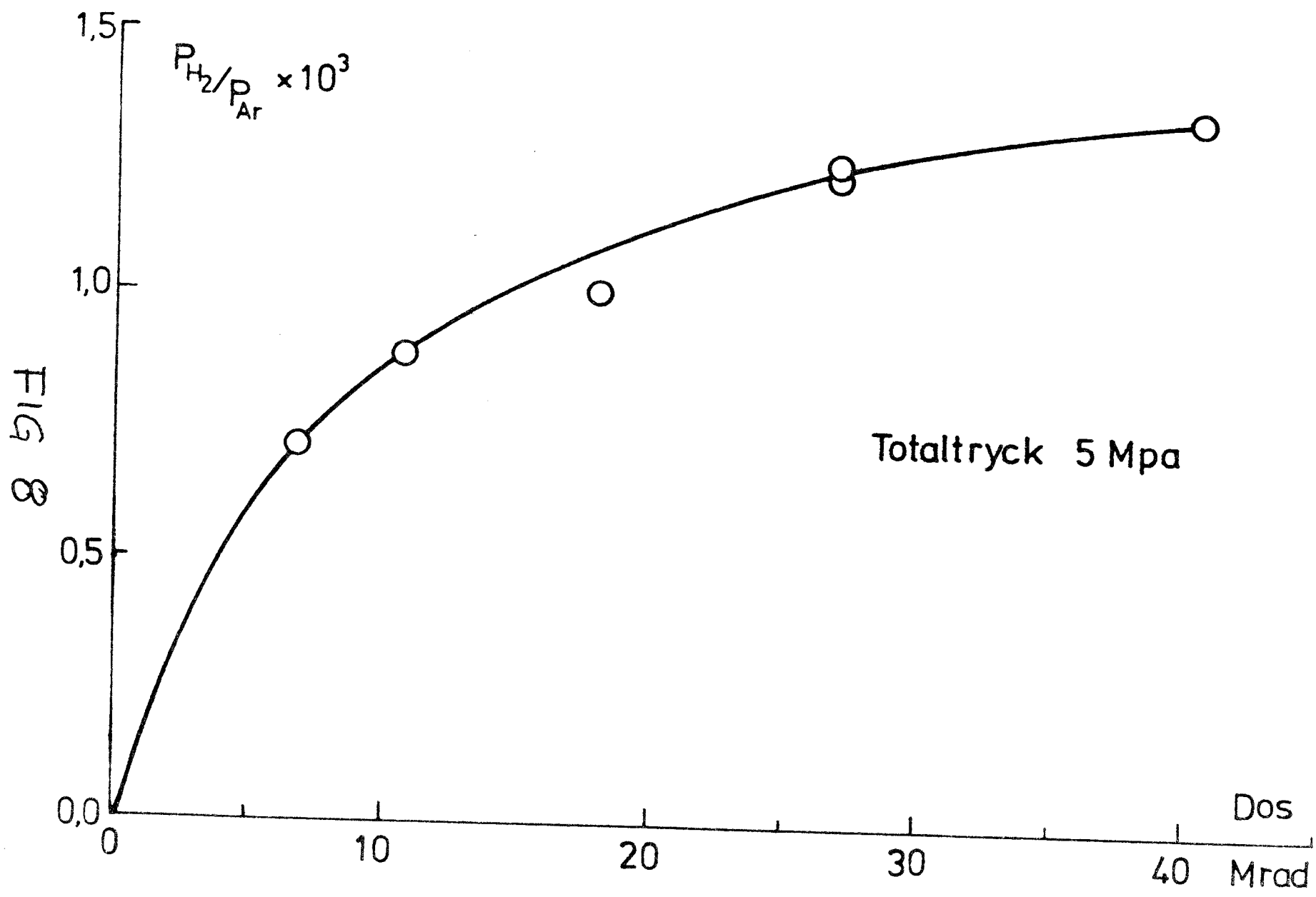
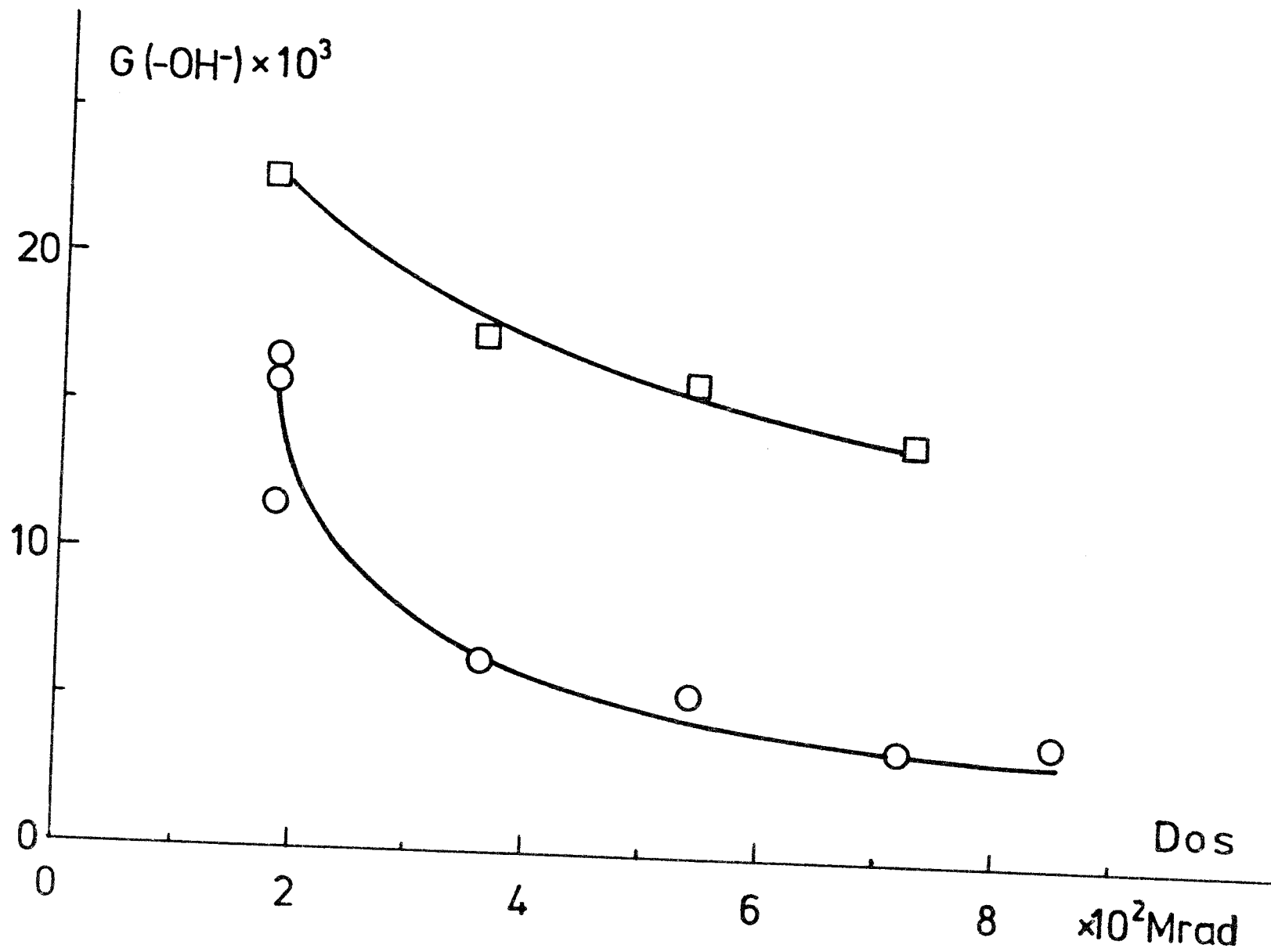


FIG 8

Fig. 9



FÖRTECKNING ÖVER SKBF PROJEKT KBS TEKNISKA RAPPORTER

- 79-01 Clay particle redistribution and piping phenomena in bentonite/
quartz buffer material due to high hydraulic gradients
Roland Pusch
University of Luleå 1979-01-10
- 79-02 Försöksområdet vid Finnsjön
Beskrivning till berggrunds- och jordartskartor
Karl-Erik Almén
Lennart Ekman
Andrzej Olkiewicz
Sveriges Geologiska Undersökning november 1978
- 79-03 Bergmekanisk bedömning av temperaturbelastning vid slutförvaring
av radioaktivt avfall i berg
Ove Stephansson
Bengt Leijon
Högskolan i Luleå 1979-01-10
- 79-04 Temperatur- och spänningsberäkning för slutförvar
Taivo Tarandi
VBB Vattenbyggnadsbyrån, Stockholm februari 1979
- 79-05 Kompletterande berggrundsundersökningar inom Finnsjö- och
Karlshamnsområdena
Andrzej Olkiewicz
Sören Scherman
Karl-Axel Kornfält
Sveriges Geologiska Undersökning 1979-02-02
- 79-06 Kompletterande permeabilitetsmätningar i Karlshamnsområdet
Gunnar Gidlund
Kenth Hansson
Ulf Thoregren
Sveriges Geologiska Undersökning februari 1979
- 79-07 Kemi hos berggrundvatten i Blekinge
Gunnar Jacks
Institutionen för Kulturteknik, KTH, februari 1979
- 79-08 Beräkningar av grundvattenrörelser inom Sternöområdet i Blekinge
John Stokes
Institutionen för Kulturteknik, KTH, februari 1979
Preliminär utgåva

- 79-09 Utvärdering av de hydrogeologiska och berggrundsgeologiska
 förhållandena på Sternö
 Kaj Ahlbom
 Leif Carlsson
 Gunnar Gidlund
 C-E Klockars
 Sören Scherman
 Ulf Thoregren
 Sveriges Geologiska Undersökning, Berggrundsbyrån,
 februari 1979
- 79-10 Modellberäkningar av grundvattenförhållandena på Sternö
 Carl-Lennart Axelsson
 Leif Carlsson
 Sveriges Geologiska Undersökning mars 1979
- 79-11 Tolkning av permeabilitet i en befintlig berganläggning
 Ulf Lindblom
 Alf Norlén
 Jesús Granero
 Kent Adolfsson
 Hagconsult AB februari 1979
- 79-12 Geofysisk borrhålsmätning
 Kurt-Åke Magnusson
 Oscar Duran
 Sveriges Geologiska Undersökning februari 1979
- 79-13 Bildning av fritt väte vid radiolys i lerbädd
 Trygve Eriksen
 Johan Lind
 Institutet för Kärnkemi KTH 1979-03-28