

Karboxylatjonbytarmassans egenskaper

Bert Allard, Mårten Dario
Örebro Universitet

Hans Borén
Linköpings Universitet

Börje Torstenfelt
Swedpower

Ignasi Puigdomenech, Claes Johansson
Svensk Kärnbränslehantering AB

September 2002

Svensk Kärnbränslehantering AB

Swedish Nuclear Fuel
and Waste Management Co
Box 5864
SE-102 40 Stockholm Sweden
Tel 08-459 84 00
+46 8 459 84 00
Fax 08-661 57 19
+46 8 661 57 19



Karboxylatjonbytarmassans egenskaper

Bert Allard, Mårten Dario
Örebro Universitet

Hans Borén
Linköpings Universitet

Börje Torstenfelt
Swedpower

Ignasi Puigdomenech, Claes Johansson
Svensk Kärnbränslehantering AB

September 2002

Sammanfattning

För kondensatreningen i kärnkraftverk används vanligen stark katjonbytarmassa av polystyren med sulfonsyra som funktionell grupp tillsammans med en stark anjonbytarmassa av polystyren med kvartenär amin som funktionell grupp. I kondensatreningen i Forsmark 1 och Forsmark 2 används istället en pulverformig jonbytarmassa (LSR-massa, "Low Sulphur Resin") bestående av en svag katjonbytarmassa av polyakrylat med karboxylsyra som funktionell grupp, tillsammans med den starka anjonmassan. Både stark och svag jonbytarmassa är tvärbunden med divinylbensen. För den starka men inte den svaga typen av jonbytarmassa finns tillstånd från Statens kärnkraftsinspektion att slutlagra den använda jonbytarmassan i SFR 1. Som en del i underlaget som myndigheten behöver för att fatta beslut om också LSR-massa är möjlig att slutlagra i SFR 1, har känd information om massan sammanställts och tolkats i föreliggande rapport.

En samlad bedömning av kemisk sammansättning, stabilitet och degradering av LSR-massa visar att den är mycket stabil. De restprodukter som kan tänkas bildas påverkar inte signifikant sorptionen av radionuklider. LSR-massan har liknande basstruktur som stark katjonmassa och stabiliteten bör vara likartad. Det finns inget som tyder på att någon av jonbytarmassatyperna skulle sönderdelas till ämnen som kan föranleda risk för ökad urlakning av radionuklider från SFR 1.

Slutbedömningen är att LSR-massa kan användas i kärnkraftverken och slutlagras i SFR 1 utan andra restriktioner än de som allmänt gäller för stark katjonbytarmassa.

Innehållsförteckning

Sammanfattning	3
Innehållsförteckning	5
1 Bakgrund	7
1.1 Slutförvaring av jonbytarmassan	7
1.1.1 F17 avfallskollin	7
1.2 ”Status” för hanteringen av LSR-massa	8
2 Beskrivning av jonbytarmassan	9
2.1 Anjonbytaren	9
2.2 Katjonbytaren	10
2.3 Jonbytarmassans stabilitet	10
2.3.1 Allmänt om anjonbytarmassans stabilitet	11
2.3.2 Allmänt om stabilitet för katjonbytarmassa med polystyren som bas	12
2.3.3 Stabilitet hos katjonbytarmassa med akrylsyra som bas (LSR-massa)	12
3 Nedbrytning av LSR-massan i SFR 1	17
3.1 Mikrobiell nedbrytning av LSR-massa	17
3.2 Kemisk och radiolytisk nedbrytning av LSR-massa	18
4 LSR-massans inverkan på radionuklidsorption	19
4.1 Modell för organiska liganders effekt på metallsorption	19
4.1.1 Sorption med fasta fasens yta	19
4.1.2 Liganden: syra-bas jämvikter och komplexbildning	21
4.1.3 Inverkan av organiska ligander på Kd	22
4.2 Kemiska effekten av olika nedbrytningsprodukter	23
4.3 Hypotetisk beräkning av doskonsekvenser från BMA vid nedbrytning av LSR jonbytarmassa i SFR	26
4.4 Sorptionsförsök med europium i cementsystem	26
4.4.1 Kemiska miljön för studien	27
4.4.2 Lakning av jonbytarmassan	27
4.4.3 Beskrivning av sorptionsförsöken	27
4.4.4 Resultat från sorptionsförsöken	28
5 Slutsatser	31
5.1 Termolys vid 150°C i cirka tre timmar i samband med bitumensolidifieringen	31
5.2 Nedbrytning av LSR-massa i SFR 1	31
5.3 Inverkan av LSR-massa på radionuklidsorption	31
5.4 Konklusion	32
Referenser	33

1 Bakgrund

Under mitten och senare delen av 1980-talet noterades vid FKA¹ F1 och F2 att reaktorvattenkvaliteten gradvis försämrades och gångtiderna mellan backspolningarna i kondensatreningsanläggningen (KRA) riskerade att bli allt kortare. Problemet med reaktorvattnet var att allt högre sulfathalter mättes i vattnet vilket inte är acceptabelt eftersom sulfat är känt för att öka risken för interkristallin spänningskorrosion. Orsaken till de förhöjda sulfathalterna identifierades till en ökad degradering av den katjonmassa av sulfonsyratyp som användes i KRA. Den ökade degraderingen av jonbytarmassan berodde i sin tur sannolikt på att bl a väteperoxidhalten i KRA hade ökat efter ombyggnader i turbinsystemen.

För att minimera risken för interkristallin sprickbildning i primärsystemet orsakat av höga sulfathalter i reaktorvattnet beslöts att byta ut katjonbytarmassan av sulfonsyratyp till en annan typ av katjonmassa baserad på polyakrylat med karboxylsyra som funktionell grupp (LSR-massa (Low Sulphur Resin)). Genom bytet av katjonmassan minskade sulfathalten i reaktorvatten och gångtiderna i kondensatreningsanläggningen ökade. Gångtiderna i KRA har ökat så markant att det har resulterat i en volymbesparing med en faktor fyra för genererat avfall. Användningen av aktuell jonbytarmassa har pågått sedan cirka 1990.

1.1 Slutförvaring av jonbytarmassan

På grund av de intensiva ansträngningarna att finna en lösning på sulfatproblemet, och bedömningen att jonbytarmassans funktion inte i grunden hade förändrats gjordes ingen ny typbeskrivning baserat på att den nya typen av katjonbytarmassa hade börjat användas i KRA på F1 och F2.

I dagsläget finns cirka 70 ton deponerat i BMA² av den aktuella jonbytarmassan som F17 kollin.

1.1.1 F17 avfallskollin

Denna avfallsform består av en kubisk plåtkokill tillverkad i kolstål av tjocklek 5 och 6 mm på sidorna respektive botten. Totalvolymen är 1,7 m³. Kokillen är fylld upp till 95 % med en blandning av bitumen och avfall: pulverformig jonbytarmassa (med ev fiber massa) och indunstarkoncentrat.

Avfallet torkas först vid cirka 150°C och blandas sedan vid en temperatur mellan 150 och 120°C med bitumen innan blandningen fylls i kollit.

¹ Forsmarks Kraftgrupp AB

² Bergssal för medelaktivt avfall

1.2 "Status" för hanteringen av LSR-massa

SKI har vid möte med FKA och SKB diskuterat vad som bör ingå i en undersökning för att få en uttömmande redovisning av om LSR-massan är acceptabel för slutförvaring i SFR 1. Bl a är följande punkter viktiga att beakta:

- a) Materialet karakteriseras kemiskt och fysikaliskt, varvid även förekomsten av föroreningar och biprodukter beaktas.
- b) Förändringar vid användning och behandling av materialet fastställs så att det material som slutligen deponeras är karakteriserat på samma sätt som ovan.
- c) Tänkbara förändringar av materialet i form av nedbrytningsprocesser diskuteras utifrån den förväntade miljön i slutförvaret. Tänkbara nedbrytningsprodukter identifieras. Möjligheterna till bildning av de mest ogynnsamma nedbrytningsprodukterna diskuteras också.
- d) Den kemiska effekten (i detta fall inverkan på sorption av radionuklider) av olika nedbrytningsprodukter uppskattas/beräknas utifrån teoretiska överväganden. (Den teoretiska bedömningen kan visa att experiment inte behövs.)
- e) Experiment utförs som så långt det är möjligt efterliknar användning – behandling – nedbrytning i slutförvaret. Produkterna identifieras för att verifiera ovanstående.
- f) Experiment utförs för att visa effekten av komplexbildning, dels med simulerade möjliga nedbrytningsprodukter dels med verkliga nedbrytningsprodukter.

Av dessa punkter är kemiska effekter från nedbrytningsprodukter (punkt *d* i listan ovanför) troligtvis den viktigaste. Nedan ges en sammanfattning av vad som idag är känt om LSR-massa och hur den kan tänkas förändras i SFR 1, och om den ger ett signifikant bidrag till utsläppet av radionuklider från SFR 1.

2 Beskrivning av jonbytarmassan

Redan under 50-talet utvecklades den nuvarande typen av starka jonbytarmassor, och det bedrevs intensiva studier om bland annat stabiliteten. De kunskaper och erfarenheter som kom fram redan då gör att det finns en mycket begränsat antal nyare studier på ren jonbytarmassa.

Acrisorb LSR 33 är en jonbytarmassa avsedd för demineralisering och filtrering i konventionella kraftverk och kärnkraftverk. Massan består av tre olika komponenter, en svag katjonbytare, en stark anjonbytare och en fibermassa. Förhållandet mellan katjonbytare och anjonbytare är 1,4. Andelen fibermassa uppges vara 3 %. Enligt tillverkarens varuinformationsblad har produkten ett pH-värde mellan 6 och 8, en fukthalt på 54–60 %, en fiskliknande lukt och försumbar löslighet i vatten. Massan kan förvaras vid 0–50°C och användas vid temperaturer upp till +85°C.

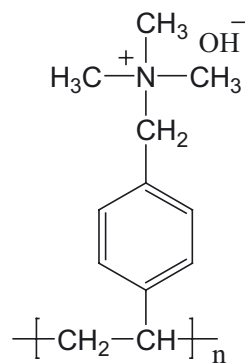
Gemensamt för de jonbytare som ingår i Acrisorb LSR 33 är att de är nätverkspolymerer med höga molekylmassor. De har därmed ytterst begränsad löslighet i vatten, vilket också är en förutsättning för deras funktion.

Generellt gäller att moderna syntetiska polymerer innehåller mycket små mängder föroreningar. Det beror på de krav som ställs på utgångsmaterialet, monomeren, till en polymer. En polymerisationsreaktion kan betraktas som en flerstegssyntes, där många tusen reaktioner ska följa på varandra utan uppehåll. Varje steg i syntesen kräver därmed ett mycket högt utbyte. Detta ställer extremt höga krav på monomerens renhet. Föroreningar tenderar att avbryta kedjereaktionen, varvid produkten blir misslyckad. De föroreningar som man oftast kan finna i polymerer består därför av oreagerad monomer eller oligomerer. För att minimera dessa föroreningar tillsätter man ibland efter polymerisationsreaktionen ytterligare tvärbindande ämne.

Moderna polymerer uppvisar ofta hög kemisk stabilitet. De tål starka syror och baser och kan även motstå såväl oxidativa som reductiva miljöer. Stabilitet gentemot syror och baser är i hög grad utmärkande för jonbytare eftersom de ofta utnyttjas i lösningar med mycket olika pH-värden.

2.1 Anjonbytaren

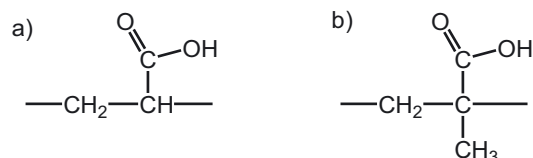
Anjonbytaren har formeln $C_{12}H_{18}NOH$ och är ett kvarternärt ammoniumsalt, baserat på polymeren polystyren, där den aktiva gruppen bundits till bensenringen. Det kemiska namnet är polyvinylbensyltrimetylammmoniumhydroxid. Polymerens strukturformel visas i figur 2-1. Jonbytaren har en kapacitet på minst 3,9 mekv/g torr vikt. Enligt strukturen i figur 2-1 blir den teoretiska kapaciteten 5,2 mekv/g. Utan beräkning reduktion för tvärbindare blir överskottet cirka 32 %.



Figur 2-1. Kemisk struktur för anjonbytaren.

2.2 Katjonbytare

Den kemiska strukturen för den svaga katjonbytare som ingår i Acrisorb LSR 33 är $C_3H_4O_2$ och har namnet Meta-akrylpolymer enligt produktdatabladet. Om man avser polymeren av metakrylsyra så är formeln $C_4H_6O_2$ medan polymeren av akrylsyra ger formeln $C_3H_4O_2$ (se figur 2-2). Namnet tyder på att polymeren av metakrylsyra avses.



Figur 2-2. Enhet av a) polyakrylsyra och b) polymetakrylsyra.

Den fortsatta diskussionen baseras på att jonbytare är polymeren av metakrylsyra. För utredningens ändamål, dvs fastställa möjliga effekter av nedbrytningsprodukterna, är det oväsentligt om Acrisorb innehåller en polymer av akrylsyra eller av metakrylsyra.

Metakrylsyra har den teoretiska kapaciteten 11,6 mekv/g torrsvikt. Detta ger ett överskott på 29 % mot angivna 9 mekv/g. Detta kan jämföras med överskottet för anjonbytare på 32 %. På motsvarande sätt skulle polymeren av akrylsyra ge ett överskott på 54 %. Polymeren uppges vidare vara tvärbunden med 10 % divinylbensen.

Jonbytare kan framställas från flera olika utgångsämnen. Antingen polymeriseras metakrylsyra eller ett derivat av syran. Lämpliga derivat är estrar av metakrylsyra eller motsvarande nitril, metakrylonitril. Om ett derivat använts kan syran erhållas genom hydrolys i närvaro av stark syra eller bas.

2.3 Jonbytarmassans stabilitet

Moderna syntetiska polymerer har ofta hög kemisk stabilitet. För att få en signifikant kemisk nedbrytning krävs en starkt oxiderande miljö; i kärnkraftverk genom direkt joniserande strålning eller från radiolysprodukter, framför allt från väteperoxid /Kühne och Martinola, 1977; Fisher och Otten, 1986; Stahlbush *et al*, 1988; Stahlbush och Strom, 1990/.

Det finns en begränsad mängd data om degradering av jonbytarmassa i litteraturen, och vid de förhållanden som gäller i SFR saknas data i stort sett helt. Detta är förväntat eftersom jonbytarmassan är så stabil att den kemiska och radiolytiska miljön i SFR 1 har ingen eller mycket liten påverkan på massan. De referenser som finns om jonbytarmassans stabilitet gäller framför allt den starka jonbytarmassan medan publicerat material om LSR-massatypen är sparsam.

Avsnitt 2.3, 2.3.1 och 2.3.2 innehåller en sammanfattning av information från litteraturen och resultat som erhöles vid en omfattande studie utförd vid dåvarande ABB Atom av sönderdelningen av stark katjon- respektive anjonbytarmassa baserad på en basstruktur av polystyren tvärbundet med divinylbensen. Dessa resultat är enbart att betrakta som en kvalitativ diskussion eftersom de exakta resultaten från undersökningen är konfidentiella och tillhör nuvarande Westinghouse Atom.

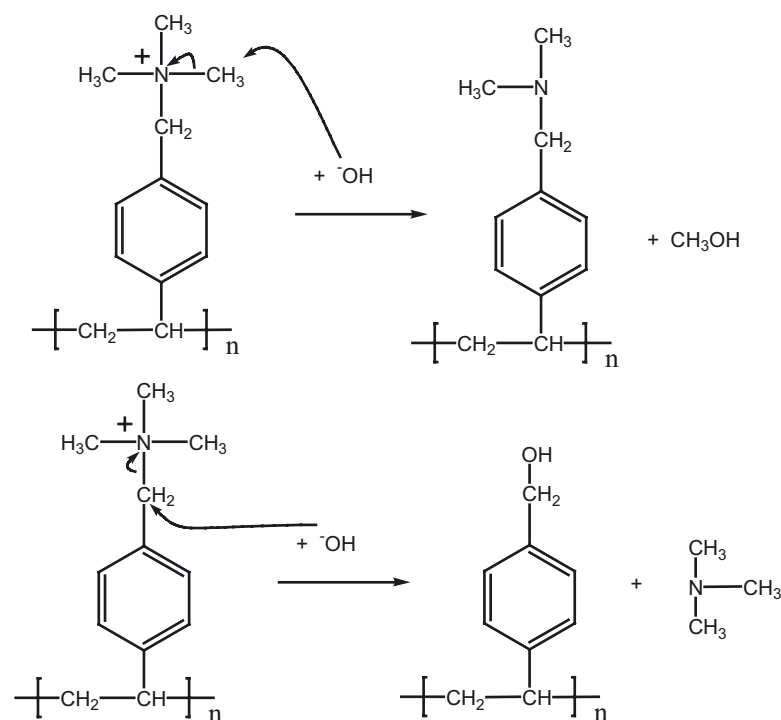
Gemensamt för färsk katjonmassa och anjonmassa oberoende av förbehandling är att det alltid finns en liten del lättflyktiga ämnen som frigörs från massan redan vid låga temperaturer. Vid laboratorieundersökningarna observerades att ämnena frigjordes från massan vid rumstemperatur i samband med att vakuum etablerades i apparaturen. Tolkningen av detta är att det alltid förekommer rester i massan från ursprungsmaterialet i samband med polymerisationen.

Diskussionerna senare i avsnitt 2.3.1 till kapitel 3 påpekar att jonbytare är stabilare mot termisk nedbrytning när de är belagda med andra joner än H^+ och OH^- . Erfarenheten i Forsmark visar att jonbytermassan är helt belagt med anjoner som klorid, sulfat, nitrat, respektive metallkationer innan den tas ur bruk. Massan blandas också med industarkoncentrat innan torkningen och solidifiering, och därför kan man anse att jonbytermassan är i stort sett fri från vätejoner och hydroxidjoner innan den värms upp till $150^\circ C$.

2.3.1 Allmänt om anjonbytermassans stabilitet

Anjonbytermassa med polystyrenbas, tvärbunden med divinylbensen och med kvartenär amin som funktionell grupp sönderdelas lätt i sin hydroxidform.

Av varuinformationen framgår att Acrisorb LSR 33 luktar fisk. Den förening som är mest karakteristisk för fisklukter är trimetylamin. Detta beror säkert till stor del på att det finns kvarvarande amin som rest från tillverkningen, men redan vid drift vid cirka $80^\circ C$ sker en märkbar degradering, vilket bl a har föranlett att Oskarhamn 1 sänkt temperaturen på driften av KRA. Det är väl känt att man kan känna lukten av trimetylamin då en stark anjonbytare av ovan given struktur behandlas med basisk vattenlösning. I figur 2-3 ges två plausibla substitutionsreaktioner som kan ske då polymeren behandlas med bas.



Figur 2-3. Tänkbara reaktioner mellan anjonbytermassan och bas.

Reaktionerna enligt figur 2-3 kan förmodligen ske både då jonbytaren används och under efterbehandling, torkning, vid högre temperatur. Trimetylamen har en låg lukttröskel och kan därför påvisas vid låg koncentration. Övrig nedbrytning av polymeren sker förmodligen långsamt och ospecifikt.

Termiskt nedbrytning startar vid temperaturer under 100°C, med en kraftig degradering av amingruppen med start runt 140°C. Däremot blir anjonbytaren avsevärt mycket stabilare om den är belagd t ex med klorid, nitrat eller sulfat. Är anjonbytaren belagd med klorid börjar en signifikant sönderdelning av amingruppen först över cirka 190°C, för nitrat först runt 220°C med en närmast total nedbrytning av den funktionella gruppen runt 250°C, och för sulfat sker en viss nedbrytning från cirka 170°C medan en mer signifikant nedbrytning sker först över 250°C.

När anjonmassan sönderdelas frigörs trimetylamen och metanol. I bitumenmiljön sitter aminer och metalljoner kvar på katjonbytermassan och först i SFR 1, när eventuellt cementporvattnet tränger in, kan metallerna sannolikt bytas ut mot kalcium och om pH blir högt försvinner aminer som gas. Dock är interaktionen mellan jonbytare och aminer (liksom med ammonium) svag, och aminen konkurrerar bara med vätejoner, och möjligen med alkalimetaller.

Slutsats: Anjonbytermassan bryts delvis ner vid temperaturer över 100°C varvid trimetylamen och metanol bildas.

2.3.2 Allmänt om stabilitet för katjonbytermassa med polystyren som bas

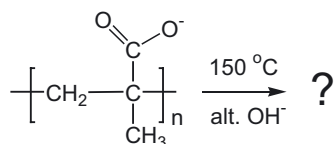
Katjonbytermassan av polystyren med sulfonsyra som funktionell grupp är betydligt stabilare än anjonbytermassan, men på samma sätt som för anjonbytermassa sker vid upptag av joner en stabilisering av katjonbytermassa mot termisk degradering. I dess väteform sker en mer signifikant nedbrytning av sulfonsyrgruppen först vid temperaturer närmare 200°C. Beläggs massan med en tvåvärd katjon, t ex kalcium eller barium, sker en avsevärd stabilisering av den funktionella gruppen och någon egentlig degradering av massan sker inte förrän polymerstrukturen börjar degradera vid temperaturer över 300°C.

Slutsats: Katjonbytermassan med polystyren som bas kan anses vara stabil upp till 150°C som används vid värmebehandlingen hos FKA.

2.3.3 Stabilitet hos katjonbytermassa med akrylsyra som bas (LSR-massa)

LSR-massans grundstruktur är tvärbunden med cirka 10 % divinylbensen (DVB) jämfört med stark katjonmassa där cirka 8 % DVB är vanligt. Detta bör innebära att basstrukturen för LSR-massan bör ha likartad stabilitet som stark katjonmassa.

Eftersom Acrisorb LSR 33 enligt specifikationer kan användas vid temperaturer upp till 85°C bör jonbytaren inte ha påverkats nämnvärt av att användas vid 65°C under 70 dagar i kondensatreningsanläggning. Under torkning höjs temperaturen till 150°C, vilket kan påverka massan i högre utsträckning. Kontakt med asfalt (vid temperaturer mellan 120 och 150°C) bör inte påverka massan i annan utsträckning än den förhöjda temperaturen.



Figur 2-4. Reaktion med polymetakrylat vid förhöjd temperatur eller högt pH.

En avgörande fråga är vad som sker med polymetakrylat då temperaturen höjts till 150°C under några timmar, eller i ett cementförvar under lång tid vid högt pH (enligt figur 2-4).

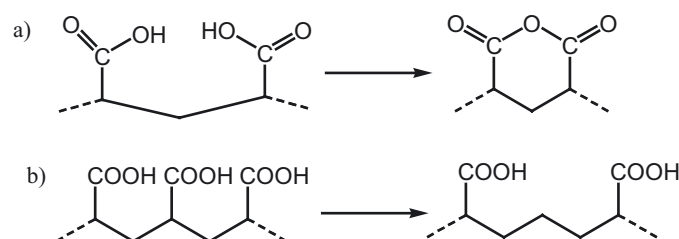
Det finns bara en begränsad mängd data publicerad om degradering av jonbytarmassa. Litteraturstudierna avseende nedbrytning av polyakrylater redovisas här och gäller i en del fall polyakrylsyra och i andra fall polymetakrylsyra.

Termisk nedbrytning

Det kan antas att LSR-massan stabiliseras på liknande sätt som stark katjonmassa mot termisk nedbrytning vid upptag av metallkatjoner. Detta på grund av att de funktionella grupperna har en uppbyggnad där karboxylsyran har ett dubbelbundet syre och ett syre som binder mot katjonen på likartat sätt som sulfonsyragrupperna som har två dubbelbundna syren och ett syre som binder mot katjonen. Tvåvärda metalljoner som kalcium eller barium binds på likartat sätt i LSR-massa som i stark katjonbytarmassa, och bör stabilisera massan jämfört med om väte eller envärda katjoner binds.

/Bolyachevskaya *et al*, 1993/ studerade termisk nedbrytning av polyakrylater vid 170–215°C. De fann att vatten avspaltades varvid anhydrider bildades. Reaktionen gynnas av ett lågt pH-värde, dvs. av att karboxylgrupperna var protonerade. De fann även att polymeren undergick viss dekarboxylering, figur 2-5.

Reaktionen i figur 2-5a har begränsad betydelse eftersom bildad anhydrid i basisk lösning kommer att hydrolyseras till dikarboxylsyra. Reaktionen i figur 2-5b däremot medför att antalet potentiellt komplexbildande grupper minskar. Dekarboxyleringsreaktionen gynnas normalt av elektronsugande grupper på kolatomen intill karboxylsyragruppen. Sådana elektronsugande grupper saknas här. Vidare gynnas dekarboxyleringsreaktionen av extrema pH-värden. Framför allt sura, men även basiska miljöer underlättar dekarboxylering.



Figur 2-5. Exempel på termisk a) dehydratisering och b) partiell dekarboxylering av polyakrylat.

/Gurkaynak *et al*, 1996/ studerade dekarboxylering av polyakrylsyra i vattenlösning vid 100–350°C och vid olika pH-värden. De fann att aktiveringsenergin var mycket lägre vid lågt pH än vid högt. /Lepine och Gilbert, 2002/ visade att polyakrylsyra bryts ned vid 180–260°C genom dekarboxylering och via ytterligare en mekanism som ledde till att kortare polymera kedjor bildades. I gasfasen identifierades koldioxid som den huvudsakliga nedbrytningsprodukten och i vätskefasen fann man huvudsakligen karbonat/bikarbonat samt lågmolekylära organiska syror som acetat och i mindre utsträckning formiat. De kunde även identifiera ättiksyra och myrsyra i reaktionsblandningen. Cirka 10 % av karboxylgrupperna eliminerades som koldioxid eller karbonat/bikarbonat under den första timmen då blandningen skulle anta temperaturen 180°C. Ytterligare cirka 50 % eliminerades under 5 h vid 260°C.

Termisk stabilitet hos kalcium och magnesiumsalter av polyakrylsyra har studerats av /McNeill *et al*, 1990/. De fann att de huvudsakliga lågmolekylära produkterna var koldioxid och aceton samt olika föreningar med karbonylgrupper.

Ovannämnda resultat bekräftar att jonbytmassan stabiliseras vid beläggning med metallkationer jämfört med i dess protonerade form. Denna stabilisering är intressant, men har egentligen inte stor betydelse för massan som deponeras i SFR, eftersom behandlingen vid FKA aldrig kommer upp i de temperaturer där enligt litteraturen en termisk nedbrytning skulle kunna ske.

Preliminär analys av produkter vid termisk nedbrytning av LSR-massan har utförts vid Linköpings universitet /Ekelin, 2002/. Massan värmdes i en rörugn. Temperaturen stegrades 10°C/min från rumstemp till 200°C och bibehölls där i en timme. Flyktiga produkter adsorberades på kolfilter och analyserades med GC-MS (gaskromatografi med masspektrometrisk detektor) medan mindre flyktiga produkter lakades med lösningsmedel, derivatiserades och analyserades med GC-MS. Viktförlusten vid behandlingen varierade mellan 50 och 60 %, vilket stämmer bra med tillverkarens angivna data för fukthalt (54–60 %). Bland nedbrytningsprodukterna kunde alkaner, alkoholer, aldehyder, ketoner och karboxylsyror identifieras, se tabell 2-1. Bland syrorna dominerade ättiksyra och några dikarboxylsyror. Samtliga identifierade syror förelåg i mycket låga halter. Det är inte klarlagt i vilken utsträckning de identifierade föreningarna redan förelåg i den ursprungliga massan.

Effekten av strålning

Då en lösning av polyakrylsyra utsätts för gammastrålning kan två olika mekanismer identifieras. Vid lågt pH ökar tvärbindningsgraden, medan neutral eller alkalisk lösning resulterar i klyvning av den polymera kedjan /Rosiak och Ulanski, 1997/.

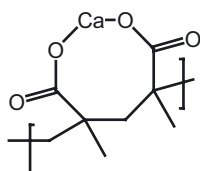
Stabilitet vid högt pH under mycket lång tid vid låga temperaturer

I litteraturen finner man ringa vägledning för denna fråga. Polyakrylater har inte behandlats vid högt pH under lång tid vid temperaturer som är relevanta för ett slutförvar. /Li och Xu, 1997/ analyserade produkterna efter basisk hydrolys av polyakrylater som var förestrade med alkoholer med 16–24 kolatomer. De rapporterar endast att de åstadkommit hydrolys av esterfunktionen. Någon nedbrytning av polymerens grundstruktur påvisades ej. Inga andra rimliga analogier har hittats i litteraturen, troligtvis på grund av att dessa polymerer är så stabila.

Tabell 2-1. Produkter preliminärt identifierade vid termisk nedbrytning av LSR-massan.

Förening	konc (mg/g polymer)	Förening	konc (mg/g polymer)
Bensaldehyd	0,57	Ftalater	18
Bensonitril	0,18	Glutarsyra	0,85
Bärnstenssyra	4,0	Glykolsyra	0,14
N,N-dimetylacetamid	0,090	Hexansyra	0,05
Dimetylsuccinat	0,08	2-metyl-2-butensyra	10
2,6-Ditert. butyl-4-metylfenol	38	Metylbensoat	4,95
Dodekansyra	0,31	Mjölksyra	1,7
Fenylättiksyra metylester	0,17	Styren	0,34
		Ättiksyra	37

Under alkaliska förhållanden är huvudsakligen två reaktioner möjliga. Den ena reaktionen innebär en fortsatt dekarboxylering av massan, en reaktion som troligen tog sin början under behandlingen av massan vid förhöjd temperatur. Den andra reaktionen innebär en klyvning av den polymera kedjan, vilket skulle resultera i monomerer eller oligomerer och kan även resultera i vattenlösliga polykarboxylsyror som är potentiella komplexbildare. Dessa processer skulle resultera i vattenlösliga produkter som möjligen är bionedbrytbara. Om den polymera kedjan inte undergår någon omlagringsreaktion kommer karboxylatgrupperna att befinna sig fyra kol-kol bindningar från varandra. Om intilliggande karboxylatgrupper ska bidra till komplexbildningen innebär detta avstånd att det skulle bildas 8-ringar, något som skulle resultera i svagare komplex, se figur 2-6.



Figur 2-6. Komplex mellan metalljon och polymetakrylsyra.

Slutsatser: LSR katjonbytarmassan kan anses vara stabil i de 150°C som värmebehandlingen går upp till. Vid höga pH och under lång tid förväntas ingen nedbrytning. Möjligen kan en långsam dekarboxylering ske.

3 Nedbrytning av LSR-massan i SFR 1

3.1 Mikrobiell nedbrytning av LSR-massa

Pedersen har gjort en kvalitativ bedömning av inverkan av mikrober på avfallet i SFR 1 /Pedersen, 2001/. Pedersen konstaterar att det finns en risk att bitumen kommer att degraderas mikrobiellt i SFR 1. Degraderingen kommer emellertid att vara mycket långsam, och en förutsättning för mikrobiell tillväxt är att vatten finns närvarande, innehållande syre och med ett transportflöde. Under stagnanta anaeroba förhållanden blir mikrobiltillväxten mycket låg eller obetydlig även i närvaro av vatten. Detta innebär att så länge stålkillerna i BMA är intakta sker ingen mikrobiell nedbrytning av vare sig bitumen eller LSR-massan, och så länge som förvaringsfacken i BMA är hela och förhindrar ett vattenflöde blir nedbrytningen av bitumen obetydlig även om stålkillerna är skadade.

Polymerers låga löslighet i vatten och höga molekylmassor bidrar till deras resistens mot mikrobiell nedbrytning. Nedan ges en kortfattat beskrivning av kvantitativa studier funna i litteraturen.

- /Tschech *et al*, 1992/ visade att polyakrylater inte kan brytas ned av extracellulära enzymer. Det innebär att polymeren, för att kunna brytas ner, först måste ta sig in i cellen, vilket är mycket svårt för makromolekyler.
- /Kawai och Fusako, 1995/ föreslog en mekanism för mikrobiell nedbrytning av polyakrylater. De visade att modellföreningen 1,3,5-pentantrikarboxylsyra (dvs, karboxypimelat i tabell 4-1, en tänkt trimer av polyakrylsyra) bildade 1,3,5-(1- eller 2-penten)trikarboxylsyra och 1,3,5-(2-oxopentan)trikarboxylsyra med en isolerad organism. Kawai och Fusako menade att detta visar att polyakrylater kan degraderas med en mekanism som liknar β -oxidation av fettsyror.
- /Cook *et al*, 1997/ studerade nedbrytning av C-14 märkt tvärbunden polyakrylat-polymer. Den högmolekylära fraktionen (>500 kDa) var resistent mot nedbrytning, medan fraktioner med monomer och lågmolekylär oligomer degraderades.
- /Hayashi, 1998/ isolerade mikroorganismer som kunde bryta ner oligomerer av natriumpolyakrylat. Dessa kunde bryta ner polymerer med molekylmassa mindre än 3 000 Da till lågmolekylära produkter som assimilerades av organismen. På två veckor erhöll man en reduktion av totalt organiskt kol på 69 %, 48 % och 22 % för fraktioner med molekylmassor på 1 000, 2 000 resp 4 000 Da.

Slutsats: Även om det i SFR 1 kommer att råda sådana förhållanden att en viss mikrobiell aktivitet sker, så kommer detta att leda till en möjlig nedbrytning av bitumenmatrisen, medan jonbytarmassa kan antas motstå mikrobiell nedbrytning.

3.2 Kemisk och radiolytisk nedbrytning av LSR-massa

Ingen radiolytisk påverkan förväntas på jonbytarmassan. /Pettersson och Elert, 2001/ har analyserat möjlig degradering av det bitumensolidifierade avfallet i SFR 1. Baserat på den information om det lagrade avfallet som finns i databasen TRIUMF 2000, har den integrerade dosen under 10 000 år beräknats för bitumenavfallet i BMA. Där konstateras att bitumenmatriserna innehållande LSR-massa kan få en integrerad dos på upp till som mest cirka 0,02 MGy. Detta skall jämföras med att påverkan på organiskt material på grund av joniserande strålning är försumbar vid integrerade doser under 0,1 MGy /Eschrich, 1980/. /Van Loon och Hummel, 1999a, 1999b/ och /Hummel och Van Loon, 1999/ har vid undersökningar studerat kemisk och radiolytisk degradering av stark jonbytarmassa. Jonbytarmassan bestrålades med cirka 1,7 MGy och Van Loon och Hummel kunde endast identifiera nedbrytning i samband med bestrålningen, medan den obestrålade massan var stabil.

Kemiskt har konstaterats att jonbytarmassa är mycket stabil (avsnitt 2.3) och för att få en signifikant degradering krävs kraftigt oxiderande ämnen som t ex väteperoxid. Den kemiska miljön i intakta bitumenmatriser kan förväntas vara mild och utan närvaro av starka oxidationsmedel. Bitumen i sig attackerar inte jonbytarmassan och pH är nära neutralt. Successivt som förvaret och stålkokillerna degraderas kan det antas att pH långsamt stiger i bitumenmatrisen, men eftersom jonbytarmassa är stabil också i alkalisk miljö blir påverkan på jonbytarmassan begränsad. Allt eftersom bitumenmatrisen blir urlakad kommer katjonmassan på grund av cementmiljön att beläggas med kalcium. Eftersom jonbytarmassan är kemiskt mycket stabil kan förväntas att den degradering av massan som kan ske, trots stabiliseringen av karboxylatgrupperna genom bindning till kalcium och andra katjoner, huvudsakligen kommer att ske genom dekarboxylering och inte genom klyvning av polymerstrukturen.

Slutsats: Inga processer som kan bryta ner jonbytarmassan under slutförvaringsskedet har identifierats.

4 LSR-massans inverkan på radionuklidsorption

Ingen eller mycket begränsad inverkan på sorptionen av kritiska radionuklider är ett av kriterierna som angivits av SKI för att kunna godkänna användandet av ämnen som slutligen hamnar som radioaktivt avfall. Detta gäller naturligtvis i högsta grad för LSR-massan som efter solidifiering i bitumen är avsedd att slutlagras i BMA i SFR 1.

4.1 Modell för organiska liganders effekt på metallsorption

Även om metallsorption är en komplicerad process, där många olika reaktioner deltar och påverkar varandra, kan en enkel konceptuell modell användas för att få fram hur organiska komplexbildare påverkar metallsorptionen.

4.1.1 Sorption med fasta fasens yta

Metalljoner bildar ytkomplex på mineralytor. Detta beror bl a på att ytorna har negativa elektriska laddningar. Man brukar beskriva metallernas sorption med distributionskoefficienter:

$$K_d = \frac{[\text{metalljon i fasta fasen}]}{[\text{metalljon i lösningen}]}$$

och den brukar mätas som (mg/kg)/(mg/L), dvs med enheten (L/kg = mL/g). Alternativt kan enheten m³/kg användas. K_d kan användas för att t ex räkna ut andelen metalljoner adsorberat på fasta fasen:

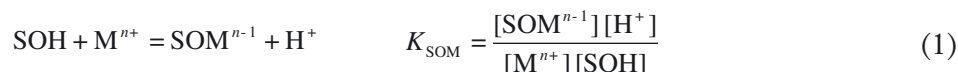
$$f_{ads} = \frac{[\text{metalljon adsorberat}]}{[\text{total metalljonhalt (adsorberat och löst)}]} = \frac{K_d S}{1 + K_d S}$$

där S är mängden av fast fas (kg/L).

Sorptionen berörs mest av följande faktorer:

- pH, som påverkar:
 - elektriska laddningen på ytan,
 - metalljonens hydrolys,
 - syra-bas jämvikter av konkurrerande ligander;
- mängd fast fas per liter lösning,
- sorptionsjämvikt mellan metalljonen och fasta fasen,
- metallkomplexbildning i vattenlösningen.

Sorptionsprocessen är egentligen pH-beroende enligt:



Enheten mol/L kan användas för $[\text{SOM}^{n-1}]$ och $[\text{SOH}]$, men jämviktskonstanten K_{SOM} har ingen enhet. Kvalitativt kan man därför säga att K_d är pH-beroende:

$$K_d = \frac{[\text{SOM}^{n-1}]}{[\text{M}^{n+}]} \cdot \frac{1}{S} = \frac{K_{\text{SOM}}[\text{SOH}]}{[\text{H}^+]S} = \frac{K_{\text{SOM}}[\text{SOH}]}{10^{-\text{pH}}S} \quad (2)$$

Här har antagits att halten av metall är liten och den påverkar inte fasta fasens laddning.

Laddningen på fasta fasens yta är i sin tur också pH beroende:



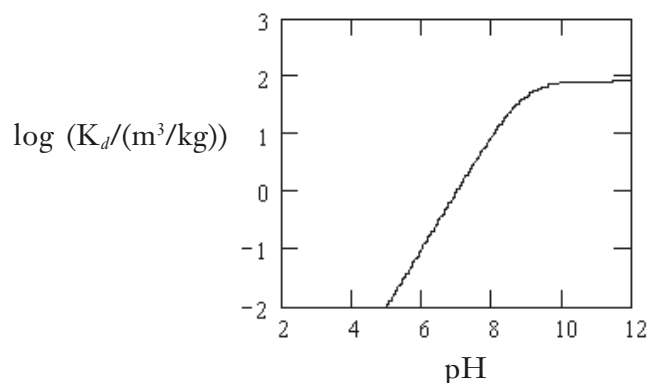
där $K_{\text{aS}n}$ har enheten mol/L. Under ett viss pH-värde ($=\text{pH}_{\text{pzc}}$, "point of zero charge") har ytan en netto positiv elektriskt laddning, och vid $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ är ytan negativt laddad. Det "neutrala" pH-värdet kan variera för olika fasta faser, men ligger ofta mellan 5 och 9.

Om TiO_2 tas som exempel, med värden från /Jakobsson *et al*, 1998/:

- $\text{p}K_{\text{aS1}} = 3,5$ och $\text{p}K_{\text{aS2}} = 8,9$, dvs $\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 6$
- yta $\approx 50 \text{ m}^2/\text{g}$
- 12 sorptionspunkter per nm^2

ekv (2) kan då användas för att beräkna K_d . Med $K_{\text{SOM}} = 10^{-4}$ för ytkomplexeringskonstanten (ekv (1)) får man K_d -värden som visas i figur 4-1.

I beräkningarna som visas i figur 4-1 har K_{SOM} justerats för att få $K_d \approx 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$ (10^5 mL/g) vid $\text{pH} > 8$, som är experimentellt mätt vid labförsök för Co(II) sorption på TiO_2 /Jakobsson *et al*, 1998/.



Figur 4-1. K_d som funktion av pH (enligt ekv (1) och (2) med parametrar givna i texten).

Modellen som beskrevs här ovan är en förenkling. I verkligheten påverkar och påverkas den laddade ytan av jonerna i lösningen och det bildas jonmoln närmast ytan. Dessa jonmoln har ett omfång som beror på lösningens jonstyrka. Detta påverkar K_{SOM} och K_{aS} , och därför också formen på pH-beroendet för K_d . Det är också möjligt att utöka modellen genom att inkludera metallhydrolys, och sorption av metallhydroxidkomplex. Men dessa "finesser" är inte nödvändiga för att utveckla en konceptuell modell av sorptionen.

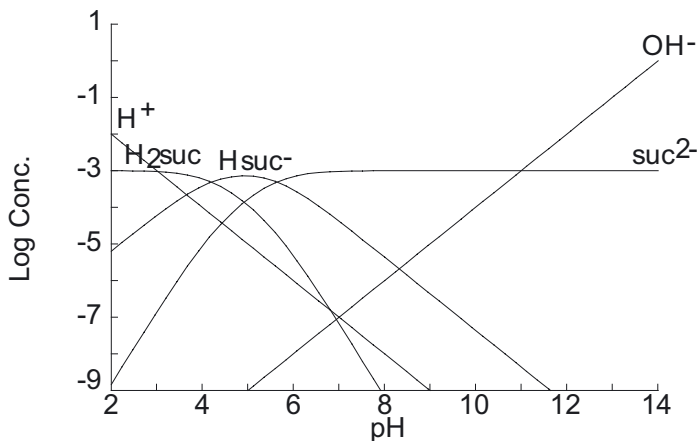
4.1.2 Liganden: syra-bas jämvikter och komplexbildning

För att förstå inverkan av ligander på metallsorptionen, måste man först beakta ligandens syra-bas jämvikter och metall-komplexbildning, t ex:



Som regel är det bara den fria liganden som bildar komplex med metalljonen.

Figur 4-2 visar som ett exempel att den fria liganden succinat (bärnstenssyrans bas) dominerar vid $\text{pH} \geq 6$. Under detta pH-värde blir bildning av metallkomplex försvagat av den konkurrerande jämvikten med H^+ , och därför bildas metallkomplex som regel vid $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}}$.



Figur 4-2. Jämviktsdiagram för succinat (bärnstenssyrans bas).

4.1.3 Inverkan av organiska ligander på K_d

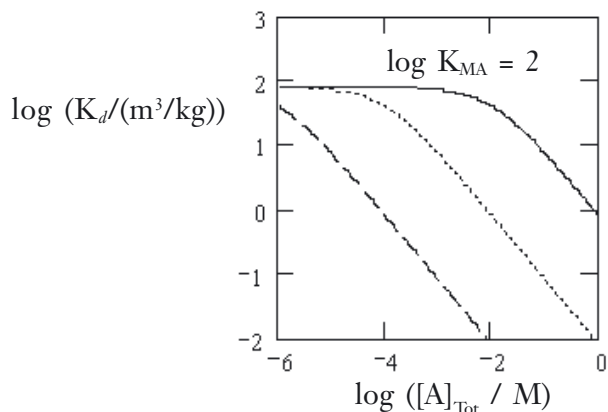
K_d kan räknas ut enligt följande uttryck (jämför med ekv (2)):

$$K_d = \frac{[\text{SOM}^{n-1}]}{[\text{M}^{n+}] + [\text{MA}^{n-z}]} \cdot \frac{1}{S} = \frac{K_{\text{SOM}}[\text{SOH}]}{[\text{H}^+](1 + K_{\text{MA}}[\text{A}^{z-}])} \cdot \frac{1}{S} \quad (3)$$

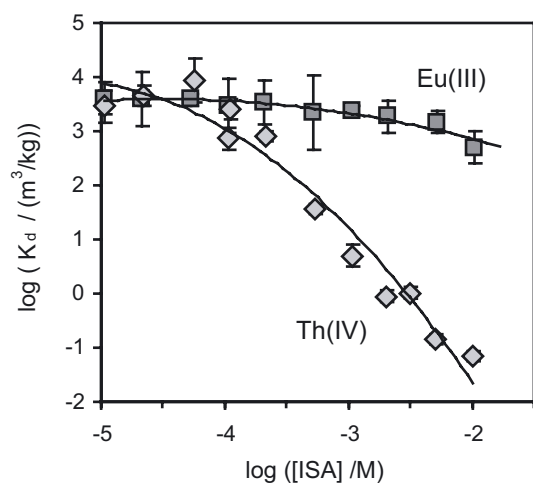
där S är mängden fast fas (kg/L). K_d är nu inte bara pH-beroende, utan påverkas också av K_{MA} och halten av organisk komplexbildare, $[\text{A}]_{\text{Tot}}$.

Man är i detta fall intresserad av ligandeffekter vid höga pH. I exemplet (figur 4-1) är $K_d = 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$ vid $\text{pH} > 12$. Om pH hålls konstant, har man två variabler kvar i ekv (3), nämligen K_{MA} och $[\text{A}]_{\text{Tot}}$. Detta belyses i figur 4-3 vid $\text{pH} = 12$.

I figur 4-3 kan man se att om den organiska komplexbildaren är tillräcklig stark (eller halten tillräckligt stor), minskar $\log K_d$ linjärt med logaritmen av totala ligandhalten. Vid höga pH är den totala och den fria ligandhalten densamma, eftersom liganden då är helt deprotonerad (figur 4-2). Vid närvaro av konkurrerande katjoner, såsom Ca^{2+} , kan komplexbildning med dessa ge en reducerad fri ligandhalt i systemet.



Figur 4-3. Exempel på K_d -beroende mot komplexbildningskonstanten och ligandhalten vid konstant pH.



Figur 4-4. Exempel på en organisk ligands inverkan på metallsorptionen: isosackarinats (ISA) påverkan på Eu(III) - och Th(IV) -sorption på cement i artificiellt cementporvatten. Experimentella betingelser: $\text{pH} = 13,3$; cement/porvatten = 10^{-2} och 10^{-1} g/L för europium- respektive torium-experimenten; metallhalter = $5 \times 10^{-10} \text{ M}$. Linjerna visar bara trender i data. Anpassat från /Wieland et al, 1998/.

Figur 4-3 belyser en konceptuell modell med generell användbarhet. I reella system kanske andra reaktioner också måste beaktas, t ex:

- Metallhydrolys.
- Andra metall-ligand komplex, som t ex MA_2 .
- Andra sorptionsreaktioner, t ex av metallkomplexen, dvs bildning av $SO-MA_2$.
- Blandkomplex mellan organiska liganden och hydroxidjoner: MA_2OH , $MA(OH)_2$, etc.

Vilka reaktioner som sker i ett system kan bara fastställas genom experimentella försök. Ett exempel på mätta laboratoriedata ges i figur 4-4 /se Wieland *et al*, 1998/ för detaljer). Laboratorieexperiment utförda i Linköpings universitet beskrivs senare i avsnitt 4.4. Andra exempel finns beskrivna i /Nowack, 2002/.

Figur 4-3 och figur 4-4 visar att man kan få en kvalitativ uppskattning av K_d -påverkan för en viss organisk komplexbildare genom att jämföra $\log K_{MA}$ -värden, dvs jämviktskonstanten för metallkomplexet. Tabell 4-1 (sid 25) innehåller komplexbildningskonstanter för ligander som kan vara av intresse.

Slutsats: Konceptuella modeller för ytkomplexering visar att K_d -sänkningen orsakad av komplexbildare är proportionell både mot ligandhalten och mot ligandens komplexbildningskonstant med radionukliden.

4.2 Kemiska effekten av olika nedbrytningsprodukter

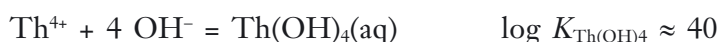
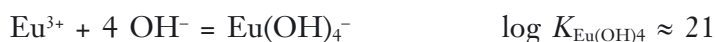
Några av de viktigaste frågorna för den här utredningen är:

- a) Vilka komplexbildare kan fås vid nedbrytningen av LSR-jonbytomassan i SFR? Vilka är deras egenskaper?
- b) Hur kan de inverka på sorptionen i slutförvaret?

Svaret på punkt a) diskuterades i sista avsnittet sid 14 och kapitel 3 och kan sammanfattas så här: mycket liten information finns i litteraturen. Inga indikationer finns på att LSR-jonbytomassa kan brytas ned i SFR, men en mycket långsam nedbrytning kan inte uteslutas. Man kan spekulera att eventuella nedbrytningsprocesser i så fall består av dekarboxyleringsreaktioner.

Punkt b) ovan är enklare att hantera. Metallsorptionen kan bara minska om nedbrytningsprodukterna bildar *lösta* komplex som är starkare än de som bildas när organiska ligander är frånvarande. Svaret ligger i att jämföra de komplex som bildas med och utan organiska ligander.

- i) *komplex som bildas när organiska ligander är frånvarande*: i cementporvattnet (pH = 12,5) är hydroxidhalten 39 mM. Under dessa förhållanden är $Ni(OH)_3^-$, $Eu(OH)_4^-$ och $Th(OH)_4(aq)$ de dominerande komplexen. Komplexbildningskonstanterna är:



(jämviktskonstanter för hydrolys från Baes och Mesmer, 1976).

ii) lösta komplex som bildas med organiska ligander:

Tabell 4-1 presenterar några jämviktskonstanter för komplex som bildas mellan ett flertal organiska ligander med karboxylsyror och några metallkationer som kan användas som modell för di-, tri- och tetravalenta radionuklider.

Tabell 4-1 visar att ligander med längre kolkedjor mellan två karboxylsyror har en minskad kelateffekt: oxalat är starkast bland dikarboxylsyrorerna (se också figur 2-6).

Välkända starka komplexbildare, som citronsyra, NTA och EDTA är också mycket starkare än alla dikarboxylsyror, t ex citrat binder europium 1 000 gånger starkare än oxalat (tabell 4-1).

iii) bildar organiska ligander starkare lösta komplex än hydroxidjoner?

T ex är europium-oxalat komplexet så starkt att dess halt är större än eller jämförbart med hydroxidkomplexet? dvs: $[Eu(ox)^+] \geq [Eu(OH)_4^-]$? Svaret på frågan får man när man kombinerar hydroxidkomplexbildning i punkt i ovan med data i tabell 4-1. Om t ex europium väljs som metall:



vid pH=12,5:

$$\frac{[Eu(ox)^+]}{[Eu(OH)_4^-]} = \frac{K_{ox}}{[OH^-]^4} [ox^{2-}] = 10^{-8,5} [ox^{2-}]$$

$$\frac{[Eu(cit)(aq)]}{[Eu(OH)_4^-]} = \frac{K_{cit}}{[OH^-]^4} [cit^{3-}] = 10^{-5,5} [cit^{3-}]$$

$$\frac{[Eu(EDTA)^-]}{[Eu(OH)_4^-]} = \frac{K_{ox}}{[OH^-]^4} [EDTA^{4-}] = 10^{4,9} [EDTA^{4-}]$$


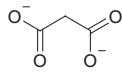
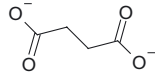
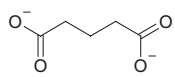
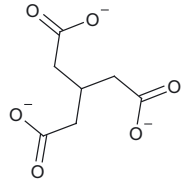
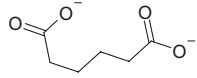
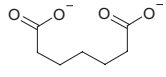
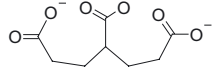
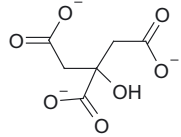
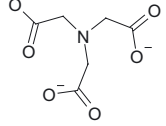
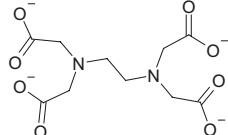
dvs, det krävs bara en halt större än $\approx 10^{-5}$ M EDTA för att europium-EDTA komplexet ska dominera i lösningen och därmed kunna påverka sorptionen. De första citrat och oxalat komplexen kan inte konkurrera med hydroxidkomplex vid pH = 12,5, och det krävs mycket större ligandhalter för att andra eller tredje komplexet ska kunna bildas: $Eu(ox)_2^-$, $Eu(ox)_3^{3-}$, etc (jämviktskonstanter för dessa komplex finns inte listade i tabell 4-1, och de är inte alltid tillgängliga i litteraturen).

Slutsatsen är därför att det krävs starka ligander, som citrat, ISA, NTA eller EDTA för att påverka sorptionen av radionuklider i cement miljö. Ingen sänkning av K_d sker med ligander som oxalat eller glutarat, eftersom dessa inte förmår att rubba hydroxidjonerna från metallernas koordinationsfär vid högt pH.

Dessa resultat stämmer väl överens med sorptionsexperiment utförda i Linköpings universitet (avsnitt 4.4) som visar ingen effekt på Eu(III)-sorption när oxalat är närvarande, och en ökande effekt för andra ligander i takt med att styrkan på europiumligandkomplexet ökar. Komplexbildningskonstanterna i tabell 4-1 visar att oxalat är en starkare komplexbildare än alla andra tänkbara nedbrytningsprodukter (formiat, glutarat, etc). Med stöd av konceptuella modeller för sorption (avsnitt 4.1) och för lösningskemi (punkt iii ovan) kan man dra slutsatsen att det inte finns någon anledning att förvänta sig några effekter av nedbrytningsprodukter på radionuklidsorptionen i SFR.

Slutsats: Lösningkemiska jämvikter fastlägger att en K_f -sänkning i cementmiljö (pH \approx 12,5) bara kan ske med ligander som bildar starkare komplex än hydroxidjoner.

Tabell 4-1. Jämviktskonstanter från "Critical Stability Constants" (Martell et al, 1997).

ligand		pK _a ^b	Ca(II)	log K _{MA} ^a Ni(II)	Eu(III)	Th(IV)
formiat	HCOO ⁻	3,75	1,4	1,3	2,1	4,3
acetat	CH ₃ -COO ⁻	4,76	1,2	1,37	2,8	5,1
oxalat		4,27	3,2	5,16	6,52	10,6
malonat		5,70	2,4	4,10	5,6	10,1
succinat		5,64	2,0	2,34	4,8 ^c	8,9
glutarat		5,42	2,0	2,5	4,6 ^c	9,2
3-(Carboxy-methyl) pentandikarboxylat		5,77	–	3,8	–	–
adipat		5,42	2,2	2,5	4,5 ^c	–
pimelat		5,43	–	2,1	–	–
karboxypimelat		–	3,0	3,3 ^d	–	–
citrat		6,40	4,9	6,9	9,5	14,3
NTA		10,5	7,9	12,8	13,3	15,1
EDTA		10,95	12,4	20,2	19,9	26,8

^a för reaktionen $M^{n+} + A^z = MA^{n-z}$

^b för reaktionen $A^z + H^+ = HA^{z-1}$

^c värde för Sm(III)

^d värde för Mn(II)

^e preliminär data från ett litteratur genomgång vid NEA

4.3 Hypotetisk beräkning av doskonsekvenser från BMA vid nedbrytning av LSR jonbytarmassa i SFR

LSR-massan är stabil i SFR miljön, men en viss nedbrytning under långt tid kan inte uteslutas helt. Därför kan ett konservativt antagande vara att t ex 0,1 % bryts ner under vattnets omsättningstid i BMA, vilket är något mindre än 1 000 år. De mest troliga nedbrytningsprodukterna är formiat och karbonat, men en del andra lågmolekylära karboxylater skulle kunna bildas, som t ex glutarat. För BMA, som har en total vattenvolym på cirka 4 270 m³, skulle då behövas cirka 1 000 ton LSR-massa, dvs cirka 1 800 ton Acrisorb massa för uppnå en TOC halt av 0,01 M. Som jämförelse kan man nämna att för närvarande har cirka 70 ton LSR-jonbytarmassa deponerats i BMA och den framtida prognosen är deponering av storleksordningen 7,5 ton/år. Med denna deponeringstakt skulle det ta mer än 200 år innan den totala mängden deponerad massa uppgår till 1 800 ton.

Ett av de analyserade scenarierna i projekt SAFE visar på konsekvenserna av att sänka K_d -värdet för sorption i samtliga närzonsbarriärer i BMA med en faktor 10 för di- och trivalenta element och med en faktor 100 för tetra- och pentavalenta element /Lindgren *et al*, 2001/. Detta fall simulerar en möjlig inverkan av höga halter ($\approx 0,01$ M) starka komplexbildare av typen ISA och EDTA. Den maximala årliga dosen som räknats fram för de första 2 000 åren då utsläpp sker till en kustrecipient är 2×10^{-10} Sv/år för detta fall såväl som för fallet utan reduktion av K_d , beroende på att dosen i båda fallen domineras av organiskt ¹⁴C. Men med den ansatta rimliga biosfärsutvecklingen ger scenariot med reducerade K_d -värden högre maximal årlig dos efter längre tider, 2×10^{-6} Sv/år, jämfört med fallet utan reducerade K_d -värden, 5×10^{-7} Sv/år. Effekten av reduktionen i K_d är alltså en ökning i maximal årlig dos med en faktor 4 för detta hypotetiska beräkningsfall.

Den antagna reduktionen i K_d -värden i SAFE-projektet motsvarar experimentella resultat som erhållits för koncentrationer av ISA respektive EDTA av storleksordningen 0,01 M. Ligander som EDTA är flera tiopotenser starkare än alla tänkbara nedbrytningsprodukter från LSR-jonbytarmassa (tabell 4-1), och för att uppnå samma effekt med de sistnämnda skulle det behövas så stora halter att det är fysiskt omöjligt att uppnå.

Slutsatser: Även om en långsam nedbrytning av LSR-massan inte kan uteslutas, visar prognostiserade mängder att stora halter av nedbrytningsprodukter från LSR-massa inte kan uppkomma i BMA. En sänkning av K_d -värdet i en säkerhetsanalys blir inte aktuellt, eftersom eventuella nedbrytningsprodukter inte är starka komplexbildare.

4.4 Sorptionsförsök med europium i cementsystem

SKB har stött forskning om effekten som olika komplexbildare har på Eu(III)-sorption i cementsystem och på TiO₂. Forskningen bedrivs av Mårten Dario, Linköpings universitet, under handledning av professor Bert Allard, Örebro universitet /Allard och Dario, 2002/.

Målet med försöken har varit att beskriva en testprocedur som kan användas för att med ett enkelt mätprogram kvantifiera effekten av ett organiskt ämne (väldefinierat eller med okänd sammansättning) på radionuklidsorptionen i cementmiljö. Arbetet är inte klart, och resultat har ej publicerats än, men några av resultaten är av intresse för den här utredningen och därför återges forskningsprogrammet här.

Europium har valts som typ-element för trevärdade lantanider och aktinider. Europium har också den fördelen att sorptionen är mycket stark i normala vattensystem, vilket gör att det är lätt att påvisa eventuella effekter av komplexbildare i vattnet. Experiment har utförts både med ett modellsystem (titandioxid) och med verkliga cementsystem.

Liganderna som man har valt att studera är:

- ämnen som är intressanta för slutförvarets säkerhet, som t ex isosackarinsyra (ISA) och organiska produkter som fås vid lakning av jonbytarmassor, m m,
- ligander vanligt förekommande i naturliga vatten, t ex citronsyra, oxalat, fulvat,
- starka ligander som NTA och EDTA som kan jämföras med ovannämnda ligander för att öka förståelsen av sorptionsprocesser.

4.4.1 Kemiska miljön för studien

Studien görs i ett simulerat cementsystem vid ett pH på cirka 12,5. Bedömningen är att detta bäst efterliknar den miljö som förväntas råda då LSR-massan blir tillgänglig för att påverka sorption och transport av radionuklider från förvaret.

Först efter en längre tids degradering av slutförvaret kan det antas att bitumenkokillerna är så degraderade att jonbytarmassan frigörs från bitumenmatrisen. Redan långt tidigare kan antas att en stor del av avfallsmatrisens aktivitetsinnehåll har lakats ut, medan jonbytarmassan sannolikt frigörs i samma takt som bitumenmatrisen löses upp. Då jonbytarmassan blir tillgänglig för degradering har pH i cementförvaret sjunkit från initialt över 13 på grund av närvaron av natriumhydroxid, till $\leq 12,5$ i samband med frigörandet av kalciumhydroxid.

4.4.2 Lakning av jonbytarmassan

Lakvatten från ”nedbrytning” av Acrisorb jonbytarmassa togs fram genom att sätta Acrisorb jonbytare i kontakt med 20 gånger sin vikt i vatten justerat till $\text{pH} = 12,5$ vid 60°C under cirka 55 dygn. Lakningen utfördes med och utan närvaro av 10 mM Ca(II) . Lakvattnet visade efter proceduren en TOC halt (”total organic carbon”) mellan 2 och 3 mM. Kalcium påverkade inte lakningen under dessa premisser.

Degraderingsförsöket av jonbytarmassan gjordes vid ett för jonbytare förhållandevis beskedligt pH (12,5), vid en temperatur där framförallt katjonmassan förväntas vara stabil och med lakning under en förhållandevis kort kontakttid (<60 d).

Torkning av Acrisorb jonbytarmassan vid 150°C har inte gjorts i dessa försök. Men eftersom LSR-massan bedöms vara termisk stabil under 180°C (avsnitt 2.3.3) påverkar inte detta användbarheten av resultaten från denna studie.

4.4.3 Beskrivning av sorptionsförsöken

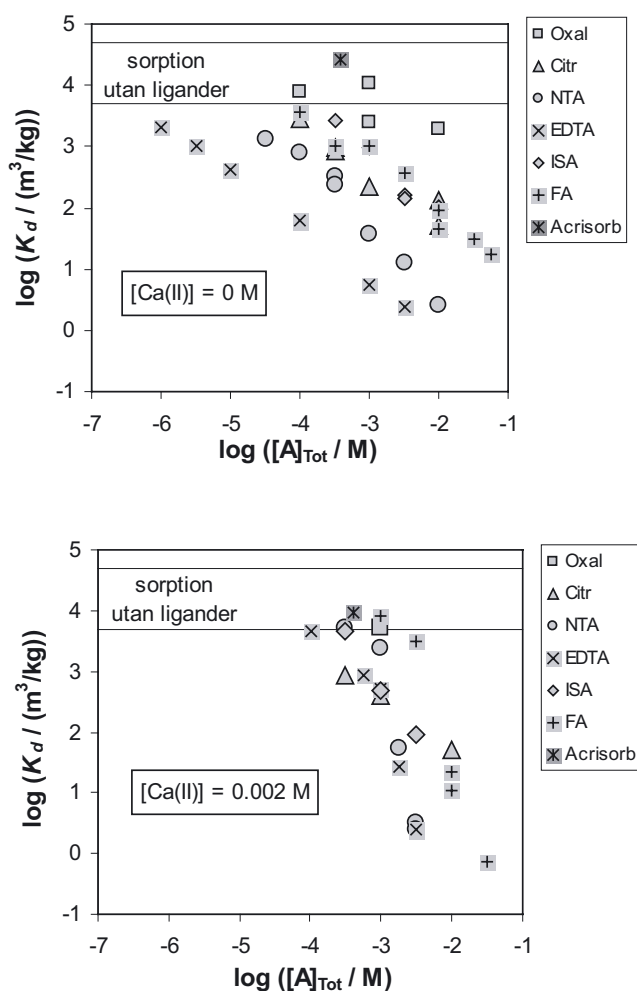
Sorptionen av Eu på en väldefinierad sorbent (titandioxid) har mätts i närvaro av en väldefinierad komplexbildare (eller lakvatten från jonbytarmassan) med varierad halt från låg (ingen effekt) till en halt som ger en stark reduktion av adsorptionen (minst 2 storleksordningar m a p K_d). Sorptionen av komplexbildaren ensam har mätts, liksom förändring av Eu-sorptionen med tiden. Parallella mätningar har gjorts med cement som sorbent. Experimenten gjordes med $[\text{Eu}]_{\text{Tot}} = 10^{-8}$ M, $\text{pH} = 12,5$, jonstyrka = 0,3 M (NaCl).

4.4.4 Resultat från sorptionsförsöken

I figur 4-5 ges en sammanställning av några av sorptionsförsöken utförda vid Linköpings universitet. Tolkning av dessa resultat pågår fortfarande för att få fram reaktionsmekanismer och ytkomplexeringskonstanter.

Resultaten visar att det krävs starka komplexbildare för att påverka sorptionen av Eu(III), och att effekten ökar med komplexbildningskonstanten (jämför med tabell 4-2) enligt: oxalat \ll citrat $<$ NTA $<$ EDTA.

Figur 4-5 visar också att ligandhalten för starka komplexbildare (t ex EDTA, ISA, etc) har en signifikant inverkan på sorptionen av Eu(III) på titandioxid, och att effekten överensstämmer med den konceptuella modellen som illustreras i figur 4-3. Vid närvaro av både kalciumjoner och starka komplexbildare minskar sorptionen signifikant när ligandhalten är $\geq [Ca(II)]$, se nedre delen av figur 4-5. Detta innebär att ingen påverkan på sorptionen i cementmiljö är att förvänta, även för starka komplexbildare, om halten av liganderna är $\leq 10^{-4}$ M.



Figur 4-5. Sorption av Eu(III) på titandioxid i basisk miljö. Experimentella betingelser: $[Eu]_{Tot} = 10^{-8}$ M, $pH = 12,5$, jonstyrka = 0,3 M (NaCl), 1 g/L TiO_2 , och 1 dags sorptionsförsök. Experiment utförda utan och med lösningar innehållande 2 mM Ca (övre respektive nedre diagram). För jonbyttarmassans lakvatten har TOC halten används som ligand halt.

Försöken visar också att sorptionen av Eu(III) inte påverkas av närvaron av laklösningen från "degraderingen" av jonbytarmassan, men jonbytarmassan är så stabil att det är möjligt att lakvattnet från "nedbrytningsprocessen" bara innehöll ursprungsprodukterna från tillverkningen, snarare än degraderingsprodukter från massan.

Slutsatser: Sorptionsexperiment bekräftar att "svagare" ligander, som oxalat, inte förmår sänka K_d -värdet för Eu(III) i cement miljö. Det krävs ligander som bildar mycket starkare komplex (NTA, EDTA, etc) för att ha en effekt på sorptionen. Den observerade effekten är proportionell mot ligandhalten och komplexbildningskonstanten och stämmer överens med konceptuella modeller för ytkomplexering.

5 Slutsatser

5.1 Termolys vid 150°C i cirka tre timmar i samband med bitumensolidifieringen

Jonbytarmassas polymerstruktur är termiskt mycket stabil och pyrolyseras först vid temperaturer närmare 300°C. Termisk nedbrytning av jonbytarmassa vid lägre temperaturer (< 200°C) sker framför allt genom avspjälkning av den funktionella gruppen på anjonmassan, medan katjonmassa med karboxylsyra som funktionell grupp är stabil under 200°C. Sammantaget gör detta att LSR-massan inte nämnvärt påverkas av termolysprocessen i avfallsanläggningen på Forsmark 3, som når upp till 150°C. Den påverkan av massan som sker vid termolysprocessen gäller anjonmassan oberoende om katjondelen består av stark katjonmassa av sulfonsyratyp eller av svag katjonmassa av karboxylsyratyp.

5.2 Nedbrytning av LSR-massa i SFR 1

Inga processer som signifikant kan bryta ner LSR-massa under slutförvaringsskedet har identifierats. Varken kemiskt, radiolytiskt eller genom mikrobiell påverkan förväntas en märkbar nedbrytning av massan.

De få undersökningar som gjorts på polymererna av styren respektive akrylater har visat att de är mycket stabila mot såväl kemisk som termisk nedbrytning. Då skall noteras att dessa studier har gjorts på den "vanliga" polymeren, medan det kan antas att jonbytarmassan som har en rymdstruktur genom tvärbindingen med divinylbensen är ännu betydligt mer motståndskraftig. Detta gör att om en degradering skulle ske, är stegvis dekarboxylering ännu mer sannolik för jonbytarmassan än den är för icke-tvärbunden polymer.

Eftersom det inte finns starka oxidationsmedel i SFR 1 kan nedbrytning av massan inte ske genom klyvning av polymerstrukturen. Detta betyder att de nedbrytningsprodukter som kan förväntas är från dekarboxyleringsreaktioner, dvs myrsyra och koldioxid/karbonat, medan större mer komplicerade molekyler (glutarat, pimelat, karboxypimelat, etc) är mycket osannolika.

5.3 Inverkan av LSR-massa på radionuklidsorption

Konceptuella modeller för ytkomplexering och för komplexbildning i lösning leder till att K_d för radionuklider i cementmiljö inte sänks vid närvaro av tänkbara nedbrytningsprodukter från svag katjonbytarmassa.

Denna slutsats stöds av resultaten från sorptionsförsök utförda i Linköpings universitet (avsnitt 4.4) som visar att det inte finns någon effekt på Eu(III)-sorption vid närvaro av oxalat, som är en starkare komplexbildare än alla andra tänkbara nedbrytningsprodukter (formiat, glutarat etc, se tabell 4-1).

5.4 Konklusion

En samlad bedömning av kemisk sammansättning, stabilitet och degradering av LSR-massa visar att den är mycket stabil och de restprodukter som kan tänkas bildas påverkar inte sorptionen av radionuklider. Jonbytarmassa är framställd så att upptaget av joner sker på de funktionella grupperna medan basstrukturen är inert, oberoende av om basen utgörs av polystyren eller polyakrylat. En förutsättning för nedbrytning är närvaro av ett starkt oxidationsmedel, men miljön i slutförvaret kommer att vara reducerande och därför kommer inte jonbytarmassan att sönderdelas till ämnen som kan föranleda risk för ökad urlakning av radionuklider från SFR 1.

Slutsatsen är att LSR-massa kan användas i kärnkraftverken och slutlagras i SFR 1.

Referenser

- Allard B, Dario M, 2002.** Effekter av komplexbildare på radionuklidens sorption i cementsystem. PM 2002-01-14, MTM-Centrum, Örebro universitet, Örebro.
- Baes C F, Jr., Mesmer R E, 1976.** The Hydrolysis of Cations. J Wiley & Sons, New York, 489 p.
- Bolyachevskaya K I, Litmanovich A A, Markov S V, Izvolenskii V V, Papisov I M, 1993.** The mechanism of dehydration and decarboxylation of partially neutralized poly(acrylic acid). Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A & Seriya B, 35 (9) A1449–A1453.
- Cook B D, Bloom P R, Halbach T R, 1997.** Fate of a polyacrylate polymer during composting of simulated municipal solid waste. J Environ Qual 26(3), 618–625.
- Ekelin, T, 2002.** Analys av produkter vid termisk nedbrytning av några polymerer. Examensarbete vid Linköpings universitet (manuskript).
- Eschrich H, 1980.** Properties of long-term behaviour of bitumen and radioactive waste-bitumen mixtures. SKBF/KBS TR 80-14, Svensk Kärnbränsleförsörjning AB, Stockholm
- Fisher S, Otten G, 1986.** Extractables in new resins: A further look at what they are and what becomes of them. Proc 47th Int Water Conf, IWC-86-20, pp 169–176.
- Gurkaynak A, Tubert F, Yang J, Matyas J, Spencer J L, Gryte C C, 1996.** High-temperature degradation of polyacrylic acid in aqueous solution. J Polymer Science Part A – Polymer Chemistry 34(3) 349–355.
- Hayashi T, 1998.** Microbial degradation of poly(sodium acrylate). Recent Res Dev Microbiol, 2(2), 335–349.
- Hummel W, Van Loon L R, 1999.** The effect of degradation products of strong acidic cation exchange resins on radionuclide speciation: A case study with Ni²⁺, Nuclear Technology, 128, Dec, pp 372–387.
- Jakobsson A-M, Albinsson Y, Rundberg R S, 1998.** Studies of surface complexation of H⁺, NpO₂⁺, Co²⁺, Th⁴⁺ onto TiO₂ and H⁺, UO₂²⁺ onto alumina. SKB TR-98-15, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm
- Kawai, Fusako, 1995.** Proposed mechanism for microbial degradation of polyacrylate, in: Degradable polymers, recycling, and plastics waste management. Plast Eng (N Y), 243–246.
- Kühne G, Martinola F, 1977.** Ionenaustauscher – ihre Beständigkeit gegen chemische und physikalische Einwirkungen. VGB Kraftwerkstechnik, 57. Jahrgang, Heft 3, März, Seiten 173–184.
- Lepine L, Gilbert R, 2002.** Thermal degradation of polyacrylic acid in dilute aqueous solution. Can Polymer Degradation and Stability 75(2): pp 337–345.

- Li J, Xu H, 1997.** Determination of branched carbon number distribution of polyacrylate by liquid chromatography, *Analytica Chemica Acta* 357: pp 219–224.
- Lindgren M, Pettersson M, Karlsson S, Moreno L, 2001.** Project SAFE, Radionuclide release and dose from the SFR repository. SKB R-01-18, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm
- Martell A E, Smith R M, Motekaitis R J, 1997.** Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database. Version 4.0. National Institute of Standards and Technology (NIST); Texas A & M University. <http://www.nist.gov/srd/nist46.htm>
- McNeill I C, Sadeghi S M T, 1990.** Thermal stability and degradation mechanisms of poly(acrylic acid) and its salts: part 3 – Magnesium and calcium salts. *Polym Degrad Stab*, 30(3), 267–282.
- Nowack B, 2002.** Environmental Chemistry of Aminopolycarboxylate Chelating Agents. *Env Sci Technol*, 36, 4009–4016.
- Pettersson M, Elert M, 2001.** Characterisation of bitumenised waste in SFR 1. SKB R-01-26, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm
- Pedersen K, 2001.** Microbial features, events and processes in the Swedish final repository for low- and intermediate-level radioactive waste. SKB R-01-05, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm
- Rosiak J, Ulanski P, 1997.** Hydroxyl-radical-induced reactions of poly(acrylic acid); a pulse radiolysis, EPR and product study. Part II. Oxygenated aqueous solutions. *Polimery (Warsaw)* 42(4): pp 219–228.
- Stahlbush J R, Strom R M, Henry, J B, Skelly N E, 1988.** Identification, prediction and consequence of the decomposition products from cation exchange resins. In M Streat (Ed.) *Ion Exchange for industry*, SCI/Ellis Horwood Limited, Chichester.
- Stahlbush J R, Strom R M, 1990.** A decomposition mechanism for cation exchange resins. *Reactive Polymers*, 13, pp 233–240.
- Tschech A, Zeyer J, Kastien H, Sutter H P, 1992.** Microbial-degradation of synthetic-polymers – A literature review. *Material und Organismen*, 27:(3), pp 203–233.
- Van Loon L R, Hummel W, 1999a.** Radiolytic and chemical degradation of strong acidic ion-exchange resins: Study of the ligands formed. *Nuclear Technology*, 128, Dec, pp 359–371.
- Van Loon L R, Hummel W, 1999b.** The degradation of strong basic anion exchange resins and mixed-bed ion-exchange resins: Effect of degradation products on radionuclide speciation. *Nuclear Technology*, 128, Dec, pp 388–401.
- Wieland E, Tits J, Spieler P, Dobler J P, 1998.** Interaction of Eu(III) and Th(IV) with sulphate-resisting Portland cement. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI. Mat Res Soc Symp Proc*, Vol 506 (eds McKinley I G och McCombie C), sid 573–578.