

---

# KBS TEKNISK RAPPORT

---

8

UTLAKNING AV FRANSKT, ENGELSKT  
OCH KANADENSISKT GLAS MED HÖG-  
AKTIVT AVFALL

Göran Blomquist  
AB Atomenergi 77-05-02

Objekt 13.05, 11.03

UTLAKNING AV FRANSKT, ENGELSKT  
OCH KANADENSISKT GLAS MED HÖG-  
AKTIVT AVFALL

Göran Blomquist  
AB Atomenergi 77-05-02  
Objekt 13.05, 11.03

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

LEACHING OF FRENCH, ENGLISH AND CANADIAN GLASS  
WITH INCORPORATED HIGHLY RADIOACTIVE WASTE

(English summary)

by Göran Blomqvist

A survey has been made of typical leach rates for French and English glasses used for incorporating highly radioactive waste. For French glass, calculations have been made to find the time- and temperature tendencies of the leach rates of Cs and Sr in range 25 - 110°C using published values for the diffusion coefficients up to 70°. For the higher temperature range, the diffusion coefficients have been calculated according to the formula

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}$$

For the time dependence it has been assumed that the leach rate is proportional to  $\sqrt{Dt}$ . According to the calculations, leach rates of French LWR glasses are significantly less temperature dependent than English glass for Magnox waste. Canadian nepheline-syenite glasses have leach rates several orders of magnitude lower than other glasses. This is probably at least partly due to the much higher formation temperature.

Titel och författare Utlakning av franskt, engelskt och kanadensiskt glas med högaktivt avfall		Org enh och nr TPM-MC-143	
Göran Blomqvist		Antal ex-Antal sid 20/23	Datum 1977-05-02
Ersätter	Kompletterar	Konto nr D-9105	Godkänd av <i>Tommod Selén</i>
Distribueras till			
COMMERCIAL			

Text

SAMMANFATTNING

Med utgångspunkt från typiska data för utlakningsraten för franskt och engelskt glas har beräkningar utförts av temperatur- och tidsberoendet hos utlakningen av Cs och Sr för dessa glas. Den sannolika Pu- och Am-utlakningen har beräknats vid rumstemperatur. Som jämförelse har resultaten av vissa försök med nedgrävda glasblock av kanadensiskt glas beskrivits. Dessa ger förhållandevis mycket låga utlakningsrater.

1977-05-02

## 1. ALLMÄNNA SYNPUNKTER

De angivna utlakningshastigheterna för glas med inkorporerat högaktivt avfall varierar mycket i litteraturen. För boro-silikalglas vid 25°C anges värden mellan  $10^{-4}$  och  $10^{-9}$  g cm<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup> [1]. Det finns flera orsaker till denna mycket stora spännvidd. Några av de viktigare är följande:

- 1) De metoder, som används vid bedömning av utlakningshastigheten är inte standardiserade
- 2) De glas, som används i olika länder, varierar starkt i sammansättning beroende bl a på att man använder olika typer av reaktorer och att man befinner sig på ett utvecklingsstadium.

Utlakningshastigheten för en och samma glassammansättning varierar med ett antal olika faktorer. Bland dessa kan nämnas temperatur, grad av kristallinitet (glaskeram), bestrålning samt värmebehandling. I vissa fall är glasen inte fullt homogena. Speciellt viktigt i detta sammanhang är den eventuella förekomsten av lättlösliga faser, som konstaterats i flera olika laboratorier och som på ett ofta avgörande sätt bidrar till att bestämma den totala sannolika utlakningen. Det viktigaste av dessa är yellow phase, som bl a består av molybden. Yellow phase kommer att behandlas mera ingående i en senare del av denna uppsats.

## 2. ENGELSKT GLAS

Det engelska reaktorprogrammet, som bygger på gaskyllda reaktorer av Magnox-typ, leder till ett avfall, som förutom fissionsprodukter också innehåller rester av konstruktionsmaterial. Man har därför utvecklat glassammansättningar, som i kombination med detta avfall ger produkter med så god lakningshärdighet som möjligt.

Sammansättningen av Magnoxavfallet har varierat med tiden. För utvecklingen av Harwest processen [2], som är den in-

1977-05-02

dustriella metod som kommer att tillämpas för solidifieringen av den stora mängd flytande avfall, som för närvarande lagrats vid Windscaleanläggningen, är medelsammansättningen av avfallet angiven i tabell 1 [3].

Tabell 1. Sammansättning av Magnoxavfall uttryckt som oxider

Element	vikts-% som oxid
FP	39.1
U	0.2
Al	20.0
Fe	10.6
Cr	2.2
Ni	1.4
Mg	24.8
Zn	1.7
Total	100
Fosfat	1.8

Hall et al [4] anger ett antal olika glassorter, som undersökts vid utlakningsexperiment i Harwell. De uppmätta värdena fanns angivna i Tabell 2 nedan. Eftersom lakningen i England utförs vid 100°C mot normalt vid rumstemperatur har värdena i den sista kolumnen reducerats med en faktor 500, som enligt Marples [5] gäller för förhållandet mellan lakningsraterna vid 25°C och 100°C.

1977-05-02

Tabell 2. Glassammansättning, bildningstemperatur och lakningsrat [2]

No	Sammanställning						Bildnings- temperatur (°C) (a)	Lakningsrat vid 100°C $\text{g cm}^{-2}\text{d}^{-1}$ $\times 10^{-3}$ (b)		Lakningsrat vid 25°C $\text{g cm}^{-2}\text{d}^{-1}$ $\times 10^{-6}$ bar (b)		
	Avfall		mol-%									
	vikts-%	mol-%	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
M1	25.2	19.00	45.70	7.50	7.50	20.30	950	(950)	1.18	(0.86)	2.36	(1.72)
M2	31.2	24.00	40.70	7.50	7.50	20.30	1 000	(975)	1.27	(0.95)	2.54	(1.90)
M3	37.0	29.00	35.70	7.50	7.50	20.30	1 000	(1 025)	1.52	(1.16)	3.04	(2.32)
M5	25.3	19.00	44.70	8.00	8.00	20.30	950	(925)	1.78	(1.20)	3.56	(2.40)
M6	31.3	24.00	39.70	8.00	8.00	20.30	950	(950)	2.00		4.0	
M7	37.1	29.00	34.70	8.00	8.00	20.30	950	(975)	2.30		4.60	
M9	25.3	19.00	43.70	8.50	8.50	20.30	900	(900)	2.85		5.70	
M10	31.3	24.00	38.70	8.50	8.50	20.30	950	(950)	2.22		4.44	
M11	37.1	29.00	33.70	8.50	8.50	20.30	950	(975)	2.46		4.92	
M18	26.2	19.00	45.70	15.00	-	20.30	950	(925)	1.91	(2.56)	3.82	(5.1)
M19	24.3	19.00	45.70	-	15.00	20.30	1 050	(1 050)	2.55	(1.90)	5.1	(3.8)
M20	25.6	19.00	55.85	7.50	7.50	10.15	1 000	(1 000)	0.221	(0.214)	0.442	(0.428)
M21	25.6	19.00	54.85	8.00	8.00	10.15	1 000	(1 000)	0.233	(0.224)	0.466	(0.448)
M22	25.7	19.00	53.85	8.50	8.50	10.15	1 000	(975)	0.264	(0.233)	0.528	(0.466)
M23	25.8	19.00	60.92	7.50	7.50	5.08	1 050	(1 050)	0.140	(0.167)	0.280	(0.334)
M24	25.8	19.00	59.92	8.00	8.00	5.08	1 050	(1 050)	0.160	(0.168)	0.320	(0.336)
M25	25.9	19.00	58.92	8.50	8.50	5.08	1 000	(1 000)	0.168	(0.240)	0.336	(0.48)

(a) Värdena utan parentes anger faktisk bildningstemperatur, värden inom parentes den bildningstemperatur, som bedömts som nödvändig

(b) Värdena inom parentes är för kristalliserat glas

1977-05-02

Det framgår tydligt av Tabell 2 att glasen kan indelas i två olika grupper efter  $B_2O_3$ -halten, där glas med 5 - 10 mol-%  $B_2O_3$  har avsevärt bättre lakningsresistens än glas med ca 20 mol-%  $B_2O_3$ . Detta gäller uppenbart för Magnox-glas. Det är också uppenbart att de kristalliserade glasen vid dessa glassammansättningar ej visar avsevärt sämre lakningsresistens. Detta är ibland fallet vid andra kristalliserade glas med inkorporerade fissionsprodukter.

Inverkan av en inblandning av  $Li_2O$  i stället för  $Na_2O$  ger en förbättring i lakningsraten motsvarande ungefär en faktor 2 [4].

Beräkningarna av den korrigerade lakningsraten till  $25^\circ C$  visar att de engelska glasen visar en lakningsrat, som ej avviker så väsentligt från andra glastyper som de publicerade värdena kan synas ange.

De ovan förtecknade värdena på lakningsrater är gjorda på laboratorietillverkade glas. Vid undersökning av glas, som tillverkats i full skala vid anläggningen för vitrifiering i Harwell har man konstaterat att de lakningsrater som uppmätts på laboratorieglass, kan tillämpas på industriellt tillverkat glas. Följande resultat har erhållits [3]

Lakningsrater i vatten vid  $100^\circ C$  ( $ig\text{-}cm^{-2}d^{-1}$ )

Glas	Inaktiv pilotanläggning	Laboratorieprov
M9	Prov 1	$2.66 \times 10^{-3}$
	Prov 2	$1.94 \times 10^{-3}$
M20	Prov 1	$0.26 \times 10^{-3}$
	Prov 2	$0.18 \times 10^{-3}$

Det bör påpekas att glas M9 anges ha en lakningsrat på  $2.28\text{ g cm}^{-2}d^{-1}$ , vilket med hänsyn till sammansättningen verkar mindre troligt.



1977-05-02

Den verkliga lagningsraten för de engelska glas, som så småningom kommer att tillverkas i industriell skala är svår att ange då man ännu inte offentliggjort (möjligen inte heller träffat) de avgörande besluten. Enligt information från de personer, som är direkt ansvariga för Harwestprojektet [6] söker man för närvarande att minska bildningstemperaturen så mycket som möjligt för att minska påfrestningarna på gjutformen. Detta innebär att de data som angivits för glas M9 med en lagningsrat på  $1.78 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  vid  $100^\circ\text{C}$  eller ca  $3.6 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  vid  $25^\circ\text{C}$  verkar sannolikt.

Det kan i detta sammanhang finnas anledning att något beakta de risker för fasssegeration, som förekommer vid tillverkning av glas med inkorporerade fissionsprodukter. Man har konstaterat risk för bildning av en vattenlöslig Mo-haltig produkt såväl i England, Frankrike och Tyskland. Enligt engelska undersökningar [3] har den sammansättningen (kan givetvis variera en del)

Katjoner		Anjoner	
Na <sup>+</sup>	57.4 %	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	70.6 %
Li <sup>+</sup>	40.8 %	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17.6 %
Cs <sup>+</sup>	0.7 %	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.0 %
Ba <sup>2+</sup>	0.3 %	PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 - 2 %
Sr <sup>2+</sup>	0.4 %	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2 - 6 %
Mg <sup>2+</sup>	0.5 %		
Summa	100 %		100 %

Riskerna med uppkomsten av denna extrafas är att man kan lösa ut vissa delar av ingående Cs och Sr direkt.

I England har man vid de inledande försöken med den inaktiva försöksanläggningen för Harwestprojektet observerat att upp till 2 - 3 % av den vattenlösliga fasen bildats. Man kunde konstatera att huvudorsaken till bildningen var

1977-05-02

en förening av sulfat i den använda kiseloxiden (~ 3.5 %). Vid elimination av sulfat upphörde bildningen av den gula fasen. Det verkar sannolikt att man åtminstone för glas med Magnox-sammansättning skall kunna undvika bildning av gul fas genom att eliminera tillförsel av sulfat under processen.

### 3. FRANSKT GLAS

#### 3.1 Glastyper

Undersökningarna av de glastyper, som är aktuella för solidifieringen av avfall från franska uppberedningsanläggningar, är koncentrerade till CEAs laboratorier i Marcoule. Man är i huvudsak intresserad av avfall från gaskylda reaktorer. Undersökningar har emellertid utförts för flera olika sammansättningar, bl a för lättvattenreaktorer, och man har följande typiska glassammansättningar [7]

	SiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FP	Volym/t U
SICRAL G	48.8	15	14.2	8.4	2.6	6.3	4.5	8 1
SICRAL EDF	42.7	14.2	17.8	8.6	1.6	1	5	29 1
LWR	49	8.2	13.3	5			24.5	67 1

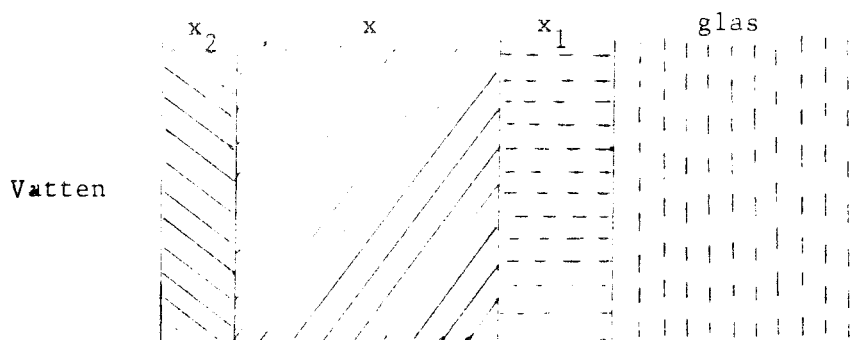
Lakningsraterna för de undersökta glaserna varierar mellan  $10^{-8}$  till  $10^{-6}$  g cm<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. För samma kategori glas är variationen i lakningsrat ganska obetydlig. Man har i likhet med forskarna i Harwell konstaterat att införandet av Li i stället för Na har en gynnsam effekt upp till ca 50 mol-% Li.

#### 3.2 Lakningsmekanism

Man antar [8] att lakningsmekanismen för fissionsprodukter som Cs, Sr, Ce och Ru är jonbyte kontrollerat av diffusion. Glasets alkalijoner ersätts av H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-joner av likartad storlek. Alkalijonerna skall sedan migrera mot ytan. Det är här diffusionsfenomenet kommer in. Det yttersta skiktet kan då betraktas som ett område där det sker ett utbyte mellan olika joner som ej direkt ingår i kiselsyraskelettet.

1977-05-02

Nedanstående figur representerar en teoretisk bild av fenomenet. Man kan se bildning av ett yttre skikt utarmat på alkali begränsat på vardera sidan av två skikt med mycket liten tjocklek. Det ena av dessa står i kontakt med det utlakande mediet, det andra med opåverkat glas.



- $X_2$            hydratiserad kiselsyra, som passerar ut i lösningen  
 $X$              hydratiserad kiselsyra  
 $X_1$            skikt utarmat med avseende på  $Na_2O$

Detta betraktelsesätt tillåter att glasutlakningen kan behandlas som ett diffusionsförlopp. Man har härlett en formel

$$D = 1.458 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\lambda^2}{t} \quad (1)$$

där  $D$  är diffusionskonstanten i  $cm^2 \cdot sek^{-1}$ ,  $t$  är utlakningens längd i dygn och  $\lambda$  är bråkdelen förlorad aktivitet per specifik ytenhet i  $g \cdot cm^{-2}$ .  $\lambda$  definieras matematiskt enligt formeln

$$\lambda = \frac{a}{A_0} \cdot \frac{P}{S}$$

där  $A_0$  är den ursprungliga aktiviteten i provet i Ci,  $a$  den utlakande aktiviteten i Ci,  $P$  provets vikt i gram och  $S$  kontaktytan mellan glas och lagningsmedel i  $cm^2$ . Om mätningarna utförs per dygn erhålles värden i  $g \cdot cm^{-2} \cdot dygn^{-1}$ .

1977-05-02

Det måste här påpekas att framställningen av angreppet på glas från ett lakmedium som ett i det närmaste helt diffusionsstyrt förlopp ej är giltig för längre tid. Flera författare [9,10] anger sambandet

$$x = A\sqrt{t} + B \cdot t$$

där A och B är konstanter.

Den första termen representerar diffusionsförloppet och den andra ett korrosionsförlopp. Den andra termen ökar i betydelse efter längre lakningstid. Även mera komplexa samband är möjliga.

Mekanismen för utlakning av plutonium skiljer sig från den ovan angivna, vilket bl a tar sig uttryck i ett helt annat tidsberoende. Utlakning av plutonium behandlas separat.

### 3.3 Lakningshastighet för olika fissionsprodukter

Med lakningshastighet avses här liksom i följande paragrafer utlakning från en homogen glaskropp. Man har vid tillverkning av franskt glas liksom för engelskt glas konstaterat bildning av en molybdatfas under vissa omständigheter [7]. Vi har inga direkt kvantitativa uppgifter beträffande sammansättningen hos denna, men det är bekant att den är mera vattenlöslig än glaset i övrigt och att man kan få en ökad utlösning av framför allt Cs och Sr.

De experimentella utlakningsförsök, som utförs i Marcoulesker med glaskroppar på 2 kg som innehåller 60 - 200 Ci verkliga fissionsprodukter, medan återstoden av den fissionsprodukthalt, som glaset skulle ha, utgöres av simulerade fissionsprodukter. Man studera de fyra fissionsprodukter, där de utlakade halterna under dessa omständigheter kommer att ge mätbara nivåer i laklösningarna vid 24 timmars lakning. Dessa fissionsprodukter är  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  och  $^{144}\text{Ce}$ .

1977-05-02

Huvuddelen av studien har utförts med glas nr 12, som har följande sammansättning (grundglas) i vikts-%: % SiO<sub>2</sub> 40.3, % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14.6, % Na<sub>2</sub>O 18.3, % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.3, % MgO 2.6, % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.1, % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO 0.9. Detta glas innehåller uppenbart mindre kisel och mera natrium och bor än vad som avses användas för LWR-glas. Lakningsresistensen är därför lägre än för det glas, som i praktiken avses komma till användning.

Diffusionskoefficienterna enligt ekvation (1)

vid 25°C	D · cm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>	g cm <sup>-2</sup> d		
		1 dygn	7 dygn	14 dygn
Totalt	3.2 x 10 <sup>-17</sup>	4.7 x 10 <sup>-6</sup>	9.2 x 10 <sup>-7</sup>	6.4 x 10 <sup>-7</sup>
Cesium	6.4 x 10 <sup>-16</sup>	2.09 x 10 <sup>-5</sup>	4.11 x 10 <sup>-6</sup>	2.9 x 10 <sup>-6</sup>
Strontium	1.7 x 10 <sup>-16</sup>	1.08 x 10 <sup>-5</sup>	2.12 x 10 <sup>-6</sup>	1.5 x 10 <sup>-6</sup>
Rutenium	3.1 x 10 <sup>-21</sup>	4.61 x 10 <sup>-8</sup>	9.1 x 10 <sup>-9</sup>	6.3 x 10 <sup>-9</sup>
Cerium	1.0 x 10 <sup>-20</sup>	8.28 x 10 <sup>-8</sup>	1.6 x 10 <sup>-8</sup>	1.1 x 10 <sup>-8</sup>

Tabellen visar att lakningsraterna för Cs och Sr är drygt två tiopotenser högre än för Ru och Ce. Denna observation har gjorts på flera håll åtminstone för inledningen av lakningsförloppet. För den senare delen av lakningsförloppet anger framför allt amerikanska uppgifter [11] att man har en utjämning av ämnesberoendet så att utlakningen är mera proportionell mot de faktiskt ingående komponenternas koncentrationer. Denna värdering stöds av de franska data, som anges i 3.8 för de glaskroppar, som kommer att levereras till Studsvik.

Diffusionskonstanterna finns också angivna för två andra glassorter betecknade med nummer 4 och nummer 5. De har följande angivna grundglassammansättningar

Nr 4:	% SiO <sub>2</sub> 49.4, % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12.3, % Na <sub>2</sub> O 20.6, % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13.4, % MgO 1.3, % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.56, % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO 0.45
Nr 5:	% SiO <sub>2</sub> 50.5, % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12.3, % Na <sub>2</sub> O 21.1, % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 11.5, % MgO 1.3, % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.56, % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO 0.45

1977-05-02

Man har vid 25°C följande värden på  $D$  i  $\text{cm}^2 \text{sek}^{-1}$

	Glas nr 4	Glas nr 5
Cs	$1.5 \times 10^{-17}$	$6.0 \times 10^{-16}$
Sr	$9.8 \times 10^{-18}$	$2.0 \times 10^{-16}$

### 3.4 Lakningshastighetens tidsberoende

Enligt alla erfarenheter är lakningsraten mätt för ett givet glas vid en given temperatur mycket snabbare under lakningsförsökets inledning än under försökets senare delar, för fissionsprodukterna. En motsvarande observation gäller inte för plutonium. Man kommer efter en tidsperiod på några veckor fram till en konstant lakningsrat, som ligger 1 - 2 tiopotenser lägre än den som observerats preliminärt. En utvidgning av tabellen under 2.2 till längre lakningstider ger (glas nr 12)

	$\text{g cm}^{-2} \text{dygn}^{-1}$ vid 25°C				
	1 dygn	7 dygn	14 dygn	50 dygn	100 dygn
Totalt	$4.7 \times 10^{-6}$	$9.2 \times 10^{-7}$	$6.4 \times 10^{-7}$	$3.3 \times 10^{-7}$	$2.3 \times 10^{-7}$
Cesium	$2.09 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-6}$
Strontium	$1.08 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$7.7 \times 10^{-7}$	$5.4 \times 10^{-7}$
Rutenium	$4.61 \times 10^{-8}$	$4.1 \times 10^{-9}$	$6.7 \times 10^{-9}$	$3.3 \times 10^{-9}$	$2.3 \times 10^{-9}$
Cerium	$8.28 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-9}$	$4.2 \times 10^{-9}$

### 3.5 Lakningsratens temperaturberoende

Lakningsraten visar ett betydande temperaturberoende. Detta är utomordentligt väsentligt, då lagringstemperaturerna i svenska berggrum kan förväntas ligga över omgivningstemperaturen under lång tid [12].

Diffusionskoefficienternas temperaturberoende följer en lag av typen [8]

$$D = D_0 \cdot e^{-E_D/RT}$$

1977-05-02

eller

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT}$$

Man kan följaktligen med hjälp av observationer av  $D$  för ett antal temperaturer beräkna aktiveringsenergin  $E_D$ .

Nedan skall beräknas ett antal värden på lakningsraten vid olika temperaturer så väl totalt som för Cs, Sr, Ru, Ce. Det finns här anledning att påpeka att man fått högre lakrater när man genomfört utlakningsförsöket så att man gått från en lägre temperatur till en högre än när man går från en högre temperatur till en lägre. Skillnaden vid 25°C är ungefär en faktor 3 i lakningsrat, vid 50°C ungefär en faktor 2.5 och vid 70°C ungefär densamma. Denna faktor har verifierats vid ett flertal försök. Man kan däremot inte säga om denna effekt är kvarstående under lång tid eller om man integrerat kommer att få likartade totala utlakningar vid mera långvariga utlakningsförlopp. Detta utgör ett positivt drag, som eventuellt kan närmare undersökas vid försök som kan planeras efter de preliminära utlakningsförsöken med franskt glas som alternativ till disponering.

Nedanstående sammanställning utgör ett försök till uppskattning av hur lakningsraterna för Cs, Sr, Ru och Ce samt de totala lakningsraterna varierar med temperaturen. Värdena för 25°C, 50°C och 70°C har tagits från ref [8] för samtliga fall. Beträffande fissionsprodukterna har värdena på diffusionskonstanten  $D$  för 90°C, 100°C och 110°C beräknats med hjälp av i ref angivna värden på aktiveringsenergin  $E_D$  i kcal/mol med utgångspunkt från värdet vid 25°C.

1977-05-02

## 3.5.1 Cesium

$$D_{25} = 6.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$E_D = 21\,300 \text{ cal}$$

$$D_0 = D_{25} \cdot e^{\frac{E_D}{RT}} = 2.683 \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$D_{50} = 1.04 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$(D_{50})_{\text{obs}} = 9.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$D_{70} = 7.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$(D_{70})_{\text{obs}} = 6.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$D_{90} = 4.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$D_{100} = 8.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$D_{110} = 1.88 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

De observerade värdena för 50°C och 70°C visar god överensstämmelse med de värden, som beräknats med diffusionskonstanten vid 25°C och det publicerade värdet på aktiveringsenergin för diffusion som utgångspunkt. Extrapolation upp till 90°C synes motiverad av de franska resultaten, medan extrapolation till 100°C och 110°C måste göras till föremål för mera ingående studier.

Lakningsraterna för cesium blir enligt (1) proportionella mot kvadratroten av de aktuella diffusionskonstanterna.



1977-05-02

Man får följande tabell för glas 12: Utlakning av cesium  
i  $\text{g cm}^{-2}\text{dygn}^{-1}$

	1 dygn	7 dygn	14 dygn	50 dygn	100 dygn
25°C	$2.09 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-6}$
50°C	$7.8 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-5}$	$5.6 \times 10^{-6}$	$4.1 \times 10^{-6}$
70°C	$2.17 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$1.56 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-5}$
90°C	$5.2 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$7.3 \times 10^{-5}$	$3.8 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-5}$
100°C	$7.8 \times 10^{-4}$	$1.52 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-4}$	$5.6 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-5}$
110°C	$1.13 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-4}$	$1.57 \times 10^{-4}$	$8.1 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-5}$

Med utgångspunkt från Bloemke och Todd (ORNL-2127) har man  $2.03 \times 10^5 \text{ Ci } ^{137}\text{Cs}$  per ton uran utbränt till 33 000 MWd/ton efter en avsvälningsstid på 1 år. Om man inglasar dessa fissionsprodukter i 67 l glas, vilket motsvarar ca 20 % FP, får man för en glaskropp med höjden 0.82 m och diametern 0.3 m och volymen 58 l, vilket efter ett år motsvarar  $1.76 \times 10^5 \text{ Ci } ^{137}\text{Cs}$ . Lagningsytan är  $0.914 \text{ m}^2$ . Efter 30 år får man  $0.88 \times 10^5 \text{ Ci } ^{137}\text{Cs}$ . Vikten hos glaskroppen är 151 kg. Med utgångspunkt från formeln  $a = \frac{A_0 \ell \cdot s}{P}$ , där  $A_0$  är den totala aktiviteten,  $\ell$  utlakningsraten för Cs i  $\text{g cm}^{-2}\text{d}$ ,  $s$  lagningsytan och  $P$  vikten i g

$$a = \frac{0.88 \times 10^5 \cdot \ell \cdot 0.914 \times 10^4}{151 \ 000} = 5318 \times \ell$$

Detta ger följande utlakade kvantiteter/dygn i Ci efter 30 år

	1 dygn	7 dygn	14 dygn	50 dygn	100 dygn
25°C	0.11	0.022	0.015	0.0080	0.0059
50°C	0.41	0.080	0.058	0.030	0.022
70°C	1.15	0.23	0.16	0.083	0.061
90°C	2.77	0.55	0.39	0.20	0.15
100°C	4.15	0.81	0.58	0.30	0.22
110°C	6.01	1.17	0.43	0.43	0.32

1977-05-02

På grund av att man har relativt stora avvikelser mellan olika glas såväl beträffande utlakningshastighet vid 25°C som kvoten mellan utlakningshastigheterna vid olika temperaturer bör dessa värden endast betraktas som riktvärden.

### 3.5.2 Strontium

$$D_{25} = 1.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$$

$$E_D = 20\,700 \text{ cal}$$

$$D_0 = D_{25} \times e^{\frac{E_D}{RT}} = 0.258 \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$D_{50} = 2.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$(D_{50})_{\text{obs}} = 3.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$D_{70} = 1.66 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$(D_{70})_{\text{obs}} = 1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$D_{90} = 8.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$D_{100} = 1.91 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

$$D_{110} = 4.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$$

De observerade värdena för 50°C och 70°C stämmer ej så väl överens med de beräknade som för Cs. De bedöms dock ha tillräcklig noggrannhet för överslagsberäkningar. Man får följande tabell för glas 12: Utlakning av Sr i  $\text{g cm}^{-2} \text{ dygn}^{-1}$

1977-05-02

	1 dygn	7 dygn	14 dygn	50 dygn	100 dygn
25°C	$1.08 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$7.7 \times 10^{-7}$	$5.4 \times 10^{-7}$
50°C	$4.6 \times 10^{-5}$	$9.0 \times 10^{-6}$	$6.4 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-6}$
70°C	$1.11 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-5}$	$7.9 \times 10^{-6}$	$5.6 \times 10^{-6}$
90°C	$2.5 \times 10^{-4}$	$4.8 \times 10^{-5}$	$3.4 \times 10^{-5}$	$1.76 \times 10^{-5}$	$1.24 \times 10^{-5}$
100°C	$3.6 \times 10^{-4}$	$7.1 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-5}$
110°C	$5.2 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$7.3 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-5}$

Med utgångspunkt från Bloemke och Todd (ORNL-2127) har man  $1.51 \times 10^5$  Ci  $^{90}\text{Sr}$  per ton uran utbränt bränsle 33 000 MWd/ton efter en avsvalningsperiod på 1 år. Med samma förhållningar, som angivits för Cs får man för 58 l glas 63 760 Ci Sv efter 30 år

$$a = \frac{63\,760 \cdot 1 \cdot 0.914 \times 10^4}{151\,000} = 3\,859 \text{ l}$$

Detta ger följande kvantiteter utlakade/dygn i Ci efter 30 år

	1 dygn	7 dygn	14 dygn	50 dygn	100 dygn
25°C	0.042	0.0081	0.0058	0.0030	0.0021
50°C	0.18	0.035	0.025	0.013	0.0089
70°C	0.43	0.085	0.060	0.030	0.022
90°C	0.96	0.19	0.13	0.068	0.048
100°C	1.39	0.27	0.19	0.10	0.070
110°C	2.01	0.39	0.28	0.14	0.10

För de angivna värdena för Sr gäller samma inskränkningar i tillförlitligheten som för Cs.

### 3.5.3 Ru och Ce

Dessa produkter har så kort halvtid att de inte bedöms särskilt intressanta efter 30 år.

1977-05-02

3.6 Lakningshastighetens beroende av volym lakvätska och form på det lakade glaset

Försök visar att lakningshastigheten ej beror på volymen, lakningsvätska eller på utformningen av den kropp, som lakas.

3.7 Lakningshastighetens beroende av surhetsgraden och salthalt

Man har funnit väsentligt högre lakningsrater vid lakning med sura och basisk lösningar. Vid pH 1 erhålles en ökning med en faktor 1 000 vid korttidsförsök och vid pH 3 ungefär en ökning med en faktor 10. I strid med vad man normalt förhåller sig är påverkan av basiska lösningar relativt liten (upp till en faktor 5 vid pH 14). Detta strider mot den allmänna erfarenheten av glas.

3.8 Utlakningsdata för franska glaskroppar i Studsvik

De intressantaste data kommer från SON-glas, som är direkt avsedda att tjäna för inkorporering av fissionsprodukter från lättvattenreaktorer. Värdena är angivna efter 83 dygns utlakning i båda fallen.

Glas 1      Kemisk sammansättning

SiO <sub>2</sub>	46 %	
Na <sub>2</sub> O	9.8 %	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.8 %	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8 %	
UO <sub>2</sub>	3.4 %	
fissionsprod oxid	21.1 %	
Aktiviteter	<sup>106</sup> Ru 1.55 Ci	
	<sup>137</sup> Cs 15.9 Ci	
	<sup>144</sup> Ce 21.9 Ci	
	<sup>90</sup> Sr 28.8 Ci	
Utlakningsrater	<sup>90</sup> Sr	3 x 10 <sup>-7</sup> g cm <sup>-2</sup> dygn <sup>-1</sup>
	<sup>137</sup> Cs	1.5 x 10 <sup>-7</sup> "-
	<sup>144</sup> Ce	4 x 10 <sup>-8</sup> "-
	<sup>106</sup> Ru	5 x 10 <sup>-8</sup> "-

1977-05-02

Ingen temperatur är angiven men lakningsdata i Frankrike gäller normalt rumstemperatur.

Med den angivna modellen gav detta en utlakningshastighet på 0.6 mCi/dygn  $^{137}\text{Cs}$  och 2.1 mCi/dygn för  $^{90}\text{Sr}$ . Värdena vid  $70^{\circ}\text{C}$  ligger enligt en direkt fråga 10 - 100 gånger högre, varvid 10 är det normala värdet. Denna uppgift verkar stå i strid med de engelska uppgifterna, som dock härför sig till ett helt annat glas.

En faktor, som det finns anledning att observera är att avvikelserna mellan utlakningshastigheterna för  $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$  å ena sidan och Ce endast är ca en faktor 10. Data för det tidigare beskrivna glaset antyder skillnader av storleksordningen 200.

Glas 2      Kemisk sammansättning

$\text{SiO}_2$	42.9 %
$\text{Na}_2\text{O}$	9.6 %
$\text{B}_2\text{O}_3$	18.7 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.8 %
$\text{UO}_2$	3.5 %
Fissionsprod oxid	22.4 %
div ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ )	1.1 %
Aktiviteter	$^{106}\text{Ru}$ 1.84 Ci
	$^{137}\text{Cs}$ 13.5 Ci
	$^{144}\text{Ce}$ 18.35 Ci
	$^{90}\text{Sr}$ 23.5 Ci

För detta erhålles följande lakningsrater efter 83 dygn

$^{90}\text{Sr}$	$2 \times 10^{-7}$	$\text{g cm}^{-2} \text{dygn}^{-1}$
$^{137}\text{Cs}$	$2 \times 10^{-7}$	$\text{g cm}^{-2} \text{dygn}^{-1}$
$^{144}\text{Ce}$	$3 \times 10^{-8}$	$\text{g cm}^{-2} \text{dygn}^{-1}$
$^{106}\text{Ru}$	$9 \times 10^{-8}$	$\text{g cm}^{-2} \text{dygn}^{-1}$

1977-05-02

Avvikelserna gentemot glas 1 ligger inom felgränserna. Glas 3 och glas 4 är Sicralglas respektive MTR-glas. Sicralglaset ger  $3 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ dygn}^{-1}$   $^{137}\text{Cs}$  och  $9 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$   $^{90}\text{Sr}$  vid jämvikt, medan MTR-glasets ger  $1 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ dygn}$  för  $^{90}\text{Sr}$  och samma värde för  $^{137}\text{Cs}$  efter 10 dagar. Dessa värden är jämförbara i storleksordning på grund av de olika långa lakningstiderna. Den kemiska sammansättningen (utom fissionsprodukter) är

## Glas 3 (Sicral)

$\text{SiO}_2$	50.5 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.8 %
$\text{Na}_2\text{O}$	18 %
$\text{B}_2\text{O}_3$	10 %
$\text{MgO}$	4.6 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	12.1 %

## Glas 4 (MTR)

$\text{SiO}_2$	45 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18 %
$\text{Na}_2\text{O}$	27 %
$\text{B}_2\text{O}_3$	10 %

### 3.9 Plutoniumhaltiga glas

Plutoniumutlakningen av glas följer en helt annan tidskurva än fissionsprodukterna. Man har en nära linjär svagt stigande kurva som ger värden på  $1 - 2 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ dygn}$  för Pu efter längre tid [13]. Inledningstalet är här relativt ointressant. Värdena är upptagna vid rumstemperatur och temperaturberoendet är ej känt. Undersökningarna har påbörjats i Frankrike och skall också genomföras i Studsvik.

Man bedömer att ca 0.5 % av det Pu som fanns i bränslet från början följer med i den högaktiva avfallslösningen. Enligt [13] är den totala vikten Pu i avfallslösningen från 1 ton uran 50 g. För Am är motsvarande siffra 104 g. För den behållare på 58 l, som tidigare valts som exempel, är

1977-05-02

innehållet 43 g Pu och 77 g Am. Med en utlakningsrat på  $10^{-7}$  g cm<sup>-2</sup>dygn<sup>-1</sup> för Pu och  $10^{-2}$  g cm<sup>-2</sup>dygn<sup>-1</sup> för Am erhålles 0.26 µg Pu och 40 ng Am/dygn.

#### 4. KANADENSISKT GLAS

Man har i Chalk River genomfört ett försök, som innebär att man grävt ner 25 block av ett nefelinsyenitglas under grundvattennivån och studerat utlakningen av Sr under en period på 15 år [14]. Man har fått följande laktionsrater

1960	$4 \times 10^{-8}$	g cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>
1961	$7 \times 10^{-9}$	"-
1962	$4 \times 10^{-10}$	"-
1963	$3 \times 10^{-10}$	"-
1964	$3 \times 10^{-10}$	"-
1965	$2 \times 10^{-10}$	"-
1966	$8 \times 10^{-11}$	"-
1967	$6 \times 10^{-11}$	"-
1968 - 1974	$5 \times 10^{-11}$	"-

Dessa värden är delvis dramatiskt lägre än de resultat, som man kommit fram till genom laboratorieförsök. Om värdena är allmänt giltiga gav de en ganska ljus bild av säkerheten för inkorporering i glas. Följande skäl till lägre värden kan ges

1. Låg temperatur ( $\sim 7^{\circ}\text{C}$ ) bidrar till att sänka värdet med kanske någon tiopotens i förhållande till  $25^{\circ}\text{C}$ . Marples anger att förklaringen ligger väsentligen här i en kommentar till föredraget vid IAEA-symposiet 1966.
2. Man använder ett glas med 85 % nefelinsyenit om 15 % CaO, dvs ingen bor. Bildningstemperaturen är  $1350^{\circ}\text{C}$ . Detta är  $450^{\circ}\text{C}$  högre än för de mest lågsmältande engelska glasen och ca  $300^{\circ}\text{C}$  över de franska glasen. Det är känt att bildningstemperaturen är en viktig faktor för att öka glasens hållfasthet.

1977-05-02

Dessa två förklaringar räcker sannolikt inte till för att sakligt förklara hela skillnaden mellan det kanadensiska försöket och laboratorieförsök. Resultatet är utomordentligt uppmuntrande åtminstone för bedömningen av spridningsrater som följd av missöden, som kan inträffa så lång tid efter nedläggningen i urberg att temperaturhöjningen ej är en allvarlig faktor.

## 5. ALLMÄNNA SLUTSATSER

### 5.1

Man har en betydande spridning av lakningsdata vid 25°C för olika sorters glas, som bl a beror på sammansättningen. De franska glas, som är aktuella i första omgången för oss verkar dock relativt likartade.

### 5.2

Glaslakningshastigheten avtar snabbt med tiden under de tidsrymder under vilka lakförsök har utförts och ger efter några veckor ett konstant värde ( $\sim 10^{-7}$  g cm<sup>-2</sup> dygn<sup>-1</sup> för franska glas vid 25°C). Andra glas visar väsentligt högre värden.

### 5.3

Glaslakningshastigheten ökar snabbt med temperaturen. Värdena på temperaturkoefficienten 25° - 70°C ligger vid ungefär 10 ggr för många franska glas, men värden upp till 100 ggr kan förekomma. 500 ggr för engelska glas 25° - 100°C.

### 5.4

Kanadensiska försök antyder att utlakningshastigheten på längre sikt är mycket gynnsammare än vad laboratorieförsöken visar.



1977-05-02

## REFERENSER

1. GRIMWOOD P D, WEBB GAM  
Assessment of the Radiological Protection Aspects of Disposal of High Level Waste on the Ocean Floor.  
National Radiological Protection Board NRPB-R48 (1976).
2. CLELLAND D W et al  
A Review of European High-Level Waste Solidification Technology.  
International Symposium on the Management of Wastes from the LWR Fuel Cycle, Denver, Colorado, USA, 11- 16 July, 1976.
3. MORRIS J B, CHIDLEY BE  
Preliminary Experience with the New Harwell Inactive Vitrification Pilot Plant.  
Proc Symp Vienna, 22 - 26 March, 1976 (IAEA, NEA) IAEA-SM-207/22.
4. HALL A R et al  
Development and Radiation Stability of Glasses for Highly Radioactive Wastes.  
Proc Symp Vienna, 22 - 26 March, 1976 (IAEA, NEA) IAEA-SM-207/24.
5. MARPLES JAC  
Personal communication
6. CORTEL ADW  
Personal communication
7. LAUDE F, BONNIAUD R, SOMBRET C, RABOT G  
confinement de la radioactivité dans les verres.  
Proc Symp Vienna, 22 - 26 March, 1976 (IAEA, NEA) IAEA-SM-207/36.
8. IMBERT J C, PACAUD F  
Contribution à l'étude de la diffusion en relation avec la lixivation des verres.  
Rapport CEA-R-4550 (1974).
9. CLONINGER M O  
Clarification of Source-Related Assumptions in Leach Incident Modeling, BNWL.  
Memo 2/24/75.
10. EWERT E, LEVI H W  
Evaluation of Products for the Solidification of High-Level Radioactive Waste from Commercial Reprocessing in the Federal Republic of Germany.  
Proc Symp Vienna, 22 - 26 March, 1976 (IAEA, NEA) IAEA-SM-207/18.

1977-05-02

11. WALLACE R M, HULL H L, BRADLEY R F  
Solid forms for Savannah River Plant High-Level Waste.  
Aiken, SC, Du Pont, DP-1325 (1973)
12. BLOMQUIST R  
Orienternade temperaturberäkningar för slutförvaringen i berg av radioaktivt avfall.  
KBS Objekt 19.02, TPM-RV-454.
13. RABOT G, LAUDE F  
Etude des verres contenant des emetteures  $\alpha$ .  
Rapport "DGR" No 97 (Confidential CEA).
14. MERRIFT W F  
The Leaching of Radioactivity from Highly Radioactive Glass Blocks Buried below the Water Table. Fifteen years of results.  
Proc Symp Vienna, 22 - 26 March, 1976 (IAEA, NEA)  
IAEA-SM-207/98.

## 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