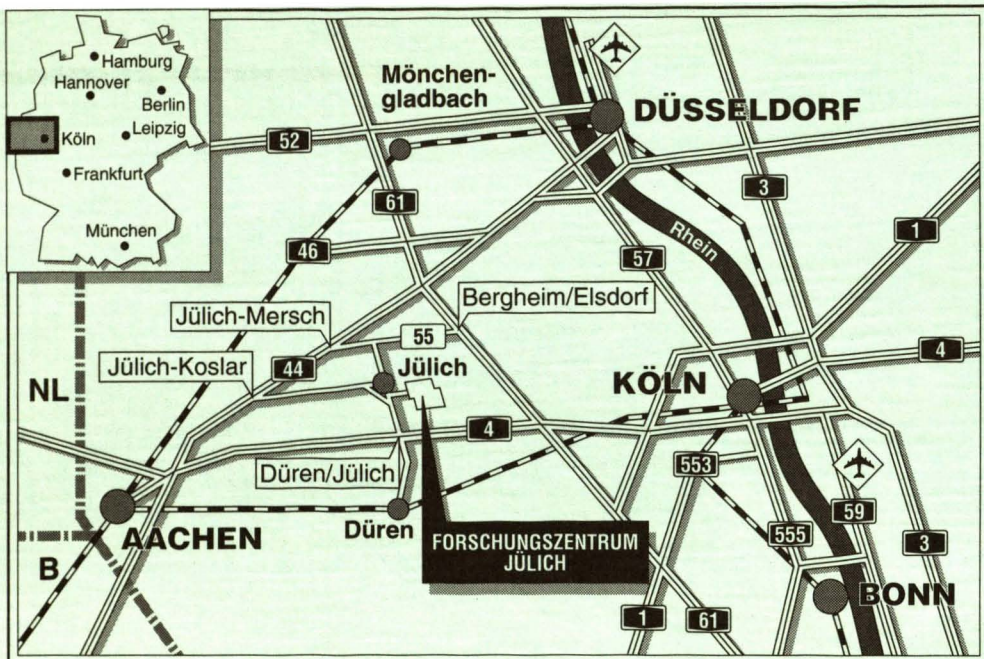


Institut für Chemische Technologie

**Die Vielfalt von chemischen und
physikalisch-chemischen Reaktions-
abläufen beim störfallbedingten
Laugeneinbruch in eine Endlager-
stätte am Beispiel endgelagerter
Jod-Filter**

W. Ullrich

H.-J. Riedel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2665

ISSN 0366-0885

Institut für Chemische Technologie Jüli-2665

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 024 61 / 61 - 61 02 · Telefax: 024 61 / 61 - 61 03 · Telex: 8 33 556-70 kfa d

Die Vielfalt von chemischen und physikalisch-chemischen Reaktionsabläufen beim störfallbedingten Laugeneinbruch in eine Endlagerstätte am Beispiel endgelagerter Jod-Filter

W. Ullrich

H.-J. Riedel

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Versuche zum Reaktionsverhalten von Silberjodid und/oder Silberjodat in Gegenwart von Eisen (Endlagerbehältermaterial) und anderer Reaktanten, wie sie im nahen Umfeld eines Endlagers bei einem durch Wassereinbruch erzeugten Störfall vorliegen, durchgeführt.

Bei den Reaktionsabläufen zeigten sich für Salzlösungen aus einem Salzbergwerk und einem Eisenerzbergwerk, trotz gewisser Differenzen in ihrer chemischen Zusammensetzung, keine markanten Unterschiede.

Prinzipiell laufen die Reaktionen nach den in der Chemie wohlbekannten Gleichungen ab.

Die Ausbildung elektrochemischer Spannungsreihen in den als Elektrolyt wirkenden Salzlaugen, hat einen erheblichen Einfluß auf die Reaktionsabläufe. So wird das Reaktionsgeschehen bei Anwesenheit von Eisen durch starke elektromotorische Kräfte und Redoxpotentiale geprägt, was zur Ag-Abscheidung, I_2 -Freisetzung und H_2 -Bildung führt. Konsequenterweise sollte daher die Verwendung von Eisenbehältern für eine Endlagerung der Jodfilter vermieden werden.

Betrachtet man lange Reaktionszeiträume, so ist das Endergebnis immer die Freisetzung von Jod und Wasserstoff. Hierbei spielt es keine Rolle, ob das Jod als Silberjodid oder Silberjodat vorliegt, ob es auf einer Matrix, wie amorpher Kieselsäure (AC 6120), gebunden ist oder nicht. Auch eine Einbettung dieses Materials in Zement oder Wasserglas zur Endlagerung, ändert die Reaktionsabläufe nicht, sie verzögert lediglich die Reaktionsdauer. Diese Verzögerung ist, bezogen auf die Halbwertszeit von ^{129}I mit $1,57 \times 10^7$ Jahren, nicht von Bedeutung.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	
EINLEITUNG	1
I) CHEMISCHE EFFEKTE IM NAHBEREICH ENDGELAGERTER JODHALTIGER ABFÄLLE IN EINEM SALZBERGWERK	2
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	2
1.) Mikro-Versuche	2
2.) Makro-Versuche	3
a) Versuche mit großer Eisen-Oberfläche	3
b) Versuche mit kleiner Eisen-Oberfläche	7
ELEKTROCHEMISCHE POTENTIALE	10
VERSUCHE MIT JOD-SORPTIONSMATERIAL AC 6120	12
VERSUCHE MIT IN ZEMENT EINGEBETTETEM I ₂ -SORPTIONS- MATERIAL AC 6120	18
II) CHEMISCHE EFFEKTE IM NAHBEREICH ENDGELAGERTER JODHALTIGER ABFÄLLE IM ERZBERGWERK "KONRAD"	28
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	29
VERHALTEN DES "KONRAD"-ERZES	40
VERSUCHE MIT DEM JOD-SORPTIONSMATERIAL AC 6120	42
IN PORTLANDZEMENT UND IN WASSERGLAS VERFESTIGTES AC 6120	45
1a) Wasserglas-Proben mit 20 %-Härter	51
Wasserglas-Proben in Salzlaugen aus Salzstöcken	51
2) Verhalten der Zement-Proben	52
LITERATURVERZEICHNIS	53

EINLEITUNG

Das bei der Wiederaufarbeitung von Reaktor-Kernbrennstoffen im Abgas anfallende radioaktive Jod (^{129}I , ^{131}I), kann mit dem Jod-Absorbermaterial AC-6120 (2) wirkungsvoll abgetrennt werden. AC-6120 besteht vorwiegend aus hochgeglühter amorpher Kieselsäure, die mit Silbernitrat imprägniert ist (7 bzw. 12 Gew.% Ag). Das auf dem Trägermaterial befindliche Silbernitrat reagiert mit dem Jod im Auflöserabgas in einer Gas-Feststoffreaktion zu Silberjodid und Silberjodat.

Das so auf einer stabilen Matrix eingebundene radioaktive Jod, von dem das ^{129}I eine Halbwertszeit von $1,57 \times 10^7$ Jahren besitzt, soll in zementierter Form in 400-l-Fässern in einem Endlager (Salz- oder Eisenerz-Bergwerk) eingelagert werden.

Im nahen Umfeld des endgelagerten Gebindes befinden sich bei einem störfallbedingten Wassereinbruch und erfolgter Zerstörung des Containments (400-l-Eisenfaß oder Edelstahlbehälter) die folgenden chemischen Reaktionspartner: Eisen, Silberjodid/jodat und Reste Silbernitrat auf dem Trägermaterial, Zement oder Wasserglas und die in seiner Zusammensetzung endlagerbedingte Salzlauge. Das sich auf dem Trägermaterial befindliche Silberjodid/jodat ist an den Innenflächen des Containments in direktem Kontakt mit diesem, ansonsten, dem Faßradius entsprechend, in zunehmender Entfernung.

Ziel der Arbeit war es, chemische und physikalisch-chemische Reaktionsabläufe zwischen diesen chemischen Komponenten zu untersuchen, wie sie im nahen Umfeld der Endlagerstätte für Jodfilter bei einem Wassereinbruch stattfinden.

I.) CHEMISCHE EFFEKTE IM NAHBEREICH ENDGELAGERTER JODHALTIGER ABFÄLLE IN EINEM SALZBERGWERK

Zur Untersuchung von chemischen Effekten im Nahbereich endgelagerter Abfälle in einem Salzbergwerk wurden zwei verschiedene Salzlösungen wie folgt angesetzt (1):

Lösung 1:	MgCl ₂ x 6H ₂ O	:	721,82 g/l
(Q-Lauge)	MgSO ₄ x 7H ₂ O	:	36,34 g/l
	NaCl	:	18,31 g/l
	KCl	:	59,77 g/l
Lösung 2:	MgCl ₂ x 6H ₂ O	:	937,08 g/l
	CaCl ₂ x 2H ₂ O	:	39,68 g/l
	MgSO ₄ x 7H ₂ O	:	0,13 g/l
	NaCl	:	4,13 g/l
	KCl	:	1,42 g/l

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

1.) Mikro-Versuche

In einer ersten Versuchsreihe wurden den Lösungen AgI und AgIO₃ in den Mengen zugegeben, die entsprechend dem Löslichkeitsprodukt in H₂O bzw. Q-Lauge in Lösung gehen sollen. Bei dieser Versuchsreihe wurde den Proben Fe-Pulver und/oder Fe₂O₃ zugegeben.

In allen Proben, denen Fe-Pulver zugegeben wurde, bildet sich nach ca. zwei Stunden eine bräunliche Trübung, die sich zu Flocken zusammenzog und ausfiel (Fe(OH)₃).

In den Proben mit AgI und Fe-Pulver war nach zwei Tagen freies Jod nachweisbar (Stärketest), das nach ca. fünf weiteren Tagen nicht mehr nachweisbar war. Es bildete sich Eisenjodid, das in grünen Kristallen am Flaschenboden haftete.

Eine Ausnahme war Probe Q2a (Lösung 2, AgI/AgIO_3 , Fe). Hier bildete sich direkt Eisenjodid, ohne das freies Jod nachweisbar war, da dessen Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze mit Stärke lag.

In den mit Fe-Pulver versetzten Proben war ebenfalls nach ca. sieben Tagen eine Gasbildung (H_2) zu beobachten.

Die Proben, in die kein Fe-Pulver gegeben wurde, zeigten keine Veränderungen. Lediglich das AgIO_3 ging in Lösung.

2.) Makro-Versuche

Aufgrund der Erkenntnis aus dieser ersten Versuchsreihe und der Tatsache, daß bei einem Wassereinbruch ins Endlager nicht die in Lösung gehende AgI-AgIO_3 -Mengen in Kontakt kommt und Reaktionen aufgrund elektrochemischer Spannungsreihen vermutet wurden, wurde eine 2. Versuchsreihe mit den zwei verschiedenen Salzlösungen in verschließbaren 20 ml Glasfläschchen angesetzt. Um eindeutige Reaktionsabläufe nachweisen zu können, wurden die Proben wie folgt angesetzt.

a) Versuche mit großer Eisen-Oberfläche

Alle Salzlauge-Proben wurden pro Ansatz mit 1 g AgI und/oder 1 g AgIO_3 angesetzt, zu denen 1 g Fe-Pulver gegeben wurde. Jeweils eine Salzlauge-Probe wurde nur mit Fe-Pulver versetzt. In diesen ging Fe in Form von Fe^{+++} in Lösung.

Die Proben, die nur AgIO_3 enthielten, reagierten unter Bildung von zunächst weißem Fe(OH)_2 -Niederschlag, der dann nach kurzer Zeit zu braunem Fe(OH)_3 oxidiert wurde.

Nach vier Wochen setzte bei diesen Proben, die nur AgIO_3 enthielten, H_2 -Bildung ein, was durch die Reaktion des Eisens mit der Salzlauge ausgelöst wird. Zu diesem Zeitpunkt ist dann auch kein Fe^{+++} mehr in der Lösung nachweisbar, sondern nur noch Fe^{++} .

Alle Proben, denen AgIO_3 beigegeben wurden, reagierten sofort unter starker Wärmeentwicklung. Die Lösung wurde milchig trübe

durch $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Bildung. Nach ca. fünf Minuten setzte eine leichte Braunfärbung ein, und es bildeten sich braun-grüne FeI_2 -Kristalle.

Ebenfalls konnte in den Lösungen freies Jod nachgewiesen werden. Nach 20 Minuten wurde Jodid nachgewiesen. Fe befand sich in Form von Fe^{++} , Fe^{+++} in Lösung. Nach ca. zehn Minuten bildete sich ein schwarzer, flockiger Niederschlag von Ag. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildung setzte nach einer Stunde ein, und die Lösung zeigte leichte Grünfärbung. Ebenfalls wurde I_2 freigesetzt, das sich im Gasraum über der Lösung an den Wandungen und dem mit Stärke getränkten Deckel abschied.

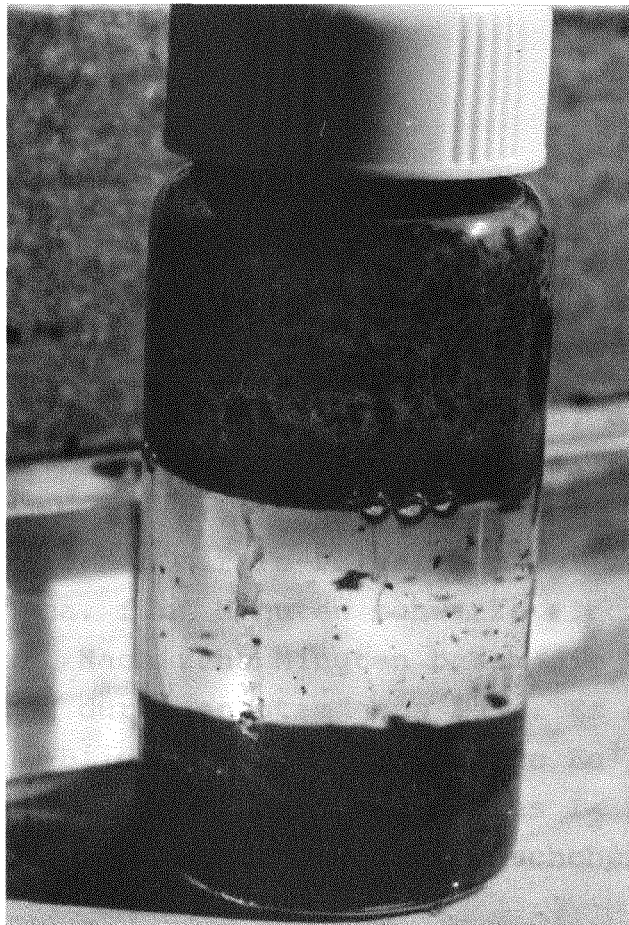


Abb. 1: Jodabscheidung an der Glaswandung



Abb. 2: H_2 -Entwicklung in den Proben. Deutlich sichtbar, der von dem aufsteigenden H_2 mitgerissene Ag- und $Fe(OH)_3$ -Schlamm

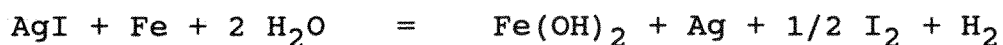
Diese Ergebnisse gelten für alle Salzlösungen, die Eisen sowie Silberjodat allein oder auch im Gemisch mit Silberjodid enthalten.

Bei den Proben, in denen nur Fe-Pulver und AgI zugegeben wurde, zeigten sich nach ca. fünf Minuten schwarze Flocken von zum Metall reduzierten Silber. Nach zehn Minuten bekam die Lösung eine leichte Grünfärbung durch entstandenes FeI_2 . Es setzte nach ca. zwanzig Minuten H_2 -Bildung ein und es konnte Fe^{++} nachgewiesen werden. Nach zwei Tagen war Jodid und freies I_2 nachweisbar, das sich mit der Zeit an den Wandungen der Fläschchen oberhalb der Lösung absetzte.



Abb. 3: Deutlich sieht man den vom H_2 hochgerissenen Ag-Schlamm und das sublimierte Jod an den Glaswandungen

Die Reaktion dürfte nach der Gleichung



ablaufen.

Die Reaktion des Fe mit der Salzlauge dürfte sich verstärkt auf die H_2 -Bildung auswirken.

Durch den entstehenden Wasserstoff ist ein aufoxidieren des entstandenen $Fe(OH)_2$ zu $Fe(OH)_3$ in der reduzierenden Atmosphäre nicht möglich. So ist auch nach zwei Monaten kein Fe^{+++} nachweisbar.

Bei dieser Versuchsreihe zeigte es sich auch, daß das Verhalten von Fe mit AgI und/oder $AgIO_3$ in beiden Salzlösungen identisch ist.

b) Versuche mit kleiner Eisen-Oberfläche

Nach dieser Versuchsreihe wurden Versuche mit einer verkleinerten Fe-Oberfläche gemacht. Die kleinere Oberfläche wurde in Form einer Fe-Schraube sowie einer VA-Schraube simuliert.

In je ein Glasfläschchen wurde ein Gemisch von je 1 g AgI und AgIO_3 mit Salzlauge gegeben. In die Fläschchen kamen dann die Schrauben. Bei der Probe mit der Fe-Schraube bildete sich schon nach ca. fünf Minuten ein milchig-trüber Schleier von Fe(OH)_2 . Es konnte auch I^- festgestellt werden. Nach zwei Stunden wurde Fe^{++} und Fe^{+++} gefunden. Nach einer Woche wurde I_2 frei.

Bei der Probe mit der VA-Schraube setzte die Reaktion erst später ein. Nach 18 Stunden wurde Fe^{++} und I^- nachgewiesen. Ebenfalls nach einer Woche wurde Fe^{+++} gefunden sowie freies I_2 .

In beiden Proben ist nach zwei Monaten kein Fe^{++} mehr nachzuweisen, nur noch Fe(OH)_3 . Im Gegensatz zu den Versuchen mit großer Fe-Oberfläche war keine H_2 -Bildung feststellbar, was möglicherweise daran liegt, daß der Wasserstoff nicht in einer Pulverschicht festgehalten und damit angereichert werden konnte.

Spätere Versuche, auf die noch eingegangen wird (siehe Abb. 16) zeigten auch bei kleiner Fe-Oberfläche H_2 -Bildung, allerdings in wesentlich geringerem Maße.



Abb. 4: Eisenschraube in der Salzlösung in Gegenwart von AgI/AgIO_3 . Aussehen nach zwei Monaten. Deutlich sichtbar die Schicht des $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Abb. 5: Die gleiche Probe wie Bild 4. Deutlich ist die I_2 -getränkte, einseitig mit Al-be-schichtete Dichtkappe des Verschlusses zu sehen.



Abb. 6: VA-Schraube in der Salzlösung in Gegenwart von AgI/AgIO_3 . Aussehen nach zwei Monaten. Deutlich die Schicht des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sichtbar.

Die chemischen Reaktionen zwischen den Reaktionspartnern in den hochkonzentrierten Salzlösungen sind sicherlich sehr komplexer Natur. Anhand der analytisch nachgewiesenen Spezies, könnten, vereinfacht, die folgenden Reaktionen abgelaufen sein.

- 1) $\text{AgIO}_3 + 3 \text{ Fe} + 3 \text{ H}_2\text{O} = 3 \text{ Fe(OH)}_2 + \text{Ag} + 1/2 \text{ I}_2$
- 2) $2 \text{ AgIO}_3 + 7 \text{ Fe} + 6 \text{ H}_2\text{O} = 6 \text{ Fe(OH)}_2 + 2 \text{ Ag} + \text{FeI}_2$
- 3) $\text{AgIO}_3 + 4 \text{ Fe(OH)}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ Fe(OH)}_3 + 1/2 \text{ O}_2 + 1/2 \text{ I}_2 + \text{Ag}$
- 4) $2 \text{ AgI} + \text{Fe} = \text{FeI}_2 + 2 \text{ Ag}$
- 5) $\text{AgI} + \text{Fe} + 2 \text{ H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2 + \text{Ag} + 1/2 \text{ I}_2 + \text{H}_2$

Den Beobachtungen und Analysen zufolge, scheinen in der ersten Zeit die Reaktionen nach den Gleichungen 1) und 2) sowie 4) und 5) parallel abzulaufen, später dann die Reaktion nach 3).

Die grünliche Färbung der Lösung resultiert von gelöstem FeI_2 . Die Gleichung 5) würde die H_2 -Bildung in allen mit AgI versetzten Proben erklären.

ELEKTROCHEMISCHE POTENTIALE

Eine weitere Versuchsreihe diente der Ermittlung entstehender Potentiale, infolge Bildung elektrochemischer Spannungsreihen. Die Potentialmessung wurde in einem offenen Gefäß durchgeführt. Als Elektroden dienten ein Fe-Nagel und ein Platindraht. Der Blindwert zwischen Fe-Nagel und Pt-Draht betrug in der Salzlauge 0,5 V.

Gemessen wurden folgende Mischpotentiale:

AgIO_3	1,13 V	abzüglich Blindw.	0,63 V
AgIO_3	1,00 V	abzüglich Blindw.	0,5 V
AgI	1,00 V	abzüglich Blindw.	0,5 V



Abb. 7: Abscheidung von Ag am Fe-Nagel sowie die Bildung von Fe(OH)_2 . Nach 20 Min. (Schlierenbildung um den Fe-Nagel).

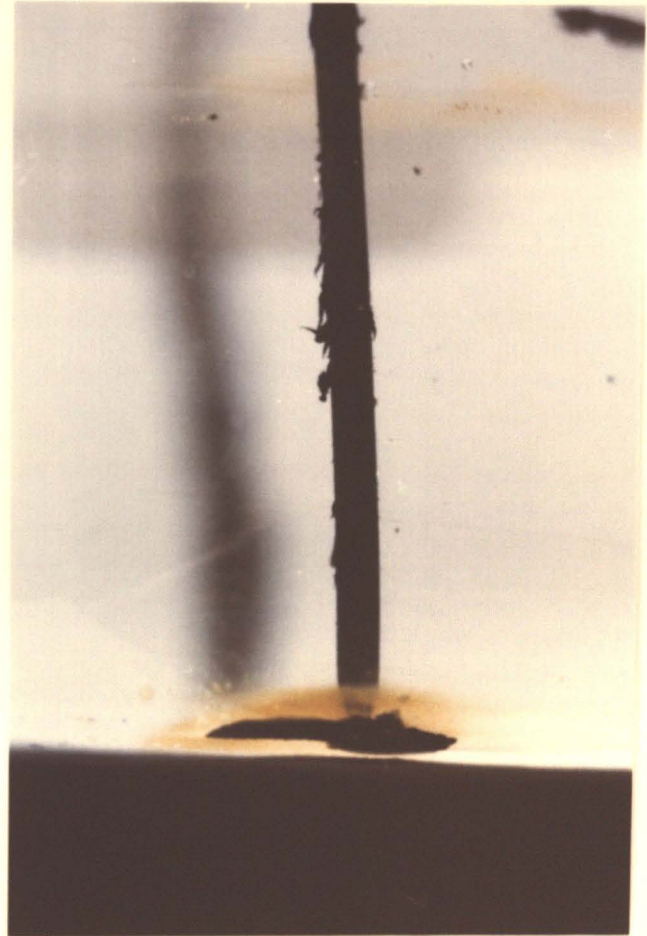


Abb. 8: Abscheidung von Ag am Fe-Nagel sowie unter dem Nagel am Boden des Becherglases. Ebenfalls Bildung von Fe(OH)_3 nach 24 Stunden.

Bei den Messungen tauchte der Pt-Draht in das AgI und/oder AgIO_3 ein. Der Fe-Nagel befand sich ca. 4 cm von dem AgI und/oder AgIO_3 entfernt in der Salzlösung.



Abb. 9: Verfärbung des AgIO_3 im Gemisch mit AgI nach ca. 20 Minuten, in Gegenwart des ca. 4 cm entfernten Fe-Nagels

VERSUCHE MIT DEM JOD-SORPTIONSMATERIAL AC 6120

Um möglichst realistische Versuche durchzuführen, wurde das zum Einsatz kommende Filtermaterial (2) - AgNO_3 impregnierte, amorphe Kieselsäure (AC-6120) - mit Jod beaufschlagt und das Verhalten in der Salzlösung in Gegenwart von Eisen untersucht.

Die Untersuchungen wurden ebenfalls in 20 ml-Glasfläschchen durchgeführt. Dazu wurden 0,5 g mit Jod beaufschlagtes Filtermaterial mit 0,5 g Fe-Pulver in der Salzlösung zusammengebracht.

Es zeigte sich sofort eine schwache $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Bildung über dem mit Jod beladenem Filtermaterial.



Abb. 10: Frisch in die Salzlösung eingesetztes Jod beaufschlagtes Filtermaterial mit Fe-Pulver

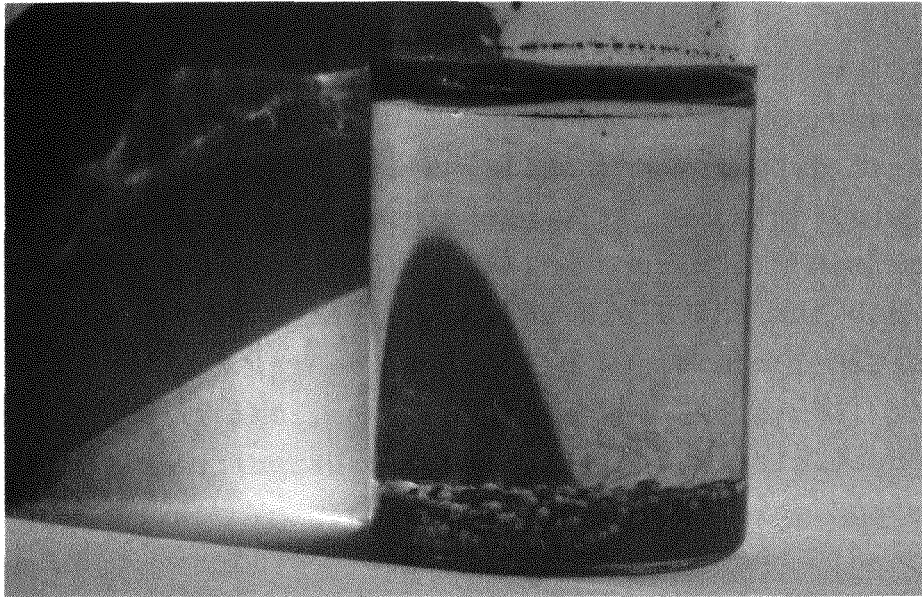


Abb. 11: Fe(OH)_2 -Bildung über dem Filtermaterial

Nach ca. 10 Minuten wurden die gelben Filtermatrixpartikel grünschwarz (Ag-Abscheidung und FeI_2 -Bildung).

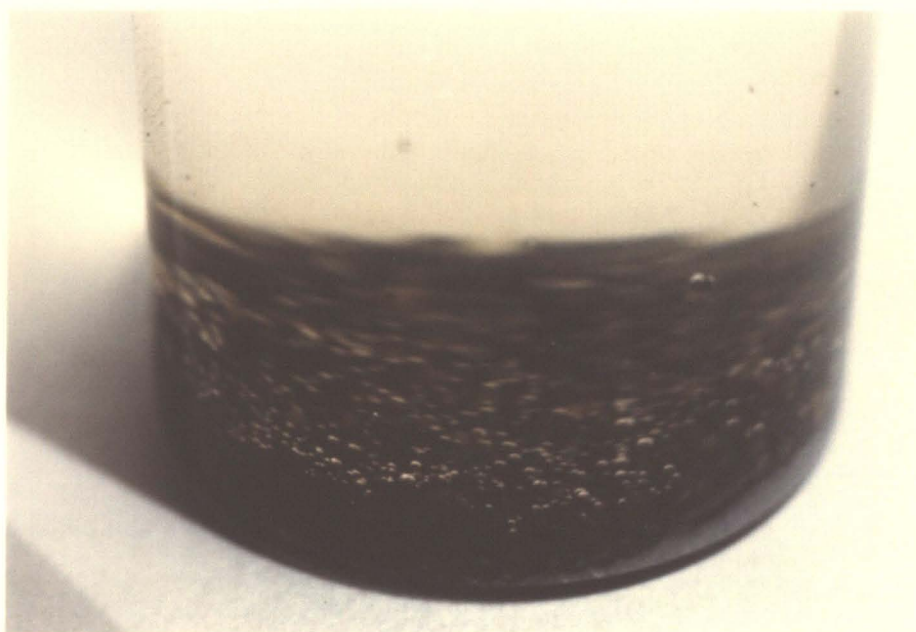


Abb. 12: Verfärbung des Materials

Eine Grünfärbung der Lösung, gelöstes FeI_2 , trat nach ca. 50 Minuten auf. Zu der Zeit war Fe^{++} und I^- nachweisbar. Außerdem war H_2 -Bildung feststellbar. Diese frühe H_2 -Bildung hatte sich immer in Gegenwart von AgI gezeigt (siehe Gleichg. 5)). Da sich beim Beladen der AgNO_3 -Matrix mit Jod auf der Filtermatrix ein Gemisch von AgI und AgIO_3 bildet, war diese Reaktion, basierend auf den Anfangsversuchen, erwartet worden. Durch die Wasserstoff-Bildung wurden einige Filterpartikel, an denen sich H_2 anlagerte, aus dem Fe-Filtermaterialgemisch herausgehoben und in der Salzlösung in Schwebe gehalten. Dieser Vorgang setzte sehr früh ein. Später löste sich der Wasserstoff von dem Filtermaterial und dieses sank auf den Boden zurück.

Nach ca. 18 Stunden war freies Jod nachweisbar.

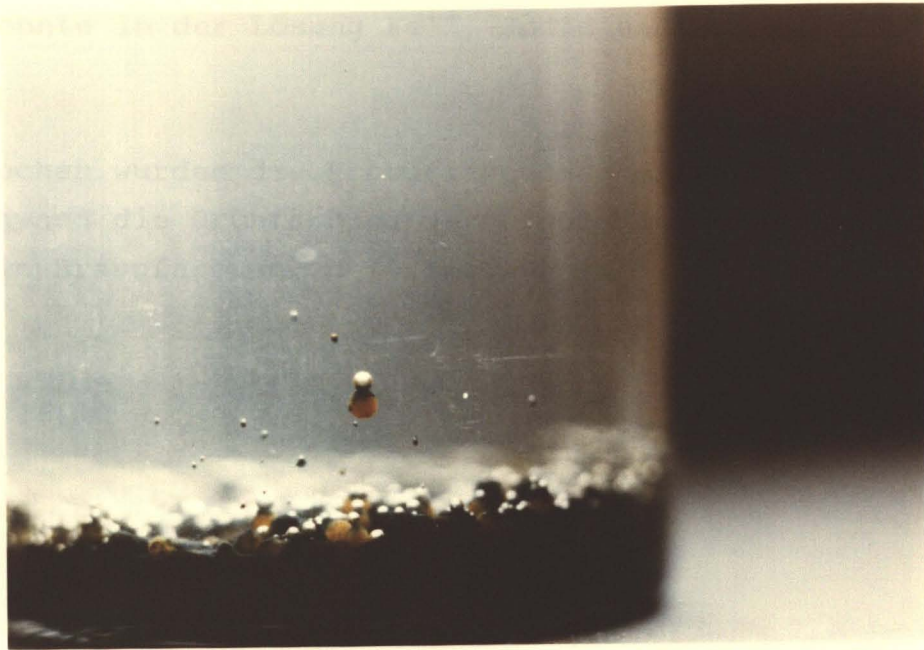


Abb. 13: Beginn der H_2 -Bildung und beginnende Grünverfärbung der Filterpartikel



Abb. 14: Probe nach
18 Stunden
Grünfärbung der
Lösung, Schweben
der Filterpartikel
und Jodsublimation

Ebenfalls konnte in der Lösung Fe^{++} , Jodid und Jodat nachgewiesen werden.

Nach zwei Wochen wurden die Probefläschchen offen stehengelassen. Dabei verschwand die Grünfärbung der Lösung innerhalb 48 Stunden und schlug in Braunfärbung um (Oxidation $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$).



Abb. 15: Aussehen der Proben nach drei verschiedenen Standzeiten.
Links: Nach sechs Wochen Mitte: Nach zwei Wochen
Rechts: Nach 30 Minuten

Die Reaktion könnte wie folgt abgelaufen sein:



In einer Probe, die verschlossen blieb, konnte nach zwei Monaten Fe^{++} , Fe^{+++} , Jodid und Jodat nachgewiesen werden.

Der gleiche Versuch wurde mit einer Fe-Schraube, anstelle von Fe-Pulver, durchgeführt. Dabei liefen die Reaktionen langsamer ab, das Ergebnis war aber das gleiche, wie bei den Versuchen mit Fe-Pulver.

Auch hierbei wurde H_2 -Bildung festgestellt und Fe als Fe^{++} und Fe^{+++} in der Lösung gefunden.

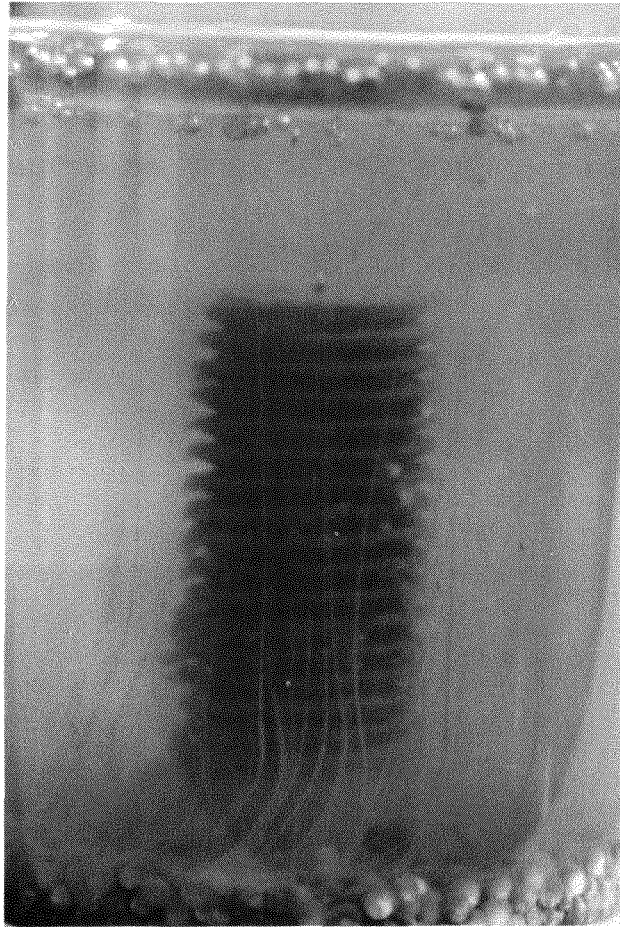


Abb. 16: Fe-Schraube auf dem jodbeladenen Filtermaterial nach ca. 2 Wochen. Deutlich ist die H_2 -Entwicklung zu sehen.

Mit dem beladenen Filtermaterial wurden ebenfalls Potentialmessungen unter den gleichen Bedingungen wie bei den vorangegangenen Messungen durchgeführt. Es wurde ein Potential von 1,2 V gemessen. Zieht man den Blindwert von 0,5 V ab, verbleibt ein Mischpotential von 0,7 V.

VERSUCHE MIT IN ZEMENT EINGEBETTETEM I₂-SORPTIONSMATERIAL AC 6120

In einer weiteren Versuchsreihe wurde mit Jod beladenes Filtermaterial in Zement eingegossen. Es wurden Würfel von 1,5 cm Kantenlänge hergestellt, in denen 0,5 g Filtermaterial eingebettet wurde.

Dieser Würfel wurde in einem verschlossenen 20 ml Glasfläschchen in der Salzlösung auf eine Schicht von Eisenpulver gelegt.

Der Würfel zerfiel nach ca. zwei Tagen, wobei Gasentwicklung festgestellt wurde.

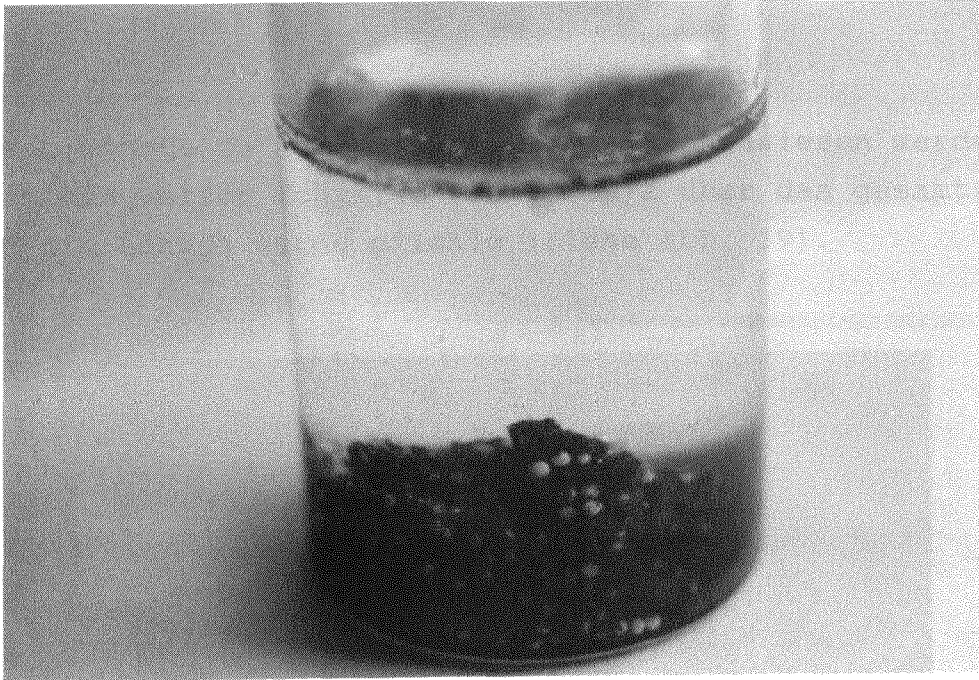


Abb. 17: Zerfall des Zementwürfels mit Gasentwicklung nach zwei Tagen

Nach zwei Wochen war der Würfel gänzlich zerfallen und es bildete sich weißer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Schlamm (siehe Abb. 18).



Abb. 18.

Zu dieser Zeit konnte Fe^{++} , Jodid und Jodat nachgewiesen werden. Es legte sich ein weißer Schleier von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ über das gesamte Material und die Lösung wurde milchig (siehe Abb. 19).



Abb. 19.

Nach drei Wochen war Fe^{+++} nachzuweisen. Ebenso Jodid und freies Jod, das oberhalb der Lösung an die Glaswand sublimierte.

Das Auseinanderfallen der Zementwürfel kann durch die starke Gasentwicklung hervorgerufen worden sein. Bei Gegenwart einer kleineren Fe-Oberfläche in Form des zur Potentialmessung verwendeten Nagels, begann der Zementwürfel erst nach vier Wochen zu zerfallen. Innerhalb dieser Zeit war der Würfel zunächst gequollen. Seine Kantenlänge von ehemals 1,5 cm betrug nun 2 cm. Dies kann durch die geringere H_2 -Entwicklung, infolge der kleineren Fe-Oberfläche, in Form des zur Potentialmessung benutzten Fe-Nagels, hervorgerufen worden sein.

Die Würfeloberfläche war mit einer Kristallschicht bewachsen, die vermutlich aus $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Spuren KNaSO_4 besteht (3).

Nach einer Standzeit der Proben von knapp einem Monat hat sich über dem Zement, in der Probe mit Fe-Pulver, ein Schlamm aus Kristallagglomeraten aus $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit KNaSO_4 gelegt. In diesem Kristallagglomerat war Fe^{+++} und I_2 nachweisbar.

Das Gleiche war bei der Probe mit dem Fe-Nagel festzustellen, nachdem der Zementwürfel zerfallen war.

Diese Beobachtung, der den Zement zerstörenden Kristallagglomeratbildung, stimmt sehr gut mit Untersuchungsergebnissen überein, wie sie bei Versuchen zur Lagerung von MAW-haltigen Portlandzementprismen in Q-Lauge erhalten wurden (3).

Der verstärkte Angriff auf das Gefüge des Zementwürfels dürfte durch die H_2 -Entwicklung, infolge der durch Anwesenheit von Eisen und $\text{AgI} + \text{AgIO}_3$ ablaufenden Reaktionen, bedingt sein.

Zum direkten Vergleich wurden zwei Proben wie folgt angesetzt:

Je 0,5 g AgI , AgIO_3 und Fe-Pulver und einmal zusätzlich 1 g Zement.

Hierbei zeigte es sich, daß die Reaktionen in Gegenwart von Zement später einsetzen.

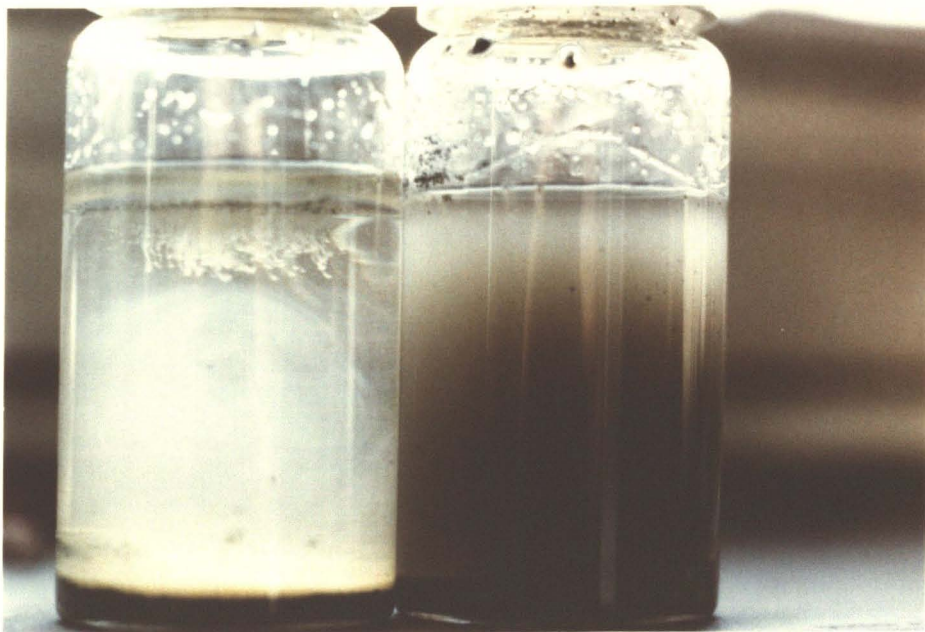
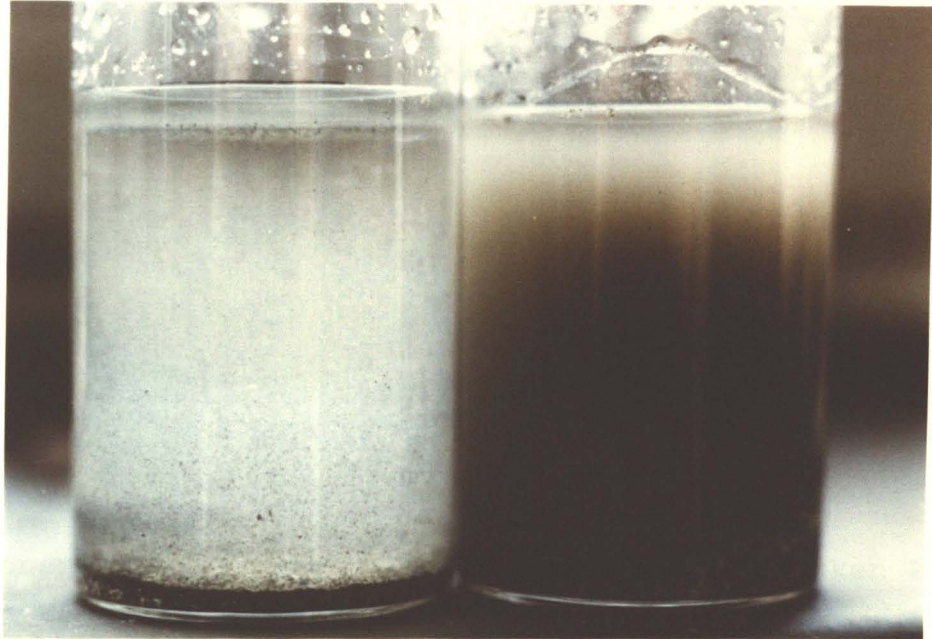


Abb. 20 u. 21: Links ohne Zement, rechts mit Zement,
Proben nach 20 Minuten

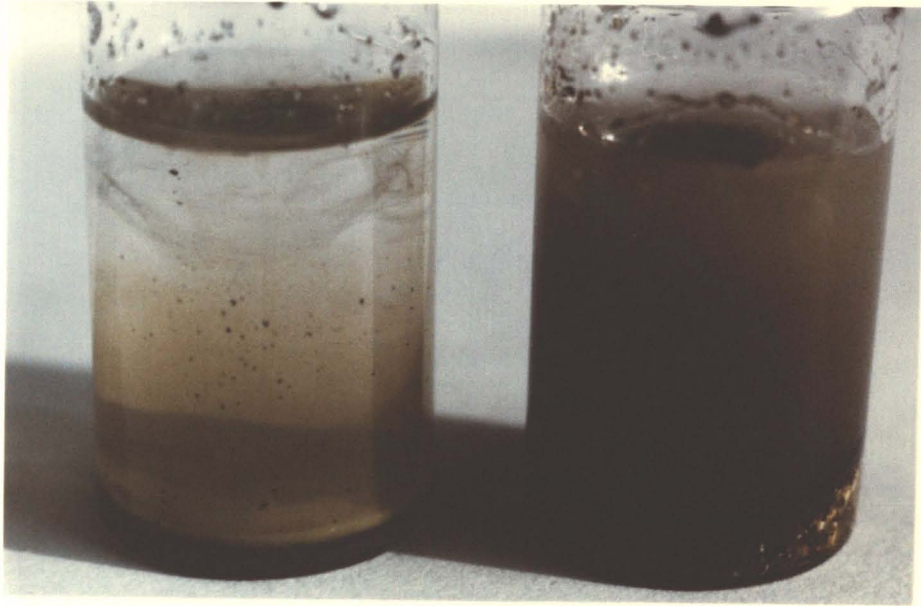


Abb. 22: Proben nach 1 Stunde. Deutlich ist in der linken Probe die Fe-Hydroxidbildung sichtbar

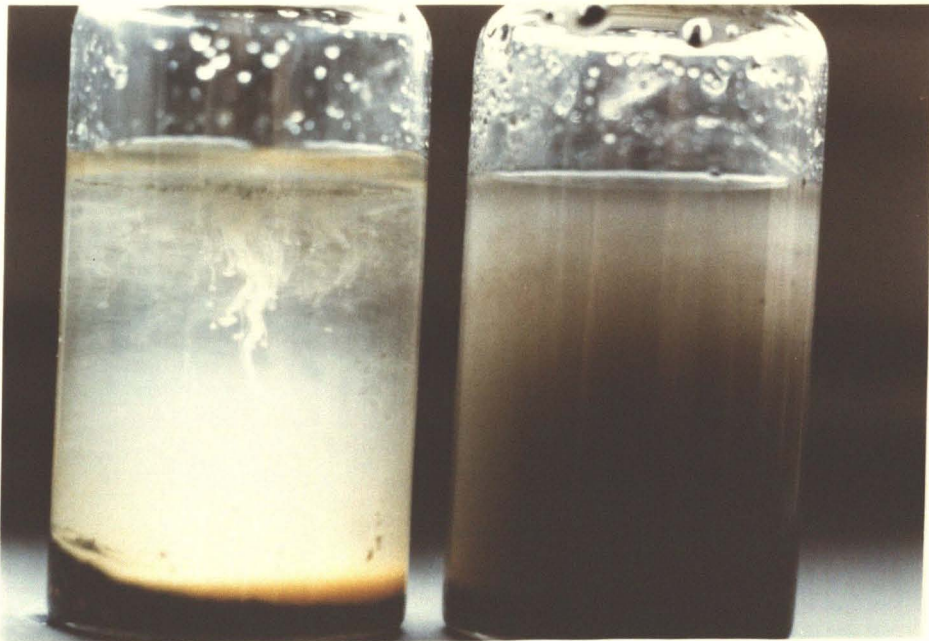


Abb. 23: Proben nach 2 Stunden. Deutlich sind Turbulenzen in der Probe feststellbar.

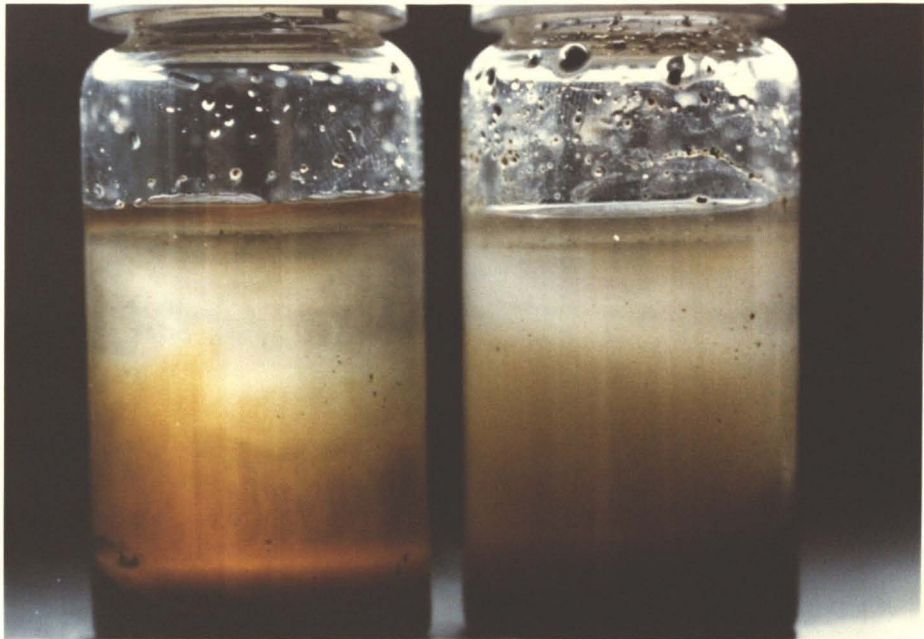


Abb. 24: Proben nach 4 Stunden. Rechts, in der Probe mit Zement, sieht man die Schicht $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Links, in der Probe ohne Zement, die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildung.

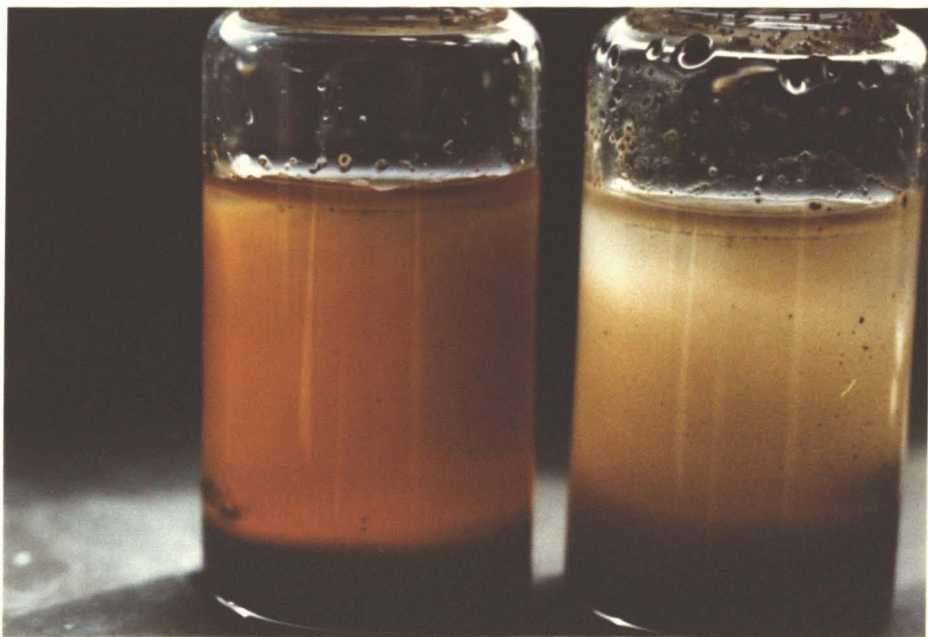


Abb. 25: Proben nach 5 Stunden

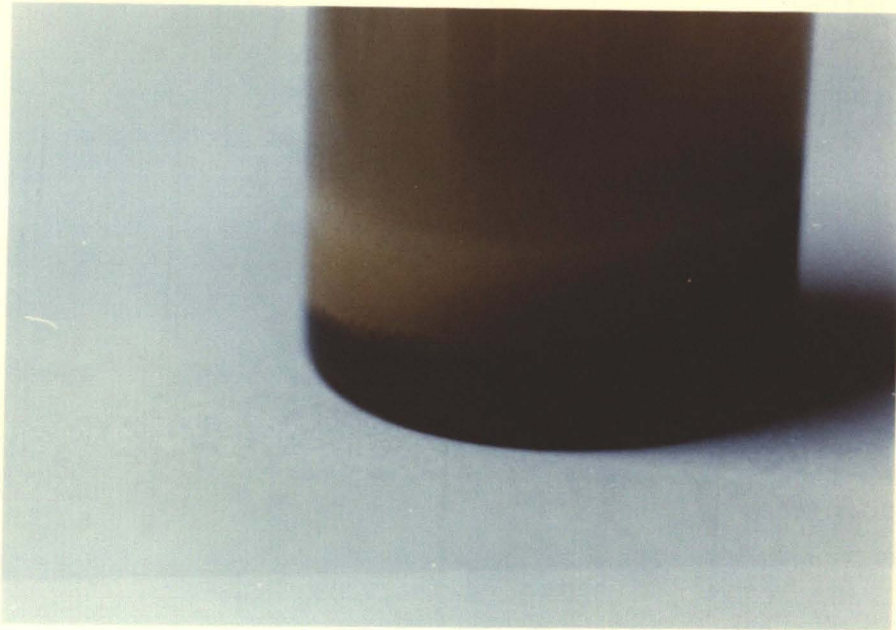


Abb. 26: Die $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Schicht in der Probe mit Zement.

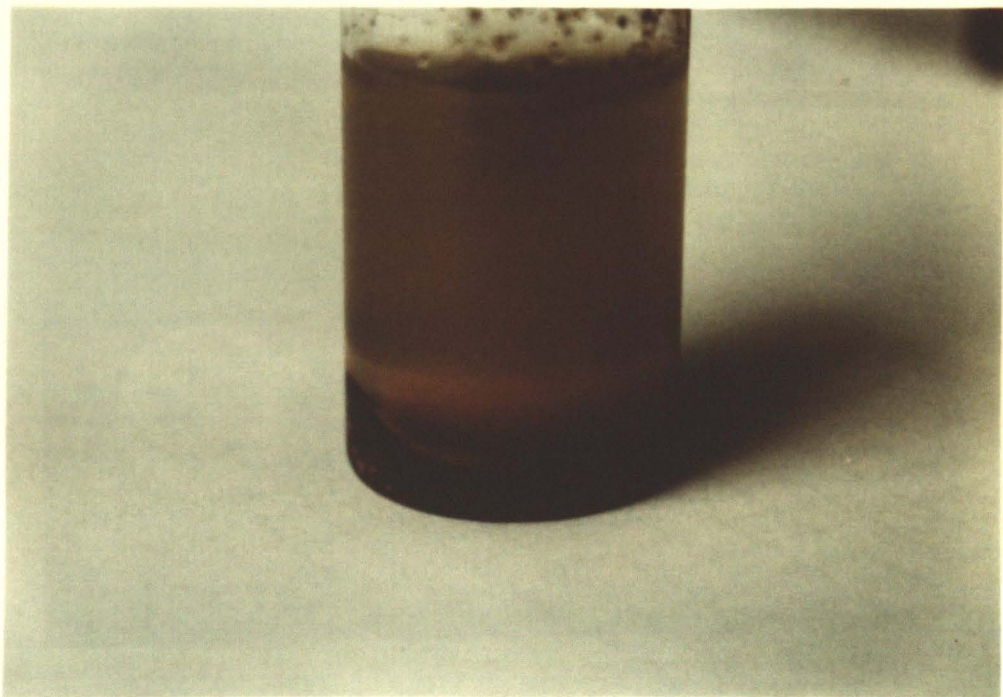


Abb. 27: Die gleiche Probe wie Abb. 26.



Abb. 28: Die Proben nach 24 Stunden. Links ohne Zement, rechts mit Zement. Bei der rechten Probe sieht man Jod am Flaschenhals.

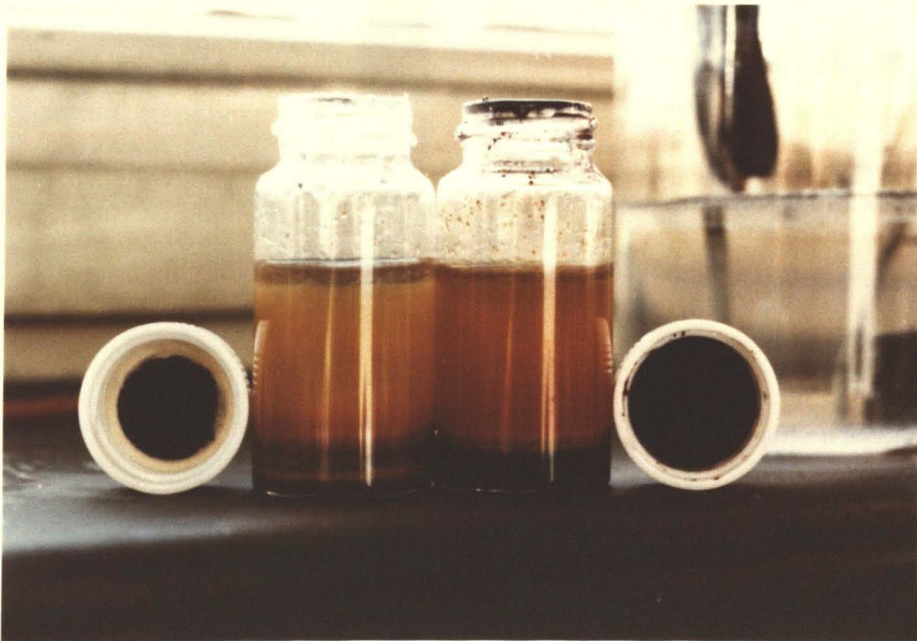


Abb. 29: Deutlich sichtbar die Jod-Abscheidung in den Deckeln



Abb. 30: Durch Stärke sichtbar gemachtes Jod in der Lösung.



Abb. 31: Die Probe mit Zement
nach 48 Stunden.
Sichtbar die
Gasentwicklung und
die $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Schicht.

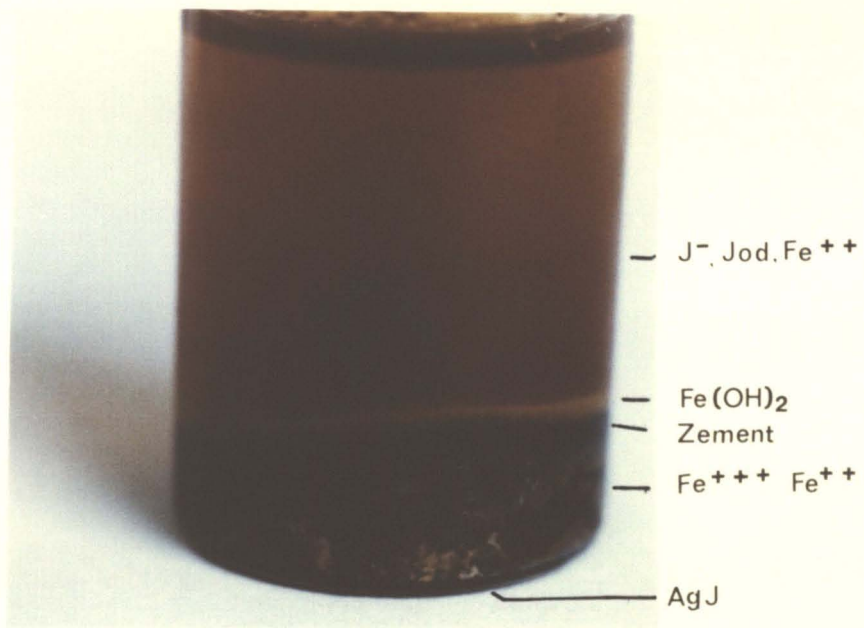


Abb. 32: Schichtung in der Probe mit Zement.

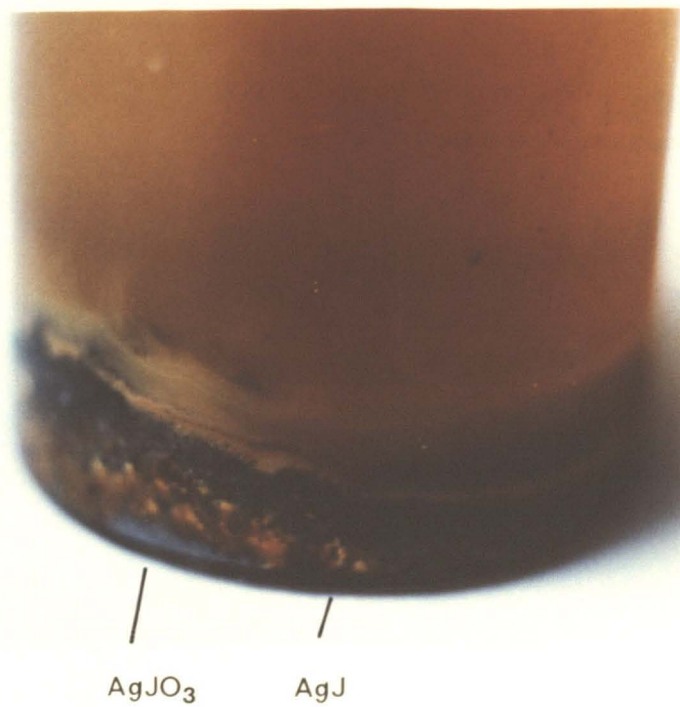


Abb. 33: Schichtung in der Probe mit Zement.

II.) CHEMISCHE EFFEKTE IM NAHBEREICH ENDGELAGERTER JODHALTIGER ABFÄLLE IN DEM ERZBERGWERK "K O N R A D"

Im Rahmen der Versuche zur Untersuchung von chemischen und physikalisch-chemischen Reaktionsabläufen beim störfallbedingten Laugeneinbruch in eine Endlagerstätte, am Beispiel endgelagerter Jod-Filter, wurde auch deren chemisches Verhalten in KONRAD-Grubenwässern untersucht.

Zur Verfügung standen uns zwei Grubenwässer: "Grubensumpf" und "Hilssandstein". Beide Wässer wurden mit dem ICP-Spektrometer analysiert und sind in Tabelle 1 den Angaben des Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) gegenübergestellt. Diese Angaben basieren auf langjährigen Probenahmen und Analyseergebnissen des Korallenoolith-Tiefenwassers des Schachtes KONRAD, wogegen wir nur auf zwei Wässer zurückgreifen konnten, also nur eine "Momentaufnahme" hatten, was die starken Abweichungen erklären könnte.

Element	"Grubensumpf"	"Hilssandstein"	KONRAD-Grubenwässer (KfK Mittelw.)
	mg/l	mg/l	mg/l
Ba	0,13	0,39	2,00
Ca	1172,00	1905,00	13500,00
Cr	--	--	0,01
Cu	0,03	--	0,1
Fe	0,09	0,09	42,00
K	71,00	133,00	286,00
Li	0,21	0,6	3,5
Mg	219,00	521,00	2380,00
Mn	0,20	0,09	5,00
Na	5615,00	22118,00	64500,00
Pb	--	--	0,5
Sr	43,00	209,00	326,00
V	--	--	0,1
Zn	0,11	0,01	3,8
B ₃ -	1,45	4,51	--
BO ₃	7,88	24,5	68,00
S ₂ -	117,00	99,00	--
SO ₄	351,00	297,00	733,00
Cl	11207,00	39069,57	130000,00
Br ⁻	--	--	860,00
I ⁻	--	--	30,00

Tab. 1: Vergleich der zur Verfügung stehenden Analysen von KONRAD-Grubenwässern (KfK Mittelwert, aus 6. Zwischenbericht "KONRAD", März 1980)

Aus diesem Grunde wurde bei den Versuchen zusätzlich ein Simulat mit Konzentrationen verwendet, wie es auch vom KfK für Versuche benutzt wird.

CaCl_2 (H_2O frei)	37,8 g/l
Na_2SO_4 (H_2O frei)	1,4 g/l
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	20,24 g/l
NaCl	162,4 g/l
H_2O	918,0 g/l

Tab. 2: Konzentration des Simulates (aus 6. Zwischenbericht "KONRAD", März 1980, KfK)

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Zunächst wurde an den beiden Grubenwässern "Hilssandstein" und "Grubensumpf" pH-Messungen durchgeführt. Beide Wässer hatten einen pH-Wert von 6.

Daran anschließend wurden Potentialmessungen in den Lösungen in Gegenwart von Eisen, AgI/AgIO_3 gemacht, bei denen ein Pt-Draht in das AgI und/oder AgIO_3 eintauchte und in ca. 4 cm Entfernung sich ein Fe-Nagel in der Salzlauge befand. In beiden Grubenwässern wurde ein Potential von 0,8 Volt zwischen dem Pt-Draht und dem Fe-Nagel, nach Abzug des Blindwertes von 0,5 Volt, gemessen.

Bei diesen Potentialmessungen schied sich an dem Fe-Nagel elementares Silber ab, außerdem konnte die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im Nahbereich des Nagels beobachtet werden (Vergl. Abb. 7).

Zur Untersuchung der Reaktionsabläufe wurden mit den Grubenwässern und dem Simulat folgende Proben angesetzt:

Probe	AgI	AgIO ₃	Fe-Pulver	KONRAD-Erz.
1	X			
2		X		
3	X	X		
4	X		X	
5		X	X	
6	X	X	X	
7	X		X	X
8		X	X	X
9	X	X	X	X
10	X			X
11		X		X

Tab. 3: Zusammensetzung der Proben

Angesetzt wurden jeweils 1 g AgI, AgIO₃ und AgI/AgIO₃ allein und mit Eisen-Pulver.

Eisen Pulver diente zur Simulation einer großen Eisenfaß-Oberfläche.

Da gleiche Experimente mit sowohl großer als auch kleiner Eisen-Oberfläche in Salzlaugen aus einem Salzbergwerk durchgeführt, gleiche, lediglich im Zeitablauf der Reaktionen abweichende Ergebnisse zeigten, wurde in diesen Versuchsreihen auf Experimente mit kleiner Eisen-Oberfläche verzichtet.

Um bei der Endlagerstätte KONRAD auch mögliche Einflüsse des Erzes auf die Reaktionsabläufe zu berücksichtigen, wurde neben metallischem Eisen auch Konrad-Erz in die Untersuchungen einbezogen. Von dem Konrad-Erz standen uns leider nur einige Sammlerstücke zur Verfügung. Weitere Erzproben und deren Analysen waren, wegen des schwebenden Genehmigungsverfahrens, nicht erhältlich. So mußten

Literaturangaben (5,6) über die Erzzusammensetzung für die Analyseninterpretation herangezogen werden. Danach enthalten die Erze im Raum Salzgitter 26 bis maximal 45 % Eisen in Form von $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (Brauneisenstein) mit wechselndem H_2O -Gehalt, 20 - 40 % SiO_2 , 4 - 6 % Kalk, 0,2 % Mn und 0,2 % S. Man kann annehmen, daß das in der Grube verbliebene Erz niedrige Fe-Anteile hat.

Bei den Proben mit dem AgI/AgIO_3 -Fe-Gemisch erfolgte eine Verfärbung des AgI/AgIO_3 schon nach 15 Minuten.

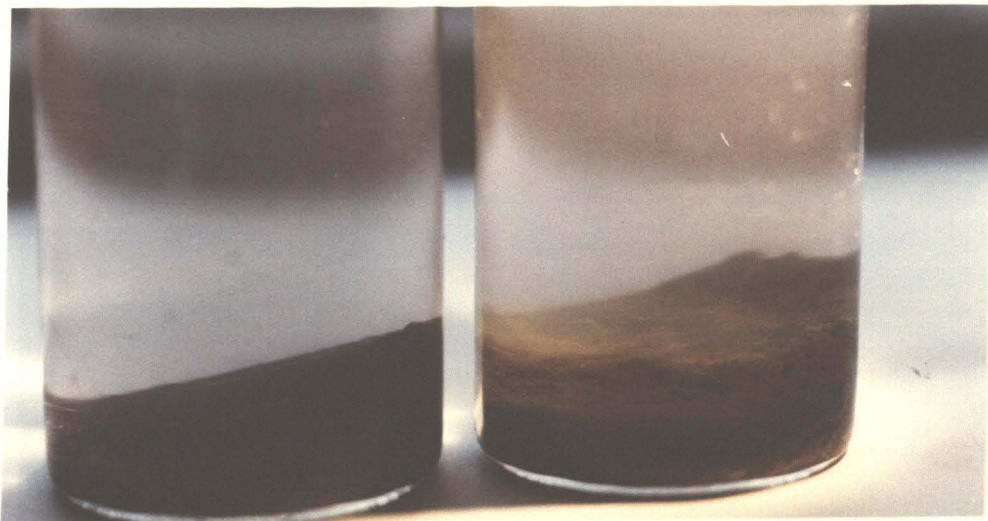


Abb. 34: Gemisch von AgI/AgIO_3 -Fe-Pulver in Grubenwasser nach 15 Min. (links "Grubensumpf", rechts "Hilssandstein")

Die Schwärzung des AgI/AgIO_3 bei der Probe "Grubensumpf" deutet auf Bildung von elementarem Silber.

Bei der Probe "Hilssandstein" ist über dem AgI/AgIO_3 -Fe-Pulver-Gemisch ein milchigtrüber, bräunlicher Schleier erkennbar, der auf $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ schließen läßt.

Bei allen Proben, die AgIO_3 und Fe-Pulver enthielten, war nach einer Stunde I_2 nachweisbar.

Bei allen Proben mit AgI und Fe-Pulver konnte nach 24 Stunden Jodid nachgewiesen werden, nur nicht in der Probe mit "Grubensumpf" und Konrad-Erz.

Nach 6 Tagen war in allen Proben mit AgI und Fe-Pulver auch I_2 nachzuweisen, selbst in der Probe mit "Grubensumpf" und Konrad-Erz. Zusätzlich war in allen Proben mit Fe-Pulver nach dieser Zeit H_2 -Bildung zu beobachten.

Gut 24 Stunden nach dem Probenansatz bildeten sich in den Proben, die kein Eisenpulver enthielten, Kristalle aus.

Bei den Proben mit AgI/AgIO₃, AgIO₃ und Fe-Pulver in "Hilssandstein" war eine Kristallbildung nicht feststellbar, da sich innerhalb dieser Zeit schon eine Fe(OH)₃-Schlammschicht und I_2 gebildet hatten (siehe Abb. 41).

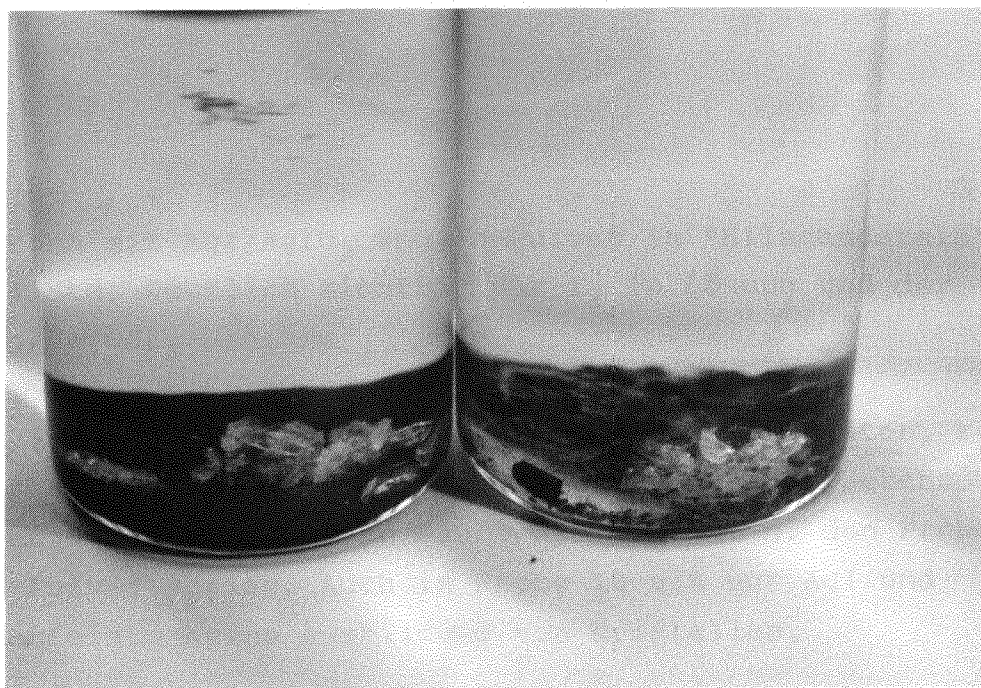


Abb. 35: Kristallbildung in den Proben 11 (links "Grubensumpf, rechts "Hilssandstein")



Abb. 36: Probe mit AgI/AgIO_3 und Fe-Pulver in "Hilssandstein" nach 24 Std. Deutlich sichtbar das I_2 in Lösung und der $\text{Ag}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Schlamm

Selbst bei einer Untersuchung dieser Proben nach 6 Monaten, konnte kein Hinweis auf eine Kristallbildung gefunden werden, ebensowenig in den Proben 4 bis 9 in beiden Grubenwässern, d. h. den Proben, in denen Fe-Pulver vorlag. Auch in Probe 10 mit nur AgI und Konrad-Erz erfolgte keine Ausbildung von Kristallen.

Die Kristalle aus der Probe 11 "Grubensumpf" wurden nach einer Entwicklungszeit von 3 Monaten untersucht. Hierzu wurden die Kristalle aus dem Probenfläschchen entnommen, in destilliertem Wasser gelöst und im ICP-Spektrometer analysiert.

Die Analyse ergab, daß die Kristalle Sr und Ca enthielten. Sr wurde zu 8 mg/l und Ca zu 225 mg/l bestimmt. Das Sr-Ca-Verhältnis beträgt 1 : 28, was dem Sr-Ca-Verhältnis in dem Grubenwasser "Grubensumpf" entspricht.

$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ und $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ sind, mit Löslichkeiten in Wasser von 300 mg/l resp. 1300 mg/l, relativ schwerlösliche Substanzen. Durch den Aussalzeffekt der Salzlaugen wird deren Löslichkeit negativ beeinflusst, was die Auskristallisation erklärt.

Bei Anwesenheit von Fe-Pulver und damit verbundener $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ - sowie Jod-Bildung entstehen keine $\text{Ca-Sr}(\text{IO}_3)_2$ -Kristalle, wie die Untersuchungen in den Proben 4 bis 9 "Hilssandstein" nach 6 Monaten zeigten. Schon die Analyse der Proben 9 und 10 "Hilssandstein" nach 3 Monaten ergab keine Ca-Sr-Konzentrationsminderung in der Lösung. Ursache hierfür dürfte sein, daß Fe^{2+} das IO_3^- zum Jodid reduziert und somit keine Jodat-Ionen mehr vorhanden sind (s. Tab. 5).

Auch ein hoher Mg^{2+} -Anteil scheint die Kristallbildung zu verhindern, siehe hierzu auch die Versuche mit Q-Laugen, in denen ebenfalls keine Kristallbildung auftrat.

Die Reaktionen liefen in den Proben mit dem Grubenwasser "Hilssandstein" generell wesentlich schneller ab als in dem Grubenwasser "Grubensumpf" oder dem "Simulat". Dieses Verhalten ist schwer zu deuten, es könnte möglicherweise auf die unterschiedlichen Fremdionenkonzentrationen zurückzuführen sein.

Die schnelleren Reaktionsabläufe mit dem Grubenwasser "Hilssandstein" werden in der folgenden Bildserie anhand der Proben mit einem AgI/AgIO_3 - und Fe-Pulver-Gemisch in "Grubensumpf" und "Hilssandstein" veranschaulicht. Auf eine Fotodokumentation der entsprechenden Probe in "Simulat" wurde verzichtet, da die Reaktionen den gleichen zeitlichen Ablauf zeigten wie in "Grubensumpf".

Auf den Fotos zeigt jeweils das linke Probenfläschchen die Probe "Grubensumpf", das rechte die Probe "Hilssandstein".

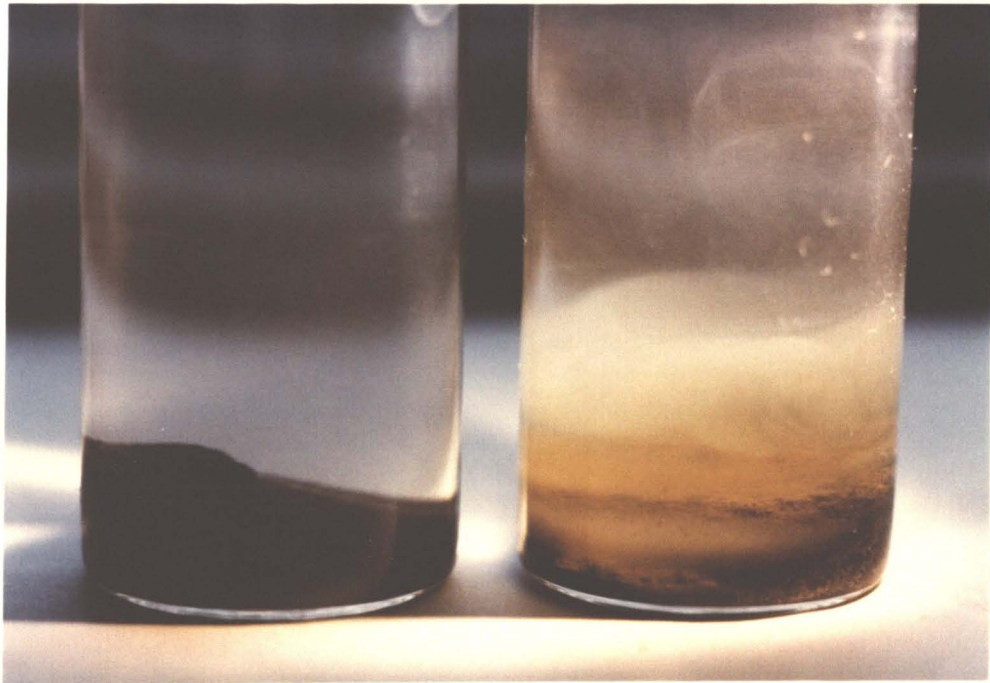


Abb. 37: Proben nach 30 Minuten. Deutlich sichtbar in der rechten Probe die $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Bildung in Form von milchigem Schleier

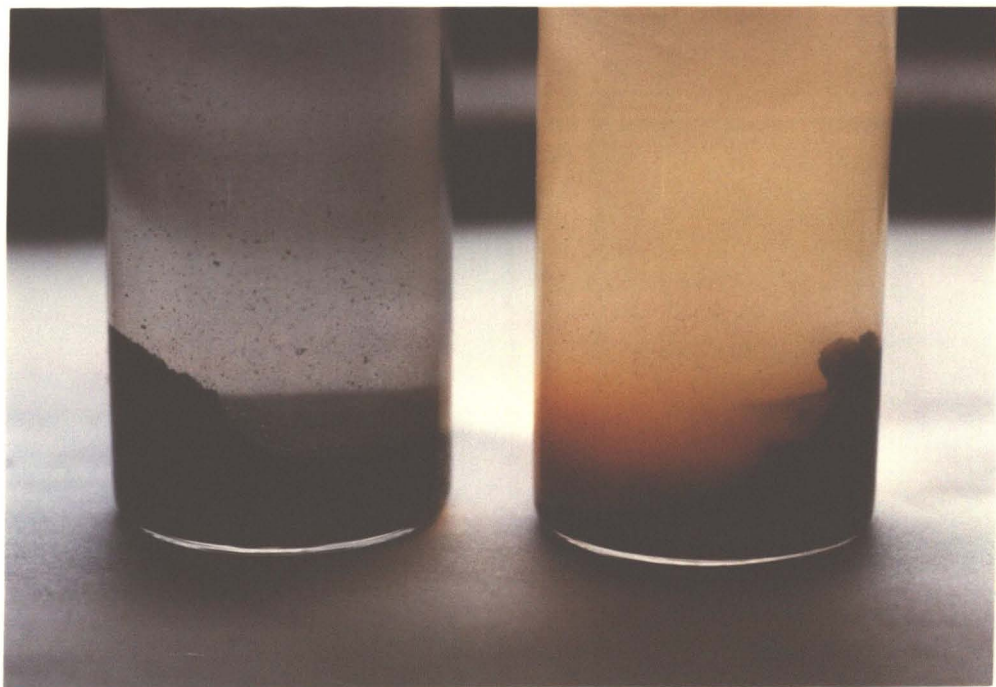


Abb. 38: Proben nach 60 Minuten. In der rechten Probe sind die Reaktionen weiter fortgeschritten, Oxidation zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Ag-Schlamm-Bildung ist sichtbar.

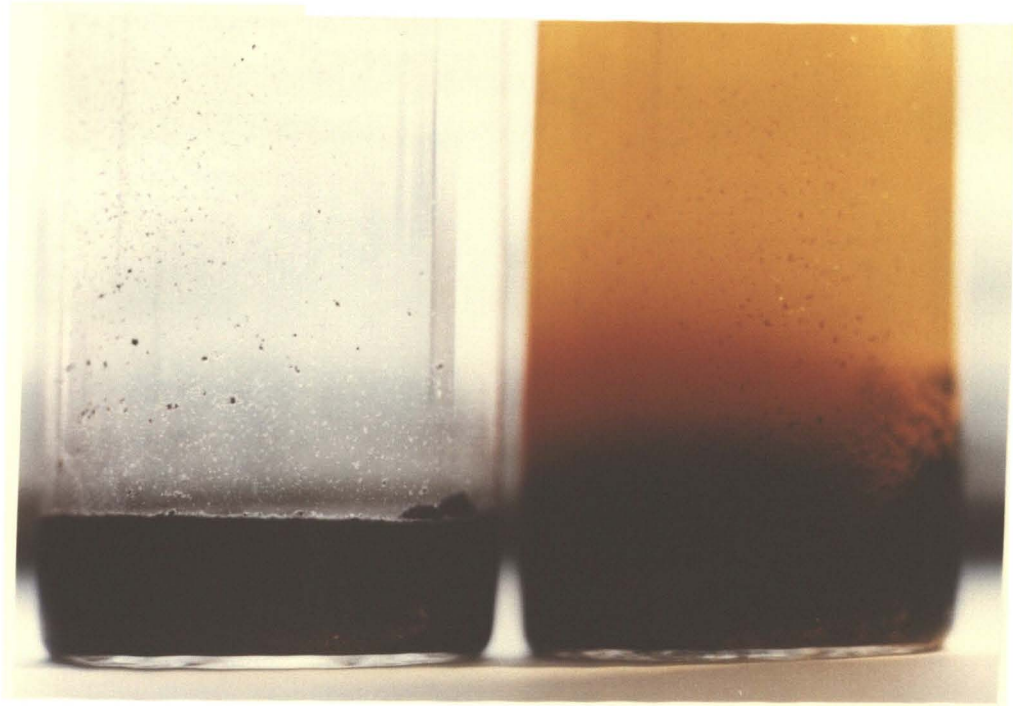


Abb. 39: Proben nach 5 Std. Im rechten Probenfläschchen ist sichtbar I_2 in Lösung

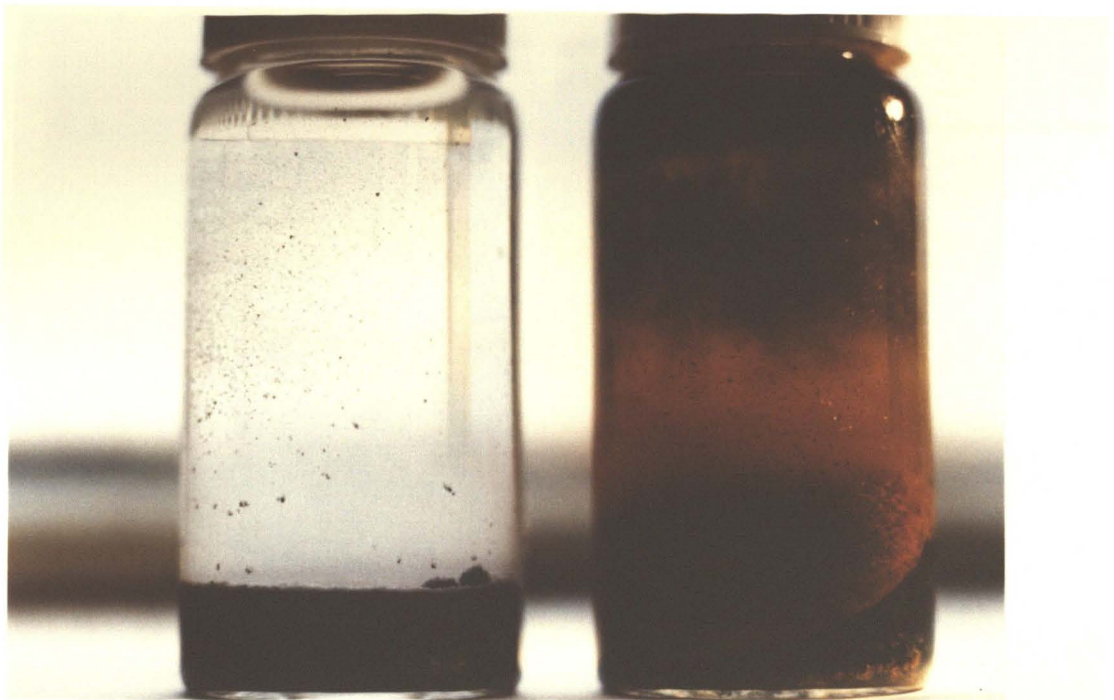


Abb. 40: Proben nach 7,5 Std. In der rechten Probe ist das I_2 mit Stärke angefärbt nachgewiesen



Abb. 41: Proben nach 24 Std. Nun auch in der linken Probe deutlich sichtbar die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - und Ag-Schlamm-bildung



Abb. 42: Proben nach 29 Std. Gut erkennbar in der linken Probe der Ag-Schlamm und I_2 in Lösung

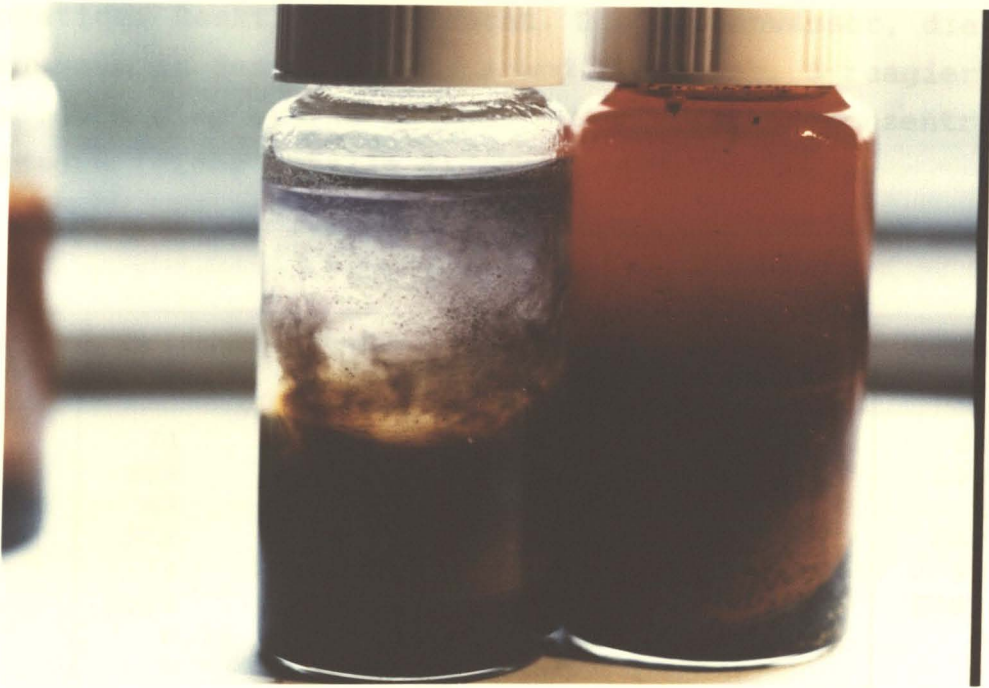


Abb. 43: Proben nach 29 Std. Hier wurde I_2 mit der Stärkereaktion auch in der Probe "Grubensumpf" sichtbar gemacht

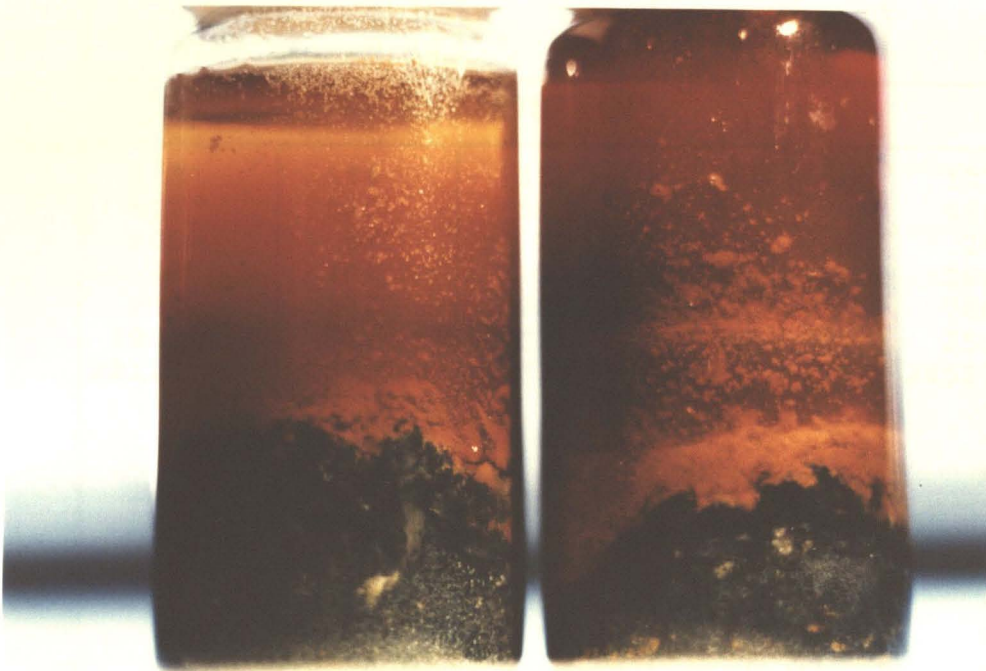


Abb. 44: Proben nach 48 Std. Die Reaktionen waren in den Proben "Grubensumpf" und "Hilssandstein" gleichweit fortgeschritten. (Das gleiche gilt für das "Simulat" (ohne Bild))

Mit dem ICP-Spektrometer wurden auch die Proben 2, 3, 10 und 11 nach 3-monatiger Reaktion untersucht. Die Grubenwässer, die unter den Bedingungen in den Proben 2, 3 und 11 in Tab. 3 reagiert hatten, zeigten eine starke Abnahme der Sr- und Ca-Konzentration in den Wässern (siehe Tabelle 4)

"GRUBENSUMPF"					
Element	Urlösung mg/l	Probe 2 mg/l	Probe 3 mg/l	Probe 10 mg/l	Probe 11 mg/l
K	71	100	65	69	62
Mg	219	216	209	301	243
Sr	43	3,5	2,2	49	2,3
SO ₄	351	357	333	402	642
Ca	1172	56	38	1255	33
Na	5615	5981	5615	6216	8092
Zn	0,11	0,03	0,05	0,02	0,01
Pb	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-
B	1,45	2,59	2,05	2,98	3,36
BO ₃	7,88	14,1	11,1	16,2	18,3
Cu	0,03	0,02	0,03	-	-
Fe	0,09	0,02	-	-	-
Mn	0,20	0,01	-	-	-
Ba	0,13	0,35	-	-	-
Li	0,21	0,20	-	-	-
"HILSSANDSTEIN"					
K	133	154	157	89	133
Mg	512	525	503	563	556
Sr	209	51	29	196	24
S	99	104	95	399	260
SO ₄	297	312	285	1197	780
Ca	1905	501	259	2345	256
Na	22118	22773	24334	25680	26537
Zn	0,01	0,01	0,01	0,01	-
Pb	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-
B	4,51	5,0	5,32	6,09	5,89
BO ₃	24,5	27,2	28,9	33,1	32,0
Cu	-	-	-	-	-
Fe	0,09	0,07	0,05	-	0,05
Mn	0,09	0,01	0,01	0,02	0,02
Ba	0,39	0,53	0,45	0,52	0,46
Li	0,60	0,57	0,57	0,58	0,44

Tab. 4: Analyse der Grubenwässer

VERHALTEN DES KONRAD-ERZES

Die Wechselwirkung des KONRAD-Erzes auf die Reaktionen des AgI/AgIO_3 , mit und ohne Fe-Pulver, im Grubenwasser, wurden unter den Bedingungen der Proben 9, 10 und 11 näher untersucht.

Zur Untersuchung wurde das Grubenwasser "Hilssandstein" benutzt, da dieses die höchste Konzentration an Fremdionen aufweist (s. Tab. 1). Die Analysen zeigen, daß sich die Gegenwart von sowohl AgI als auch AgIO_3 , auch ohne die Anwesenheit von Fe-Pulver, auf die Löslichkeit von Natrium und Schwefel aus dem Erz auswirken. Vergleiche hierzu Tab. 5, Proben 10 und 11, bei denen die Natrium- und Schwefel-Konzentrationen in der Salzlösung deutlich gestiegen sind.

Na: von 22,118 auf 26,6 g/l; S: von 0,099 auf 3,99 g/l

Die Analyse ergibt aber auch, daß die Anwesenheit von Erz einen Anstieg der Ca^{2+} -Konzentration in der Lösung zur Folge hat, allerdings nur, wenn es nicht zu der erwähnten Auskristallisation kommt. Die starke Abnahme der Ca- und Sr-Konzentration in den Wässern ist, wie schon dargelegt, auf die $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ -Kristallbildung in den Proben zurückzuführen.

Bei einer Einbettung des Jodfiltermaterials AC-6120 in Zement, könnte die Zunahme des SO_4^{--} -Gehaltes einen negativen Einfluß auf die Zementmatrix haben.

Die Analyse der Probe 9 "Hilssandstein", in der sich neben AgI , AgIO_3 und KONRAD-Erz auch Fe-Pulver befand, zeigt, daß die Anwesenheit von elementarem Eisen die Löslichkeit einiger Elemente aus dem Erz fördert, z. B. Mg, Zn und Mn (siehe Tab. 5).

"HILSSANDSTEIN"-LÖSUNG				
Element	Urlösung mg/l	Probe 9 mg/l	Probe 10 mg/l	Probe 11 mg/l
		Erz, Fe, AgIO ₃ , AgI	Erz, AgI	Erz, AgIO ₃
K	133	132	89	133
Mg	521	696	563	556
Sr	209	228	196	24
S	99	234	399	260
SO ₄	297	702	1197	780
Ca	1905	3187	2345	256
Na	22118	25175	25680	26537
Zn	0,01	0,50	0,01	-
Pb	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-
V	-	-	-	-
B	4,51	3,53	6,09	5,89
BO ₃	24,5	19,2	33,1	32,0
Cu	-	0,46	-	-
Fe	0,09	4006	-	0,05
Mn	0,09	15,93	0,02	0,02
Ba	0,39	0,73	0,52	0,46
Li	0,60	0,87	0,58	0,44

Tab. 5: Vergleich der Analysen der Urlösung mit denen der Lösungen, die unter den Bedingungen in Probe 9, 10 und 11 in Tab. 3 reagierten.

Alle analytischen Untersuchungen fanden 3 Monate nach dem Ansatz der Proben statt.

In den Proben, in denen elementares Eisen zugegen war, bildete sich nach einiger Zeit Jod und Wasserstoff.

Unabhängig von der Anwesenheit einer Salzlauge, bildet sich Wasserstoff auch, wenn Fe und AgI in destilliertem Wasser nach der Gleichung:



reagieren.

In einem, unter diesen Bedingungen, unter Luftabschluß in N₂-Atmosphäre angesetzten Versuch, wurden nach 3 Wochen Reaktionszeit 32,6 Vol% Wasserstoff in der Gasphase bestimmt.

VERSUCHE MIT DEM JOD-SORPTIONSMATERIAL AC 6120

In einer weiteren Versuchsreihe mit den Grubenwässern wurde das Verhalten von mit Jod beladenen Filtern des Typs AC 6120 in Gegenwart von metallischem Eisen untersucht.

Die Versuche wurden mit jeweils 1 g Fe-Pulver und 1 g mit Jod beaufschlagtem Filtermaterial in den Gruben-Wässern durchgeführt.

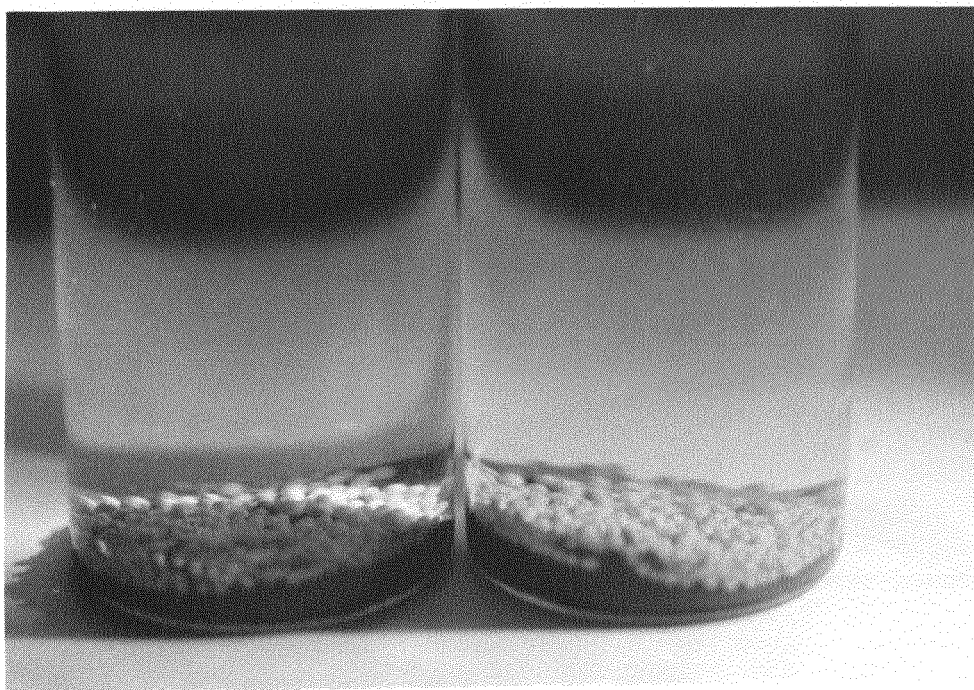


Abb. 45: Beladenes Filtermaterial mit Fe-Pulver in Grubenwässern nach 15 Min. Links: "Grubensumpf", rechts: "Hilssandstein"

Nach 30 Min. zeigten sich in den Proben die ersten Reaktionen in Form einer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Bildung (siehe Abb. 46).

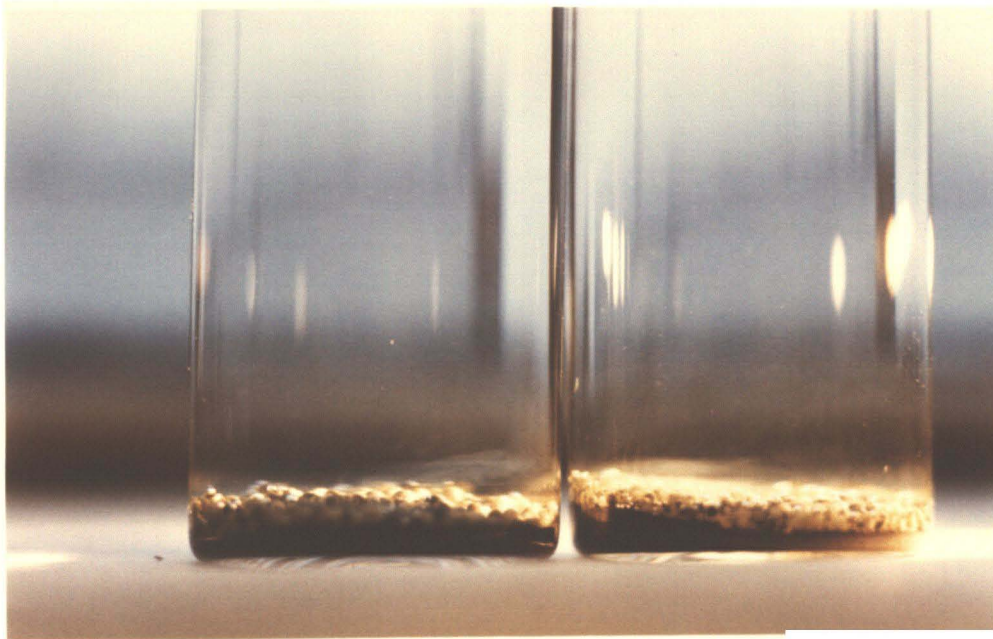


Abb. 46: Deutlich sichtbare Schleier von $\text{Fe}(\text{OH})_2$

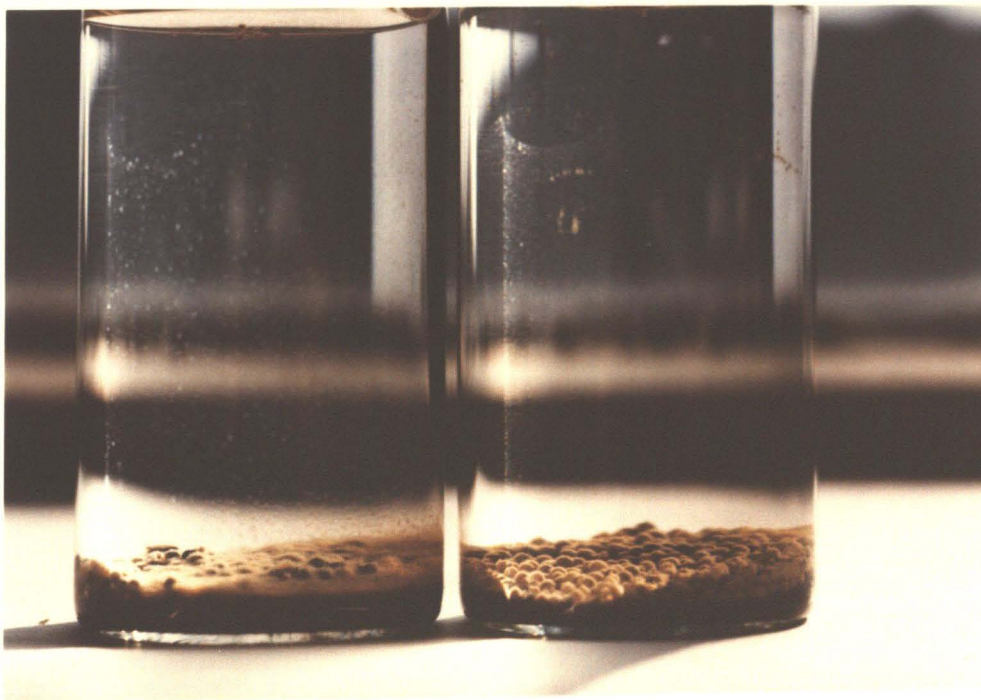


Abb. 47: Proben nach 1 1/2 Wochen. Bei der Probe "Grubensumpf" zeigt sich verstärkte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Bildung

Nach einer Woche setzte auch H_2 -Bildung ein und nach drei Wochen konnte erstmals I_2 nachgewiesen werden.

Die Reaktionen kamen nach ca. 4 Monaten zum Stillstand.

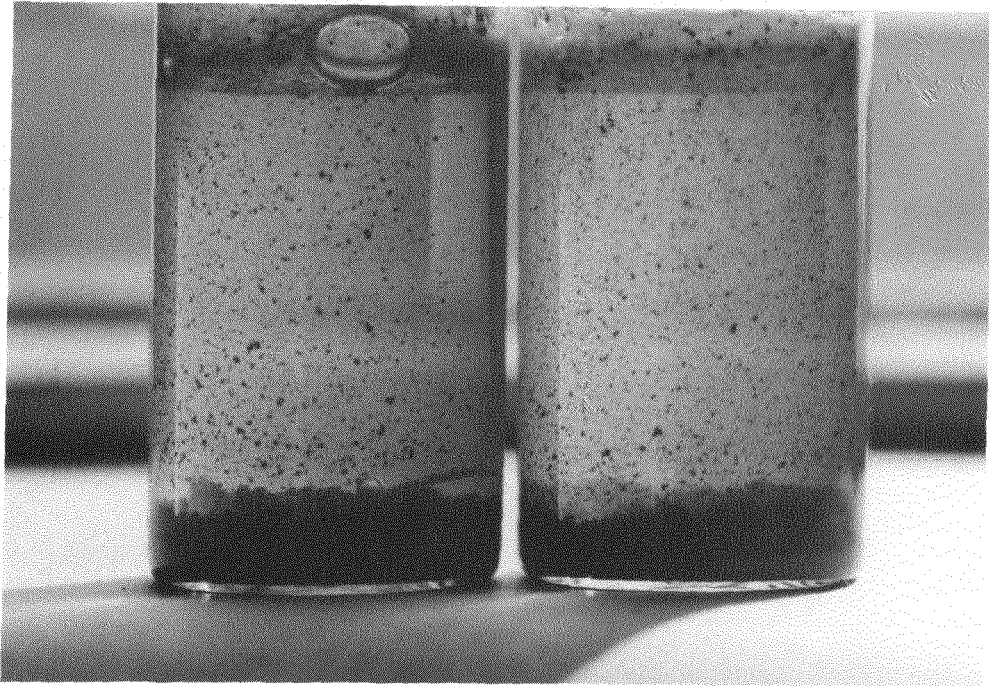


Abb. 48: Die Proben nach 4 Monaten

Zusammenfassend kann man sagen, daß bis zu dieser Phase der Untersuchungen, die Ergebnisse fast identisch sind mit denen, die bei Untersuchungen zum Verhalten von beladenen Jodfiltern in Salzlaugen von Salzbergwerken durchgeführt wurden. Der Unterschied zum Verhalten in Salzlaugen aus Salzstöcken liegt einmal im Reaktions-Zeit-Ablauf, zum anderen in der $Ca-Sr(IO_3)_2$ -Kristallbildung in KONRAD-Grubenwässern, wenn kein metallisches Eisen zugegen ist. Die Formulierung der Reaktionen zwischen den Reaktanten ist für beide Laugentypen im wesentlichen identisch.

IN PORTLANDZEMENT UND IN WASSERGLAS VERFESTIGTES AC-6120

Weitere Versuche wurden mit Jod-beladenem Filtermaterial durchgeführt, das

1. in einer Wasserglas-Härter-Mischung eingebettet wurde, die als neues Verfestigungsmittel in Betracht gezogen wird. Bei der Wasserglas-Härter-Mischung wurde dem Wasserglas 30 Gew.% AlPO_4 als Härter zugegeben. Das Wasserglas hat die Zusammensetzung:

$\text{SiO}_2 = 29,63 \text{ Gew.}\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 14,76 \text{ Gew.}\%$, $\text{H}_2\text{O} = 55,61 \text{ Gew.}\%$

2. in Portlandzement einzementiert war.

Eingegossen bzw. einzementiert wurden jeweils 0,5 g Jod-beladenes Filtermaterial. Die Aushärtezeit für die Zement- und Wasserglas-Proben betrug 12 Wochen.

1.) Verhalten der Wasserglas-Proben

Nach 1 1/2 Wochen zeigten die aushärtenden Wasserglasproben, die nach dem Erstarren aus der Form genommen worden waren, starke Risse.

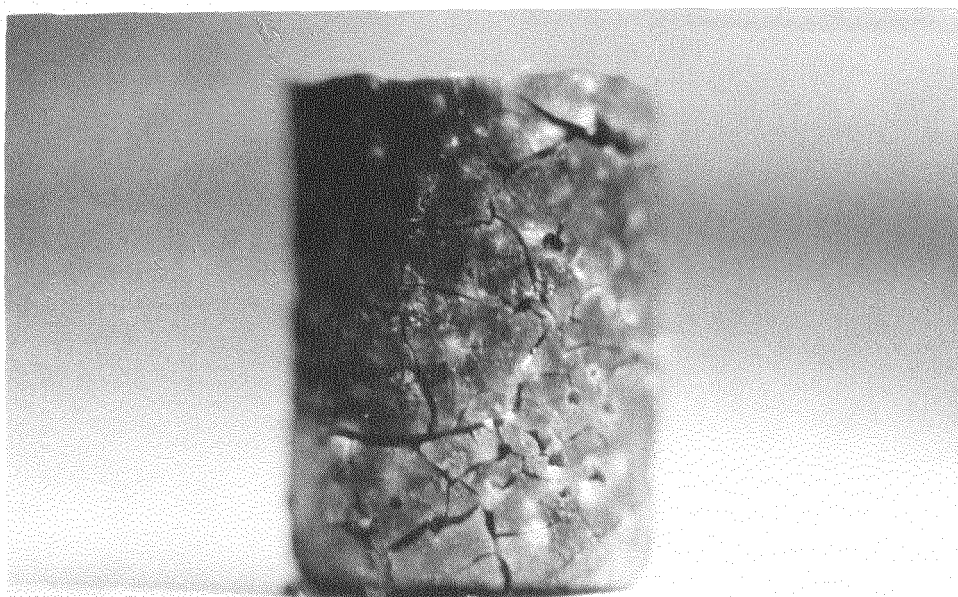


Abb. 49: Wasserglasproben-Körper nach 12 Wochen

Auch die in der Form belassenen Wasserglasproben waren nach 12 Wochen gerissen (siehe Abb. 49).

Die Proben wiesen eine Dunkelfärbung auf, die nur von elementarem Jod und braunem Ag_2O kommen kann.

Zur Untermauerung dieser These wurden je zwei Proben mit Jodid, Jodat und Jodid/Jodat angesetzt. Bei den Wasserglasproben mit Jodat und Jodid/Jodat konnte nach 5 Tagen Jod-Freisetzung beim Aushärten nachgewiesen werden.

Zu diesem Zeitpunkt lösten sich die erhärtenden Proben von der PVC-Wandung der Form. Der Jodnachweis wurde mittels stärkehaltigem Filterpapier erbracht, das in den Deckeln der Gießformen befestigt war.

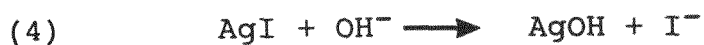
Die Reaktionen während des Aushärtens dürften nach folgender Grundgleichung (1) ablaufen:



Für AgIO_3 gilt dann:



und für AgI :



Um festzustellen, ob die Wasserglasmatrix nach dem Aushärten das restliche Jod festhält und welche weiteren Reaktionen ablaufen, wurden die mit beladenem Filtermaterial versetzten Wasserglasproben zur Auslaugung in die Grubenwässer gegeben.

Schon nach 10 Minuten bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser besteht aus AgCl , das durch Reaktion des Ag_2O mit den Cl^- -Ionen in den Grubenwässern entsteht und, wie im Rahmen von Versuchen zur Abfallkonditionierung in Wasserglas röntgendiffraktometrisch nachgewiesen, aus $\text{Al}(\text{HP}_2\text{O}_7) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{10}$, $\text{NaAl}_2(\text{AlSiO}_4)_2(\text{OH})_2$ und AlPO_4 aus Überschußbeständen des Härters besteht.

Ag_2O (AgOH) reagiert mit Cl^- nach der Formel:



Die Niederschlagbildung war in dem Grubenwasser "Grubensumpf" wesentlich stärker als in dem Grubenwasser "Hilssandstein".

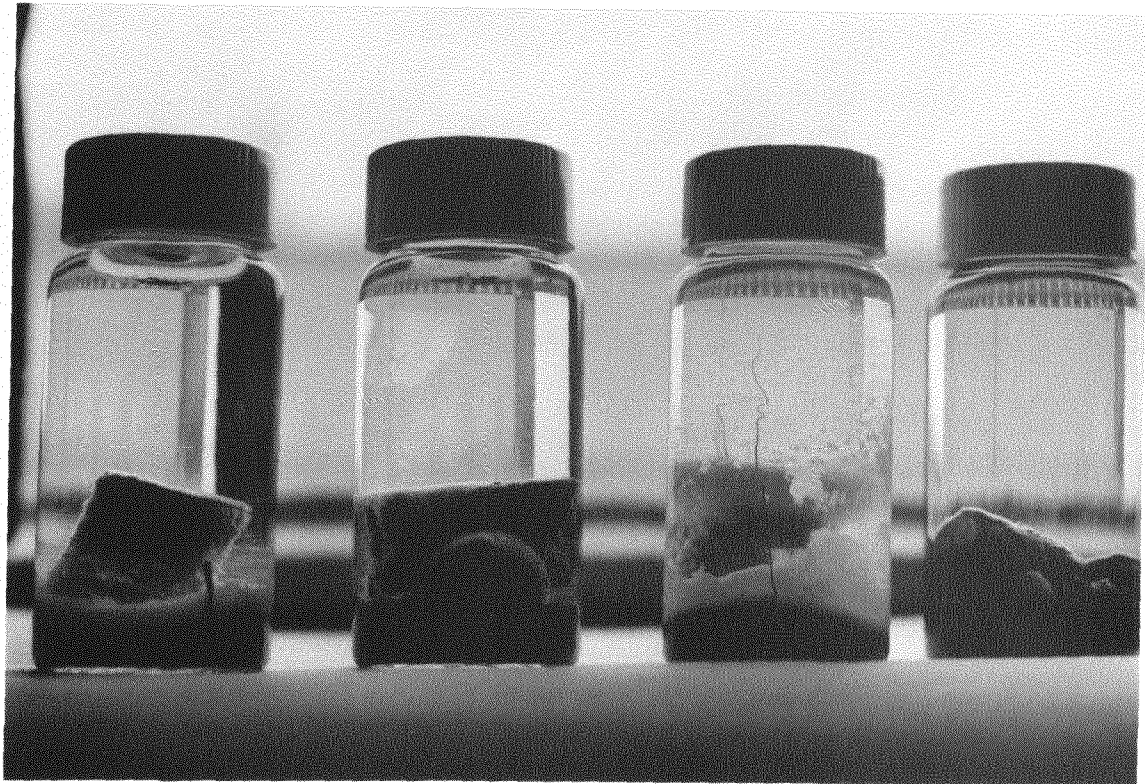


Abb. 50: Vergleich von in Zement- und Wasserglasmatrix eingebettetem, beladenem Filtermaterial nach 8 Tagen

(von links nach rechts: Wasserglasmatrix in "Hilssandstein"
Zementmatrix in "Hilssandstein"
Wasserglasmatrix in "Grubensumpf"
Zementmatrix in "Grubensumpf")

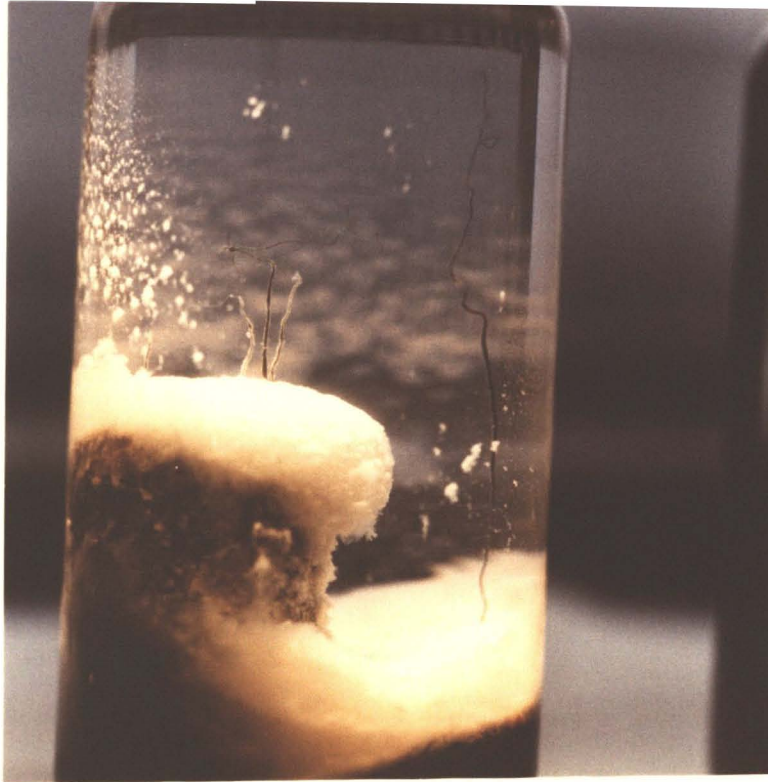


Abb. 51: Der weiße Niederschlag in der Probe "Grubensumpf" mit in Wasserglas eingegossenen beladenen AC-6120-Partikeln, nach 8 Tagen.

Der pH-Wert der Grubenwässer änderte sich von schwach-sauer (pH = 6) nach alkalisch (pH = 9 bis 10).

Aus der Eisenpulverschicht der Probenansätze wuchsen schlauchartige Gebilde aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Diese waren bei der Probe "Hilssandstein" weniger lang als bei der Probe "Grubensumpf". Bei letzterer entwickelten sich die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Schläuche aus dem Wasserglasprobenblock heraus, die demnach selbst von Eisenhydroxyden durchsetzt waren. Das Geschilderte veranschaulichen die nachfolgenden Fotos.



Abb. 52: Schlauchförmige $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildung in "Hilssandstein"

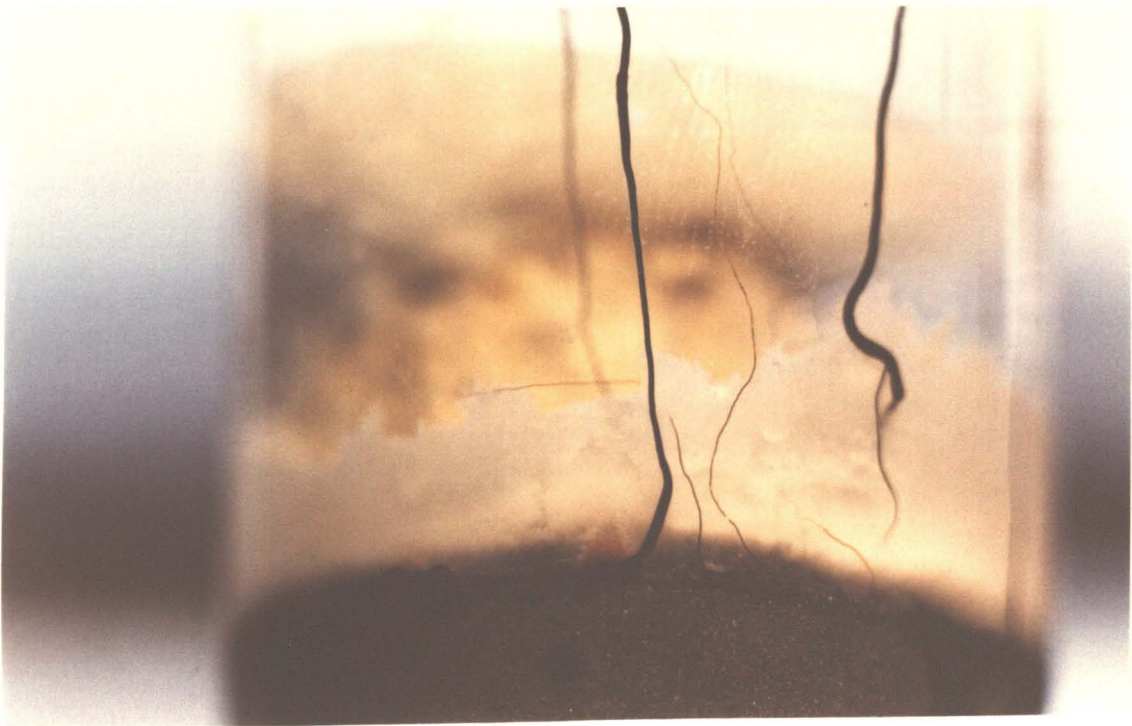


Abb. 53: Schlauchförmige $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildung in Grubensumpf



Abb. 54: Das Wachsen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gebilden auf dem Probenblock

Auf den Oberseiten der Wasserglasblöcke schied sich in beiden Grubenwässern Fe als rötliches Hydroxyd ab (siehe Abb. 55) aus dem bei der Probe "Grubensumpf" die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gebilde herauswuchsen. Diese Gebilde sind weich, aber insich sehr stabil.

Das auf den AC-6120 Partikeln als Silberverbindungen fixierte Jodid und Jodat war (nach erfolgten chemischen Umsetzungen) als Jod in den Grubenwässern gelöst und nachweisbar (siehe Abb. 55), bzw. schon beim Aushärten der Wasserglasproben als Jod freigesetzt worden.

Ein Teil des Silbers befand sich als AgCl in dem Material des Probenkörpers, wurde aber auch, wie schon erwähnt, in dem weißen Niederschlag gefunden, der u. a. aus Phosphatverbindungen besteht.



Abb. 55: Eisenhydroxid-Abscheidung auf dem Probenblock und, mit Stärke sichtbargemachtes, Jod in der Lösung

1a) Wasserglas-Proben mit nur 20 %-Härter

Test's auch in Salzlaugen aus Salzstöcken

Auch ein 20 %-ige Härterzugabe ist, im Rahmen von Abfallkonditionierungsexperimenten, als eine ebenfalls geeignete Mischung ermittelt worden. Es wurden daher mit 20 % AlPO_4 -Härter versetzte Wasserglasproben mit AgI/AgIO_3 -Mischung hergestellt.

Aber auch diese Mischung verhielt sich, wie nicht anders zu erwarten, in der Aushärtephase und im Grubenwasser analog den mit 30 %-Härter hergestellten Proben. Sie fielen sogar schon nach 24 Stunden im Grubenwasser auseinander.

Untersucht wurde auch das Verhalten von AgI/AgIO_3 beladenen Wasserglasproben mit sowohl 20- wie auch 30-% Härterzugabe in Quinärer Lauge. Auch hier trat bereits innerhalb der ersten Stunden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildung auf, wobei nach 24 Stunden der Zerfall des Probenblocks mit 20 % Härterzugabe einsetzte und Jod freigesetzt wurde. Der Probenblock mit 30 % Härter setzte nach 48 Stunden Jod frei, zerfiel aber noch nicht.

2.) Verhalten der Zement-Proben

Im allgemeinen wurden die analytischen Untersuchungen nach 4 wöchiger Auslaugzeit durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt war in den Grubenwässern mit den Zementproben noch kein Jod nachweisbar. Die Zementkörper waren allerdings bereits stark zerfallen.

Bei den Proben, die sich in Gegenwart von Eisen in den Grubenwässern befanden, war nach 6 1/2 Wochen Jod-Freisetzung, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildung und Fe^{3+} nachweisbar, ebenfalls bildete sich Wasserstoff.

Prinzipiell laufen die Reaktionen nach den in der Chemie bekannten Gleichungen ab, was auch bei den Untersuchungen in quinären Salzlauge festgestellt wurde.

LITERATUR

- (1) Stellungnahme des Arbeitskreises HAW-Produkte.
"Korrosionsexperimente an verglasten radioaktiven Abfällen -
Salzlösungen und S/V-Verhältnis". Februar 1986
- (2) J. G. Wilhelm, J. Furrer und E. Schultes; Head-end iodine
removal from a reprocessing plant with a solid sorbent.
CONF 760822 (1977). Vol. 1 p. 447-477
- (3) Doris Aßmann; Physikalische, chemische und mechanische
Untersuchungen an zementierten radioaktiven Abfallprodukten.
Report JÜL-2153, August 1987, (ISSN 0366-0885)
- (4) Th. Schon, KFA, ICT, private Mitteilung
- (5) A. F. Holleman, E. Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie,
Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1958
- (6) W. Domke; Werkstoffkunde, Girardet Verlag. Essen 1964

JÜI - 2665

August 1992

ISSN 0366-0885