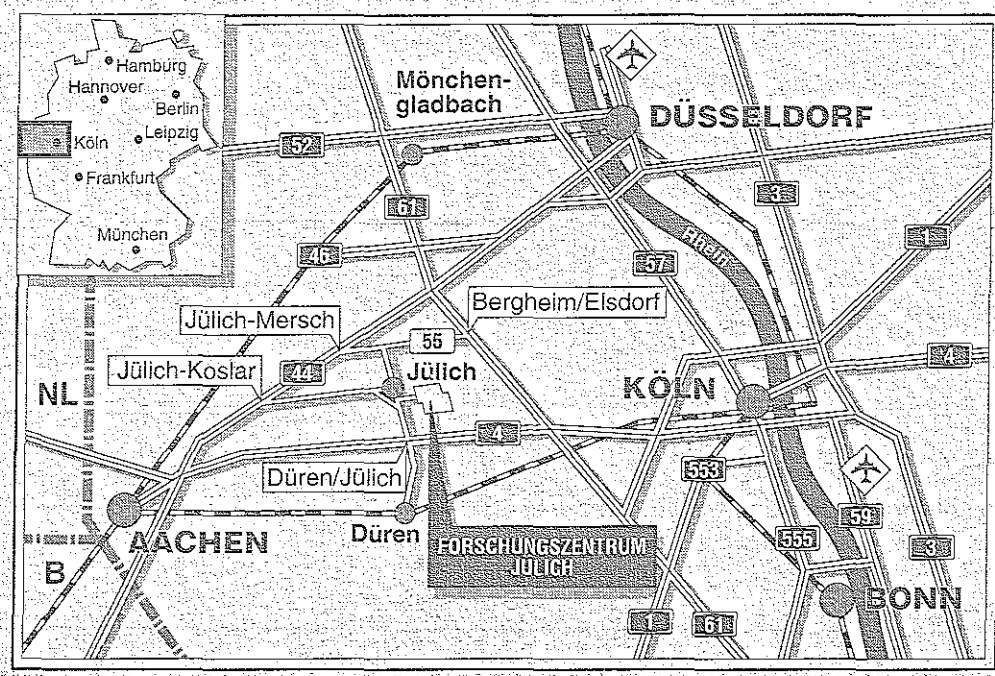
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

SELENFREISETZUNG AUS JOD-FILTERN BEI LAUGENEINBRUCH IN EIN ENDLAGER

W. Ullrich H. J. Riedel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2896
ISSN 0944-2952
Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-2896

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 0 24 61 / 61 - 61 02 · Telefax: 0 24 61 / 61 - 61 03 · Telex: 8 33 556-70 kfa d

SELENFREISETZUNG AUS JOD-FILTERN BEI LAUGENEINBRUCH IN EIN ENDLAGER

W. Ullrich H. J. Riedel

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1

Versuchsdurchführung 1

Elektrochemische Potentiale 2

I. Chemisches Verhalten der reinen Silber-Selenverbindungen in der Salzlauge mit und ohne Anwesenheit von Eisen 2

Langzeitversuch 3

Kurzzeitversuche 9

a) Silber-Selen-Verbindungen in Salzlaugen, ohne Fe-Zusatz 9
b. Silber-Selen-Verbindungen in Salzlaugen, mit Fe-Zusatz 12

II. Chemisches Verhalten der Silber-Selen-Verbindungen gegenüber Silber-Jod-Verbindungen in der Salzlauge mit und ohne Anwesenheit von Eisen 18

a) Reaktionsabläufe des Ag_2SeO_4 mit $AgIO_3$ und AgI 18
b) Reaktionsabläufe des Ag_2SeO_3 mit $AgIO_3$ und AgI 24

Zusammenfassung 26

Literatur 27

Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen von Reaktionsabläufen beim störfallbedingten Laugeneinbruch in eine Endlagerstätte [1] wurde das für Langzeitbetrachtungen ebenfalls relevante Radionuklid ^{79}Se ($T_{1/2} = 6{,}5 \times 10^4$ a) in die Störfalluntersuchungen mit einbezogen.

Bei Verfahren unter höheren Temperaturen, z. B. Auflöseschritten und Einschmelzprozessen der Spaltprodukte in Gläser oder Keramiken für deren Endlagerung, kann Selen freigesetzt werden. So verdampft z. B. metallisches Selen bei ca. 680°C und SeO_2 sublimiert bereits bei 315°C und gelangt somit in den Abgasstrom. Zusammen mit dem ebenfalls flüchtigen Jod wird dieser Abgasstrom über mit $AgNO_3$ imprägnierte Filter (AC 6120) gereinigt. Auf diesen Jodfiltern wird das Selen in Form von Silber-Selenverbindungen, z. B. als Ag_2SeO_3 oder Ag_2SeO_4, gebunden und gelangt mit diesen zur Endlagerung.

Das Verhalten dieser mit Jod und Selen beaufschlagten Filter gegenüber Salz-Laugen, bei deren störfallbedingtem Zutritt, wurde untersucht. Hierbei wurde angenommen, daß die Filter in Eisenfässern verpackt endgelagert werden und somit Eisen als Reaktionspartner im nahen Umfeld vorhanden ist.

Versuchsdurchführung

Untersucht wurden die Silber-Selenverbindungen Ag_2SeO_3 und Ag_2SeO_4 allein und im Gemisch untereinander sowie mit AgJ und $AgJO_3$.
Für die Versuche wurde eine Salzlauge (Quinäre Lauge) mit folgender Zusammensetzung benutzt:

$MgCl_2 \times 6\ H_2O$:	937,08 g/l
$CaCl_2 \times 2\ H_2O$:	39,68 g/l
$MgSO_4 \times 7\ H_2O$:	0,13 g/l
NaCl:	4,13 g/l
KCl:	1,42 g/l

Zu Simulation einer großen Eisenfaßoberfläche wurde Eisen-Pulver verwendet.

Elektrochemische Potentiale

In Analogie zu vorangegangen Versuchen [1] wurden die, infolge Bildung elektrochemischer Spannungsreihen, entstehenden Potentiale in der Salzlauge bestimmt.
Die Potentialmessungen wurden in einem offenen Gefäß durchgeführt. Als Elektroden dienten ein Eisennagel und ein Platindraht. Bei den Messungen tauchte der Pt-Draht in die Silber-Selenverbindung ein. Der Fe-Nagel befand sich in der Salzlösung ca. 4 cm von der AgSe-Verbindung entfernt.
Der Blindwert zwischen Fe-Nagel und Pt-Draht in der Salzlauge betrug 0,5 V.

Gemessen wurden folgende Mischpotentiale:

Ag_2SeO_4	1,3 V	abzüglich Blindw.	0,8 V
Ag_2SeO_3	1,1 V	abzüglich Blindw.	0,6 V
Gemisch	1,2 V	abzüglich Blindw.	0,7 V

Es wird deutlich, daß auch im Fall der Silber-Selenverbindungen bei Anwesenheit von metallischem Eisen und Zutritt einer für Salzbergwerke typischen Lauge, starke elektromotorische Kräfte die Reaktionsabläufe bestimmen.

I. Chemisches Verhalten der reinen Silber-Selenverbindungen in der Salzlauge mit und ohne Anwesenheit von Eisen

Um das chemische Verhalten der Ag-Se-Verbindungen in der Salzlauge zu untersuchen, wurden zunächst jeweils ca. 1,5 g Ag_2SeO_4 in 20 ml Proben der Salzlauge gegeben. Einer Probe wurde ca. 1,5 g Fe-Pulver hinzugefügt.
Bei der Probe mit Fe-Pulver Zusatz zeigte sich nach ca. 24 Stunden eine milchig-pelzige Schicht aus $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$. Außerdem bildete sich schwarzer Silber-Schlamm und elementares, rotes Selen. Auch war die Entwicklung von Wasserstoff zu beobachten.
Wenn Fe-Pulver zugegen war, bildeten sich die gleichen Reaktionsprodukte, auch wen Ag_2SeO_3 oder das Gemisch Ag_2SeO_4/Ag_2SeO_3 die Ausgangsverbindungen waren.

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

1. $Ag_2SeO_4 + 4\ Fe + 4\ H_2O = 4\ Fe(OH)_2 + 2\ Ag + Se$
2. $Ag_2SeO_4 + 2\ Fe + 2\ H_2O = 2\ Fe(OH)_2 + 2\ Ag + SeO_2$
3. $Ag_2SeO_3 + 3\ Fe + 3\ H_2O = 3\ Fe(OH)_2 + 2\ Ag + Se$
4. $Ag_2SeO_3 + 2\ Fe + 3\ H_2O = 2\ Fe(OH)_3 + 2\ Ag + Se$
5. $Ag_2SeO_4 + 3\ Fe + 5\ H_2O = 3\ Fe(OH)_3 + 2\ Ag + Se + 1/2\ H_2$
6. $2\ Fe + 6\ H_2O = 2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2$
7. $H_2 + Se = H_2Se$

Langzeitversuch

Ein Ansatz mit Ag_2SeO_4 als Ausgangssubstanz wurde nach 4 Monaten Standzeit im Dunkeln untersucht. Nach dieser langen Zeit hatte sich in der Probe mit Fe-Zusatz eine größere Menge Schlamm abgesetzt, bestehend aus $Fe(OH)_3$, Silber und Selen.
Die überstehenden Salzlaugen wurden mit dem ICP-Spektrometer auf Selen untersucht (siehe ICP-Spektrogramm, Abb. 1)

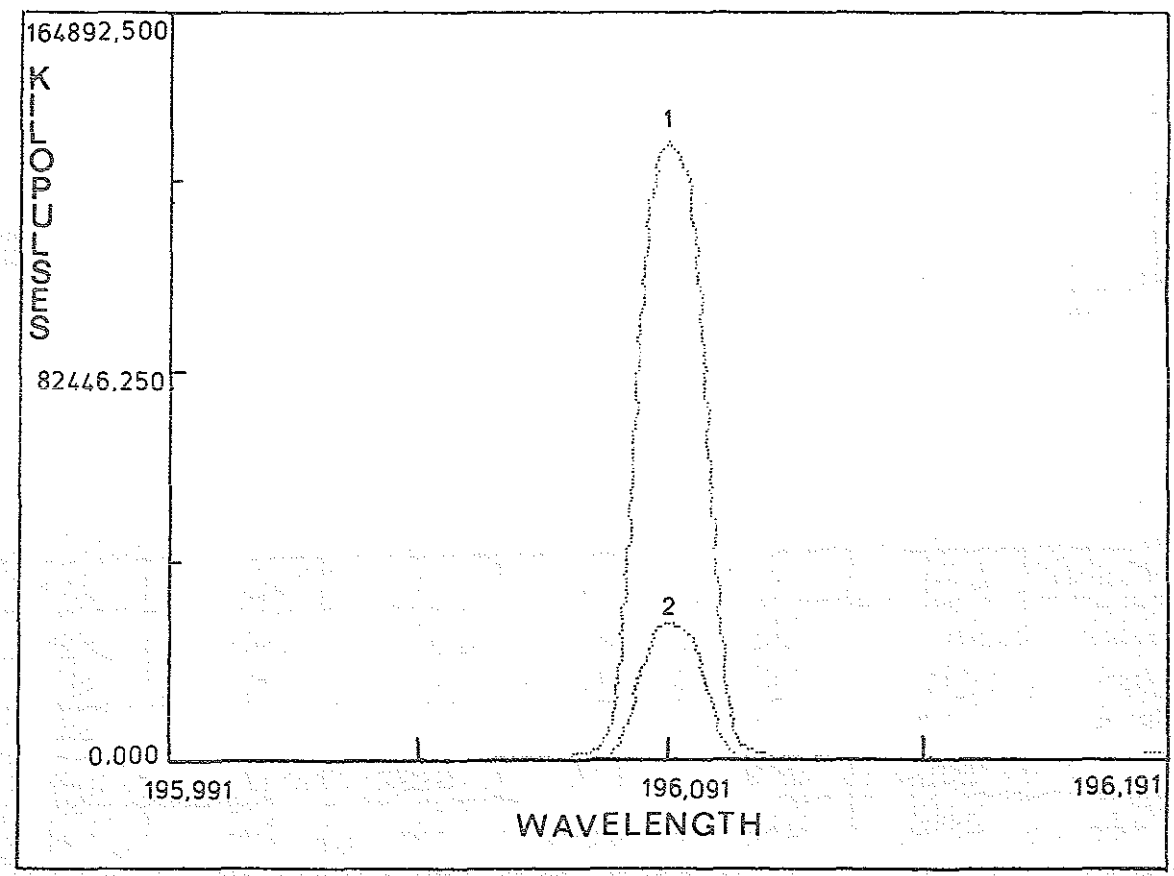


Abb. 1: Peak 1: Ansatz ohne Fe; Peak 2: Ansatz mit Fe

Die Probe ohne Eisen enthielt ca. 180 µg Se/ml, die mit Fe-Zusatz nur 20 µg Se/ml.
Die in der ersten Probe gefundenen 180 µg/ml entsprechen in etwa der Löslichkeit von Ag_2SeO_4 in H_2O mit 445 µg/ml = 102 µg Se/ml. Die geringe Selen-Konzentration in der 2. Probe verdeutlicht die Anteilnahme des Selen am Reaktionsgeschehen.
Der Schlamm aus der 2. Probe wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gemörsert, um ein möglichst homogenes Produkt zu erhalten. Dieses wurde dann röntgenspektrometrisch mit einem Rasterleketronenmikroskop untersucht (Abb. 2, Röntgenspektrogramm mit Auswertung).

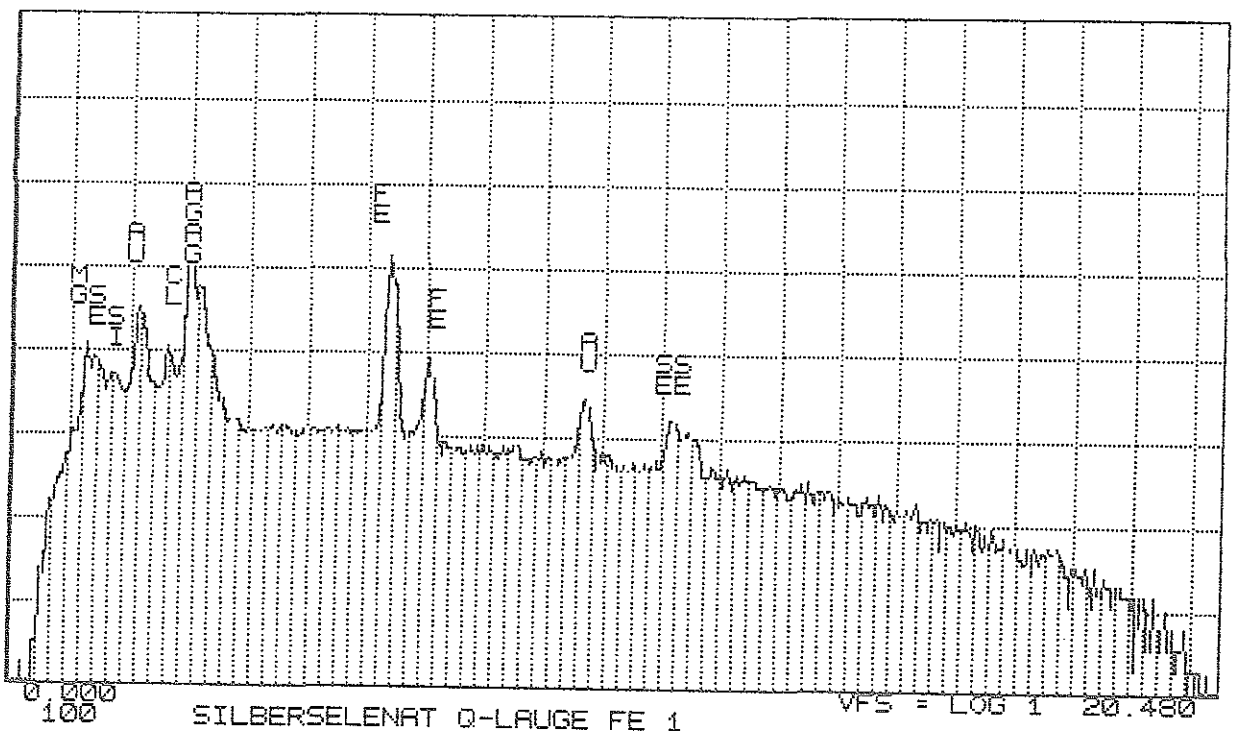


Abb. 2: Röntgenspektrogramm mit Auswertung

Element	K-ratio	Z	A	F	Atom %	Wt %
Mg-K	0.016	0.879	3.090	0.997	12.35	4.68
Ag-L	0.317	1.058	1.059	0.995	22.73	38.24
Se-K	0.078	1.062	1.017	0.000	.7.35	9.06
Cl-K	0.013	0.920	1.315	0.973	3.01	1.66
Si-K	0.006	0.878	2.094	0.95	2.67	1.17
K-K	0.000	0.909	1.150	0.992	0.00	0.00
Fe-K	0.413	0.962	1.058	0.995	51.88	45.19

Das Gewichtsverhältnis von Ag zu Se im Ag_2SeO_4 beträgt 2,7 : 2. Röntgenspektrometrisch wurde im Schlamm ein Verhältnis von 4,2 : 1 gefunden was auf ein Verschwinden von Selen schließen läßt zumal auch in der wäßrigen Phase das Se defizitär vorlag und auf einen Verlust an Selen deutet.

Unter dem Raster-Elektronenmikroskop erkannte man zwei verschiedene Kristallisationsstrukturen, siehe Bild 1 bis 3, die in der chemischen Zusammensetzung aber identisch waren.

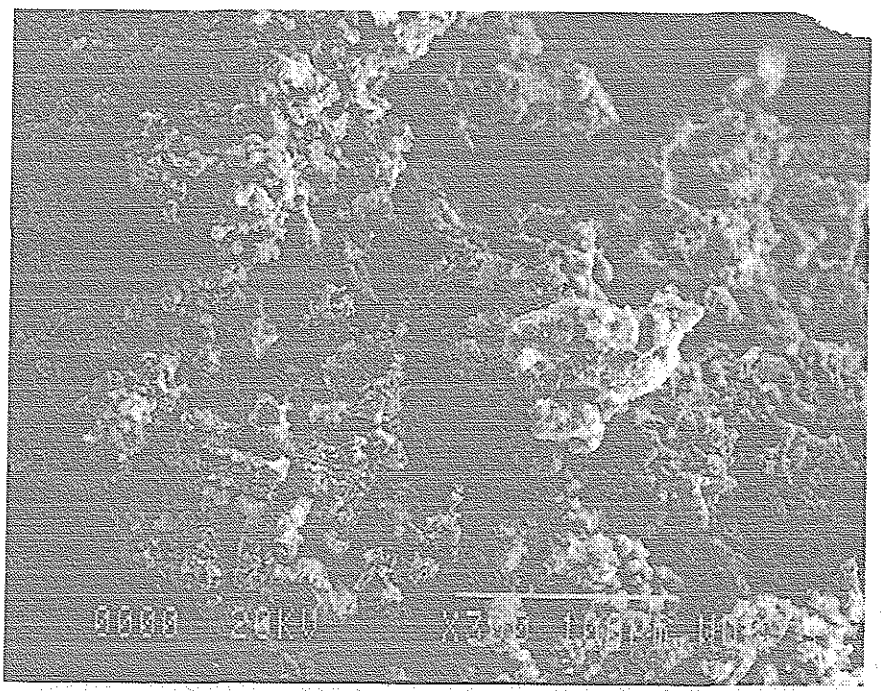


Bild 1: Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahme Schlamm (Übersicht)

Der Schlamm, der im wesentlichen aus $Fe(OH)_3$, Ag, Se, intermediären Verbindungen und nicht umgesetzten Ausgangsstoffen besteht, wurde nun mit konz. H_2SO_4 behandelt.
Zurück blieb ein schwarzer Schlamm mit roten Anteilen, der wiederum röntgenspektrometrisch und mit dem Raster-Elektronenmikroskop untersucht wurde.
Der rote Schlamm war nach dem Trocknen sehr fein, der schwarze Schlamm backte zu dicken Brocken zusammen.

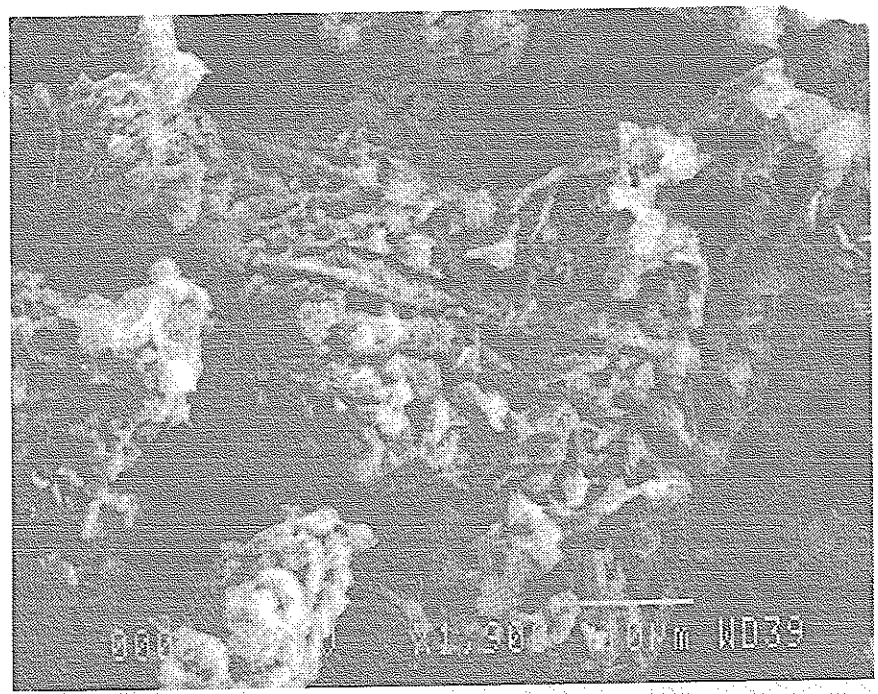


Bild 2: Kristallisationsform 1 (aus Übersicht)

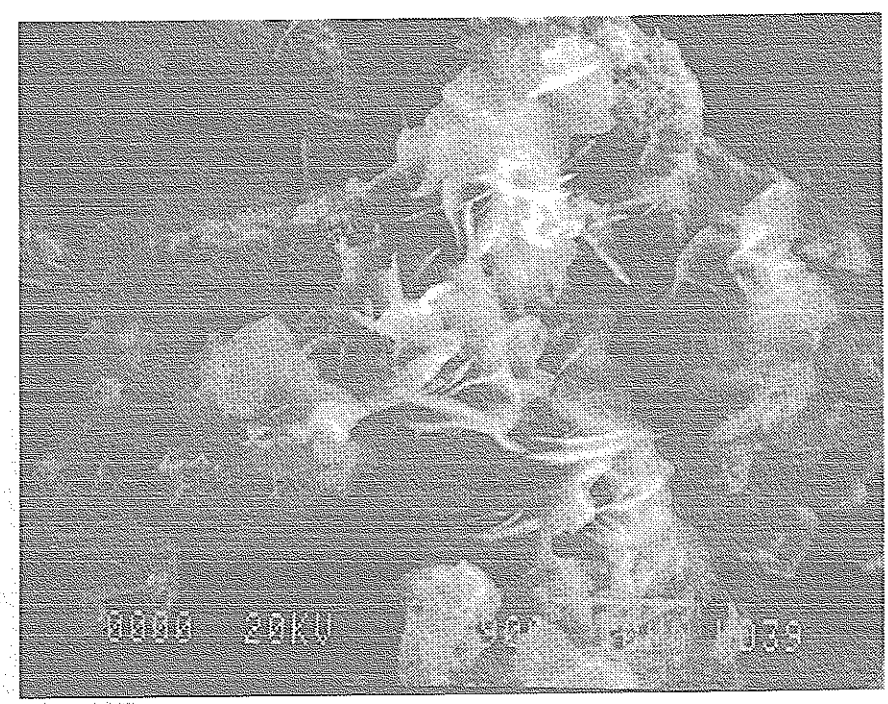


Bild 3: Kristallisationsform 2 (aus Übersicht)

Die röntgenspektrometrische Analyse ergab, daß der rote Schlamm Selen war und der schwarze Schlamm überwiegend aus Silber bestand (siehe Tab. 1 und Tab. 2).

Element	K-ratio	Z	A	F	Atom %	WT %
Mg-K	0.000	0.841	1.548	0.974	0.00	0.00
Ag-L	0.077	1.019	1.282	0.995	6.93	10.45
Se-K	0.752	1.019	1.002	1.000	72.89	80.43
Cl-K	0.0001	0.880	1.716	0.995	0.18	0.09
Si-K	0.020	0.846	3.290	0.999	14.49	5.69
K-K	0.000	0.872	1.347	0.994	0.00	0.00
Fe-K	0.022	0.926	1.046	0.909	2.63	2.06
S-K	0.007	0.850	2.026	0.997	2.87	1.29

Tab. 1: Röntgenspektrometrische Analyse des roten Schlamm-Anteils

Element	K-ratio	Z	A	F	Atom %	WT %
Mg-K	0.000	0.842	2.465	0.994	0.00	0.00
Ag-L	0.613	1.009	1.097	0.999	56.20	67.34
Se-K	0.284	0.989	1.010	1.000	32.15	28.20
Cl-K	0.000	0.879	1.382	0.961	0.03	0.01
Si-K	0.010	0.839	2.250	0.993	5.89	1.84
K-K	0.003	0.870	1.181	0.999	0.64	0.28
Fe-K	0.012	0.910	1.105	0.982	1.96	1.22
S-K	0.009	0.842	1.561	0.979	3.13	1.12

Total = 100.00 %

Tab. 2: Röntgenspektrometrische Analyse des schwarzen Schlamm-Anteils

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme läßt unterschiedliche Strukturen für den roten und den schwarzen Schlamm erkennen, siehe Bild 4 und 5.

Bild 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des roten, feinen Selen in Filterfasern

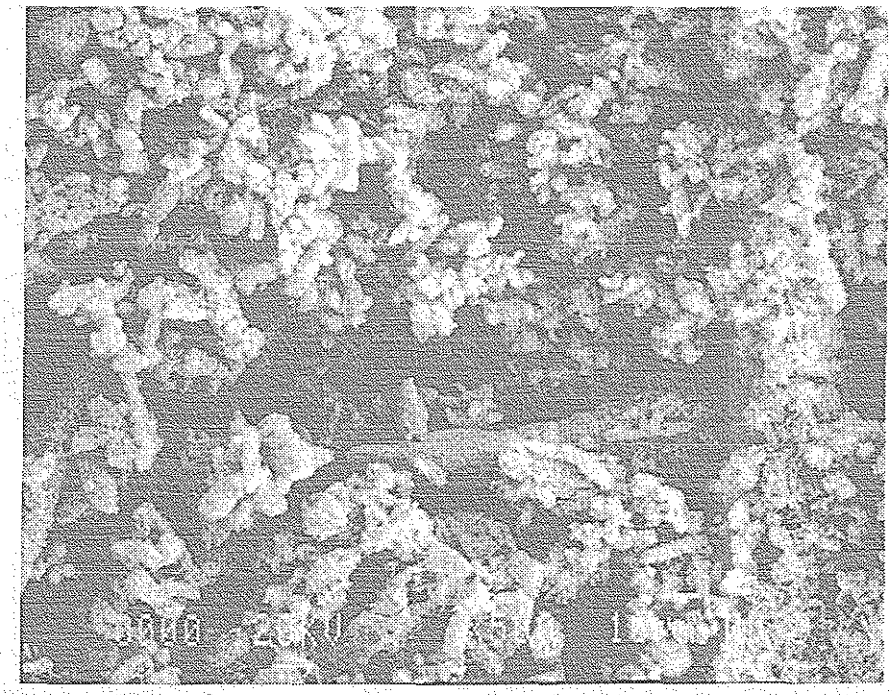


Bild 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des schwarzen Silber-Anteils

Kurzzeitversuche

a) Silber-Selen-Verbindungen in Salzlaugen, ohne Fe-Zusatz

Neben dem mit Ag_2SeO_4 mehr qualitativ angesetzten Langzeitversuch (4 Monate) wurden quantitative Versuche über kürzere Zeiträume (1 1/2 Wochen bis 4 Wochen) durchgeführt.

Zunächst wurden die reinen Substanzen:

Ag_2SeO_3 + Salzlauge
Ag_2SeO_4 + Salzlauge
Ag_2SeO_3/Ag_2SeO_4 + Salzlauge
mit jeweils ca. 1 g Einwaage in 20 ml Salzlauge angesetzt.

Nach einer 4-wöchigen Standzeit im Dunkeln wurde die sich über der ungelösten Verbindung befindliche Lauge mit dem ICP-Spektrometer auf Silber und Selen untersucht. In den Abbildungen 3 und 4 sind die ICP-Spektrogramme der Selen- und Silber-Bestimmungen dargestellt.

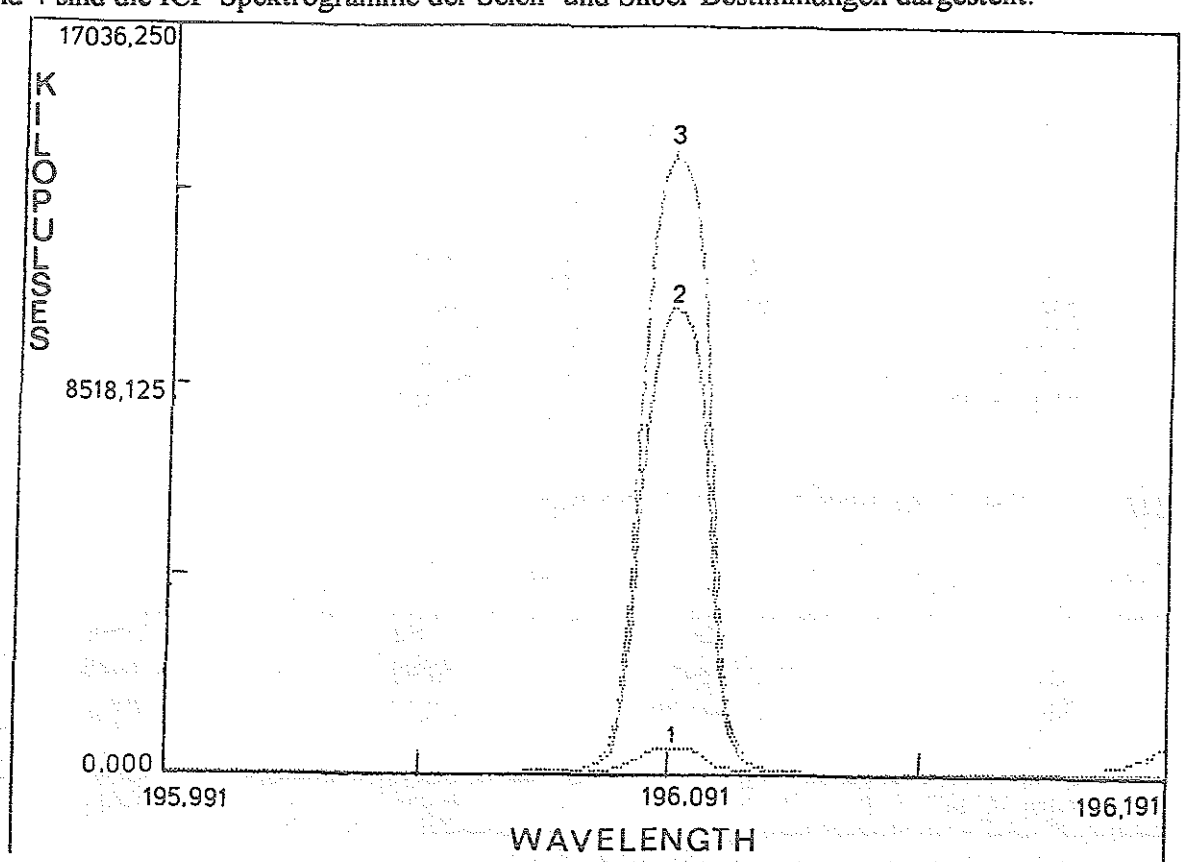


Abb. 3: Selen gelöst in der Lauge

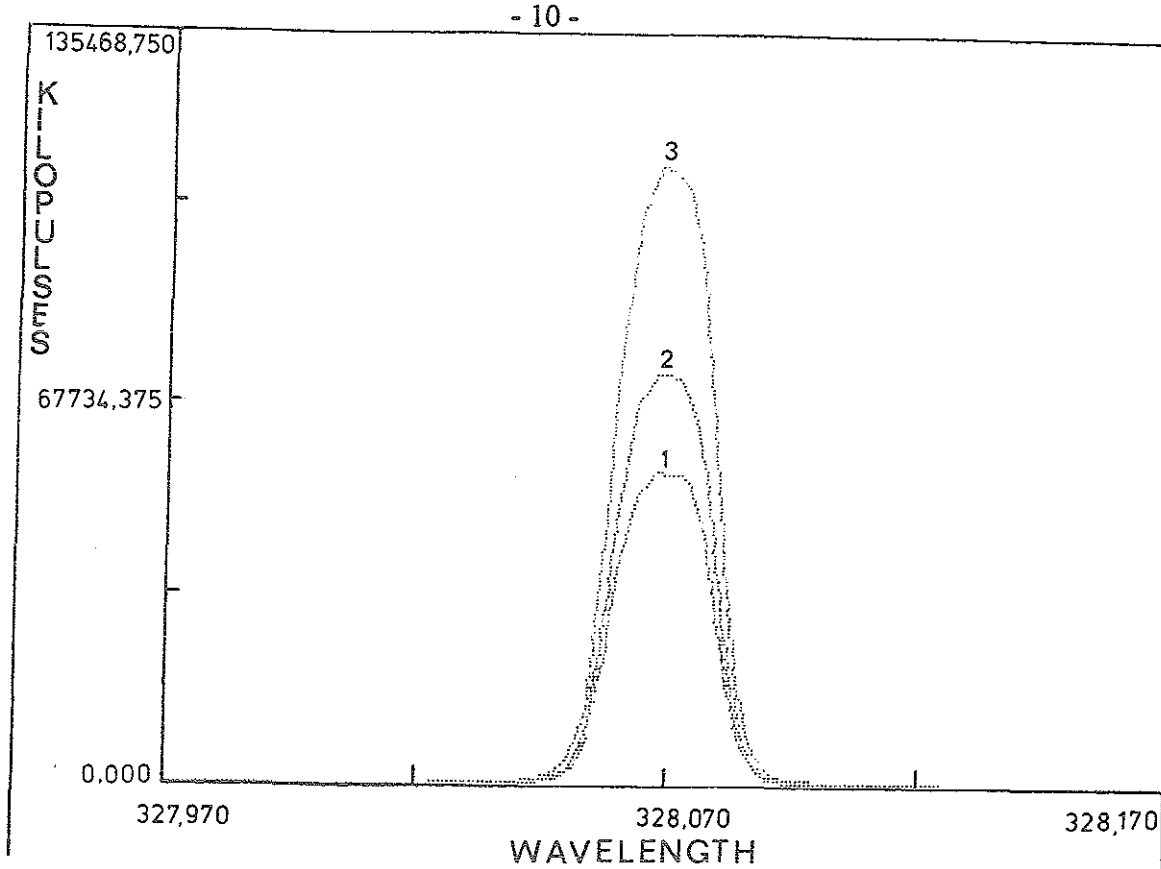


Abb. 4: Silber gelöst in der Lauge

Die Tabellen 3, 4 und 5 zeigen die Peak-Auswertungen der Selen- und Silberbestimmungen.

	Se (ppm)	Fe (ppm)	Ag (ppm)
Mean	250.457	- 2.727	1213.467
S. D.	3.510	0.012	2.478
% R. S. D.	1.401	0.442	0.204

Tab. 3: Peak- 1 Auswertung Ag_2SeO_3 in Lauge

	Se (ppm)	Fe (ppm)	Ag (ppm)
Mean	5539.970	- 2.513	636.160
S. D.	25.831	0.061	1.343
% R. S. D.	0.466	2.437	0.211

Tab. 4: Peak-2 Auswertung Ag_2SeO_4 in Lauge

	Se (ppm)	Fe (ppm)	Ag (ppm)
Mean	7645.799	- 2.285	893.850
S. D.	54.592	0.046	4.670
% R. S. D.	0.714	2.020	0.522

Tab. 5: Peak-3 Auswertung Ag_2SeO_3/Ag_2SeO_4-Gemisch in Lauge

Zur besseren Übersicht sind die in Lösung gefundenen Silber- und Selen-Konzentrationen in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengefaßt.

	Ag_2SeO_3	Ag_2SeO_4	Ag_2SeO_4/Ag_2SeO_3
Ag in mg/l	1213	636	894
Se in mg/l	250	5540	7646
Fe in mg/l		-	

Tab. 6: Ag- und Se-Konzentrationen in den Laugen

Während das Ag:Se-Verhältnis in den eingesetzten Verbindungen 2,7 : 1 beträgt, wird aus Tabelle 6 augenfällig, daß sich dieses, bei den in Salzlauge befindlichen Substanzen, sehr stark verändert.
Für Ag_2SeO_4 = 4,8 : 1 (vergleichbar mit 4,2 : 1 in dem Langzeitversuch mit Ag_2SeO_4)
Für Ag_2SeO_4 = 0,115 : 1; Für Ag_2SeO_3/Ag_2SeO_4 = 0,117 : 1

Bezogen auf die ermittelten Se-Werte ergibt sich für Ag_2SeO_3 eine Löslichkeit von 1,08 mg Se/ml Salzlauge (L = 9 x 10^{-4} mg Se/ml H_2O) und für Ag_2SeO_4 eine Löslichkeit von 25,17 mg Se/ml Salzlauge (L = 0,1 mg) Se/ml H_2O.
Der Einfluß der hochkonzentrierten Salzlösung auf die Löslichkeit ist, wie sich zeigt, ein erheblicher und verstärkt sich durch ionische Wechselbeziehungen. Für Ag_2SeO_4 wird selbst in H_2O die Gleichgewichtslöslichkeit erst nach 15 bis 20 Tagen erreicht [2]. Wie die Beeinflussung der Löslichkeit durch die hochkonzentrierte Salzlösung erfolgt, müßte in gesonderten Untersuchungen geklärt werden.

b. Silber-Selen-Verbindungen in Salzlaugen, mit Fe-Zusatz

In der folgenden Versuchsreihe wurden Ag_2SeO_3, Ag_2SeO_4 und deren Gemisch in Salzlauge mit Fe-Pulver (Einwaage jeweils ca. 1 g) versetzt. Die Probe mit Ag_2SeO_4 und Fe-Pulver wurde nach Zugabe der Salzlauge, durch offensichtlich stark exotherme Reaktionsabläufe, sofort heiß. Auffällig war eine sichtbare Bildung von rotem Selen in dem ansonsten schwarzen Schlamm.
Die zwei anderen Ansätze reagierten weniger heftig und die chemischen Reaktionen führten zu einem Schlamm, der im wesentlichen aus $Fe(OH)_3$, Ag, Se, intermediären Verbindungen und nicht umgesetzten Ausgangsstoffen besteht.
Nach 1 1/2 Wochen Standzeit im Dunkeln, wurden die sich über dem Reaktionsschlamm der einzelnen Ansätze befindlichen Salzlaugen mit dem ICP-Spektrometer auf Silber und Selen untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

	Ag_2-SeO_4 + Fe	Ag_2SeO_3 + Fe	Ag_2SeO_4/Ag_2SeO_3 + Fe
Ag in mg/l	137	346	244
Se in mg/l	3115	84	2551
Fe in mg/l	3511	2367	927

Tab. 7: Ag-, Se- und Fe-Konzentrationen in den Laugen der Ansätze mit Fe-Pulver

Die Schlämme wurden mit dem Rasterlektronenmikroskop röntgenspektrometrisch untersucht. Zuvor wurde das Probenmaterial filtriert, getrocknet und gemörsert, um eine bessere Durchmischung zu erzielen. Die röntgenspektrometrischen Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop erzielen von einzelnen Punkten der untersuchten Oberfläche (hier 10) Ergebnisse über deren chemische Bestandteile. Man erhält hiermit eine analytische Aussage, die gegenüber einer wäßrigen Methode sicher ungenauer ist, da die Oberfläche nicht ausreichend homogen und Selen von Silber und/oder Eisen überdeckt sein kann.
Die Ergebnisse zeigen die Tabellen 8, 9 und 10.

Average stoich.% data for points 1 to 10

Point	Se	Si	Cl	Ag	Fe	Se	Total
1	10.13	0.59	4.41	25.74	59.13	0.00	100.00
2	11.83	0.91	4.88	28.41	53.97	0.00	100.00
3	12.25	1.00	4.61	27.12	55.01	0.00	99.99
4	19.68	0.84	4.94	23.84	50.78	0.00	100.00
5	12.88	0.95	4.63	24.93	56.68	0.00	99.99
6	11.08	1.03	4.96	36.45	46.47	0.00	99.99
7	12.46	0.91	5.82	25.96	54.85	0.00	100.00
8	13.55	1.13	4.46	28.10	52.76	0.00	100.00
9	12.48	0.47	5.05	26.70	55.31	0.00	100.00
10	8.08	1.02	5.84	23.46	61.68	0.00	100.00
AVE.	12.42	0.88	4.96	27.07	54.66	0.00	100.00
+/-	2.98	0.21	0.51	3.68	4.22	0.00	0.00

Tab. 8: Schlamm des Ansatzes Ag_2SeO_3 in Salzlauge mit Fe-Pulver

Average stoich % data for point 1 to 10

Point	Se	Si	Cl	Ag	Fe	Se	Total
1	2.70	1.02	5.14	53.48	37.65	0.00	99.9
2	2.21	0.77	3.06	41.14	52.82	0.00	100.00
3	2.65	0.50	5.24	36.12	55.50	0.00	100.01
4	2.38	0.87	5.56	33.43	57.76	0.00	100.00
5	3.18	0.69	4.81	45.20	46.12	0.00	100.00
6	2.46	1.05	4.53	46.20	45.75	0.00	99.99
7	3.26	1.24	4.45	49.15	41.90	0.00	100.00
8	2.04	0.69	4.24	41.69	51.34	0.00	100.00
9	2.82	0.71	4.42	48.03	44.02	0.00	100.00
10	2.41	0.41	4.73	33.03	59.42	0.00	100.00
AVE.	2.61	0.79	4.62	42.75	49.23	0.00	100.00
+/-	0.39	0.25	0.69	6.92	7.35	0.00	0.00

Tab. 9: Schlamm des Ansatzes Ag_2SeO_4 in Salzlauge mit Fe-Pulver

Average stoich.% data for points 1 to 10

Point	Se	Si	Cl	Ag	Fe	Se	Total
1	5.07	0.52	6.50	31.71	56.20	0.00	100.00
2	3.77	0.52	2.74	41.98	50.99	0.00	100.00
3	6.45	0.25	2.72	32.43	58.14	0.00	99.00
4	4.35	0.49	3.66	33.58	57.93	0.00	100.01
5	5.50	0.71	2.98	30.43	60.38	0.00	100.00
6	5.06	0.49	2.05	29.86	62.54	0.00	100.00
7	5.63	0.74	3.32	29.43	60.87	0.00	99.99
8	5.09	0.55	3.12	30.58	60.67	0.00	100.01
9	5.41	0.41	3.40	27.56	63.22	0.00	100.00
10	5.11	0.72	3.43	37.58	53.17	0.00	100.01
AVE	5.14	0.54	3.39	32.51	58.41	58.41	0.00
+/-	0.72	0.15	1.19	4.30	3.99	0.00	100.00

Tab. 10: Schlamm des Ansatzes Ag_2SeO_3-Ag_2SeO_4 Gemisches in Salzlauge mit Fe-Pulver

Wie bei den Versuchen reiner Ag-Se-Verbindungen (Ag : Se = 2,7 : 1) in Salzlauge, traten auch hier bei den Ansätzen mit Fe-Pulver Zusatz starke Abweichungen im Verhältnis Ag : Se gegenüber dem Ausgangsverhältnis = 2,7 : 1 auf.
Mit Werten:
Ag_2SeO_3 + Fe = 4,12 : 1
Ag_2SeO_4 + Fe = 0,04 : 1
Gemisch + Fe = 0,1 : 1
sind diese Ag : Se-Verhältnisse durchaus vergleichbar mit denen der reinen Substanzen in der Salzlauge (siehe Tab. 6 und 7).
Die röntgenspektrometrisch ermittelten und in den Tabellen 8, 9 und 10 angegebenen Werte ergeben, in der zuvor angegebenen Reihenfolge, Ag : Se-Verhältnisse von:
Ag : Se = 2,18 : 1
Ag : Se = 16,38 : 1
Ag : Se = 6,32 : 1
was, wie schon bei dem Langzeitversuch (siehe Seite: 5), auf einen Verlust von Selen während der Reaktionsabläufe schließen läßt.

Bleiacetat-Papier wird durch H_2Se schwarz gefärbt [3].
Die Untersuchungen zeigten sowohl bei Ag_2SeO_3, Ag_2SeO_4 und dem Gemisch in Gegenwart von Fe-Pulver in der Salzlauge eine Schwarzfärbung des Bleiacetat-Papiers im Gasraum über den Proben.
Daraufhin wurde der Schlamm in den bereits röntgenspektrometrisch untersuchten Proben, auch wegen der nicht eindeutigen Aussage für Ag_2SeO_3 + Fe, näher untersucht.
Hierzu wurde das noch vorhandene Material in HNO_3 gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert und mit dem Rasterelektronenmikroskop röntgenspektrometrisch untersucht. Der unlösliche Anteil war reines Silberchlorid, siehe Tabelle 11 und Abbildung 5.

Element	K-ratio	Z	A	F	Atom %	Wt %
Se-L	0.000	1.040	1.744	0.994	0.00	0.00
Si-K	0.004	0.866	1.623	0.987	1.09	0.45
Cl-K	0.297	0.907	1.174	0.958	51.89	26.66
Ag-L	0.693	1.042	1.135	1.000	46.21	72.24
Fe-K	0.007	0.944	1.115	1.000	0.80	0.65

Tab. 11: Röntgenspektrometrische Analyse des HNO_3 Löserückstands

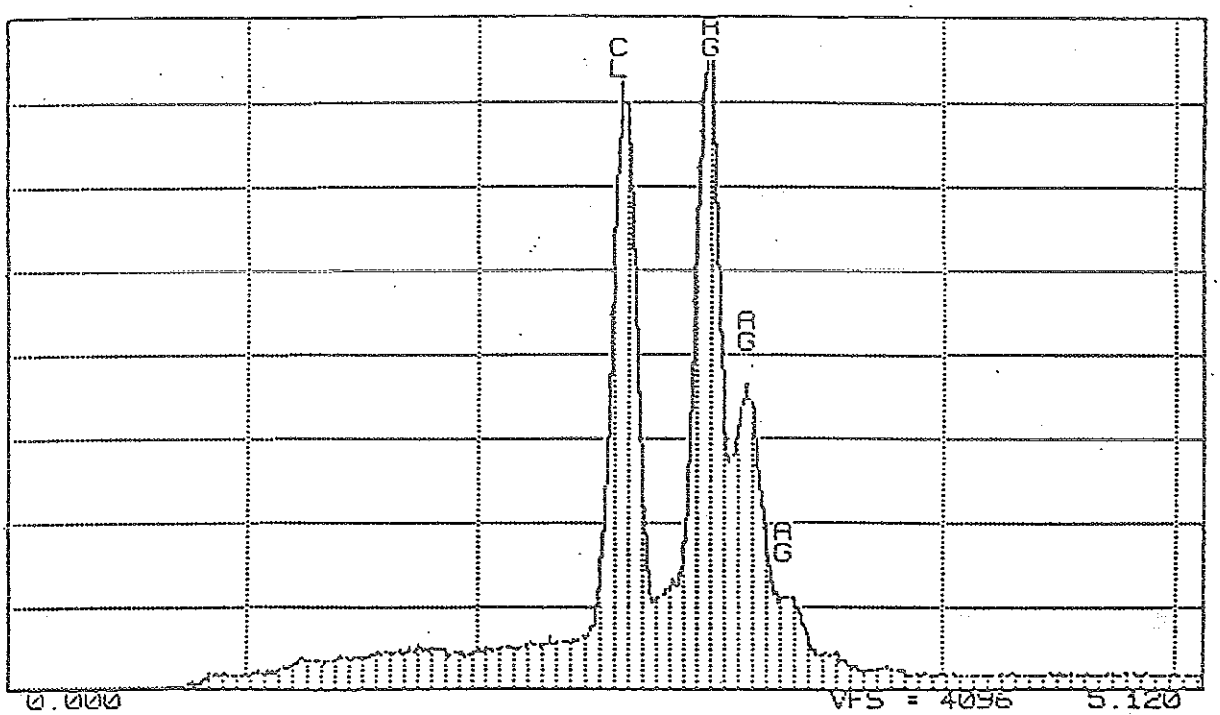


Abb. 5: Röntgenspektrogramm des HNO_3-Löserückstands

Der in HNO_3 lösliche Anteil, d. h. das Filtrat, wurde auf ein Lösungsvolumen von 100 ml gebracht und mit dem ICP-Spektrometer auf Selen untersucht.

	SE (ppm)
Mean	1313.227
S. D.	6.501
% R. S. D.	0.495

Tab. 12: ICP-Analyse auf Se vom Ag_2SeO_3-Schlamm

	SE (ppm)
Mean	1034.184
S. D.	3.835
% R. S. D.	0.371

Tab. 13: ICP-Analyse auf Se vom Ag_2SeO_4-Schlamm

	SE (ppm)
Mean	2274.127
S. D.	6.106
% R. S. D.	0.269

Tab. 14: ICP-Analyse auf Se vom Gemisch-Schlamm

In der nachfolgenden Tabelle 15 sind die in den Schlämmen (Sümpfe) ermittelten Selen-Konzentrationen zusammenfassend mit den zuvor gefundenen Selenkonzentrationen tabellarisch dargestellt.

	Ag_2SeO_3	Ag_2SeO_3 + Fe	Ag_2SeO_4	Ag_2SeO_4 + Fe	Ag_2SeO_4/ Ag_2SeO_3	Ag_2SeO_4/ Ag_2SeO_3+Fe
Ag in mg/l	1213	346	636	137	894	244
Se in mg/l	250	84	5540	3115	7647	2551
Fe in mg/l		2367		3511		927
Se in Sumpf		1313		1034		2274

Tab. 15: Gegenüberstellung der Selen-Konzentrationen in den Salzlaugen und in den Sümpfen

Die mit dem ICP-Spektrometer ermittelten Ergebnisse bestätigen die Aussage der röntgenspektrometrischen Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop. Die teilweise starken Unterschiede der Analysenwerte zwischen beiden Bestimmungsmethoden liegt an der punktuellen Oberflächenanalyse der Röntgenspektrometrie des Elektronenmikroskopes, die ungenauer ist. So läßt sich auch erklären, daß bei dem Ansatz mit Ag_2SeO_3 kein Selenverlust festgestellt wurde.

Die Auswertung der mit dem ICP-Spektrometer erhaltenen Analysewert für die mit HNO_3 aufgelösten Schlämme (Sümpfe), befindet sich in der Tabelle 16.

Probe	Sumpf in g gesamt	Restsumpf in g	Se Soll in g	Se gefunden in g
Ag_2SeO_3 + Fe	3,1901	2,7433	0,3593	0,1516
Ag_2SeO_4 + Fe	2,7990	2,4187	0,2717	0,1202
Ag_2SeO_4/ Ag_2SeO_3 + Fe	6,2943	4,9739	0,6090	0,2878

Tab. 16: Auswertung der ICP-Analysen des Sumpfmaterials

Das Ergebnis der Auswertung der ICP-Analysen ist, daß ca. 50 % des Selens fehlen.
Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse zum Verhalten der Ag-Se-Verbindungen in Salzlaugen mit Fe-Zusatz zeigt Tabelle 17. Die jeweiligen gefundenen Se-Mengen in den Lösungen und den Sümpfen werden den eingesetzten Se-Mengen gegenübergestellt. Da nur geringe Mengen der Ausgangssubstanzen in Lösung gehen, beeinträchtigen diese in der Gesamtbilanzierung nicht die um 50 % liegenden Selen-Verluste.

Probe	Eingesetzte Se-Menge in g	Gefundene Se-Menge in g	Verlust in %	Gefundene Se-Menge in Lösung in g	Gefundene Se-Menge im Sumpf in g
Ag_2SeO_3 + Fe	0,361	0,153	57,5	0,002	0,152
Ag_2SeO_4 + Fe	0,334	0,183	45,4	0,062	0,121
Gemisch Ag_2SeO_3/ Ag_2+SeO_4 + Fe	0,660	0,339	48,7	0,051	0,288

Tab. 17: Zusammengefaßte Ergebnisse

Da Selen als flüchtiges H_2Se mit Bleiacetatpapier nachgewiesen werden konnte, muß es als H_2Se, während der Reaktionsabläufe der Silber-Selen-Verbindungen mit Fe-Pulver in der hochkonzentrierten Salzlauge, entwichen sein.
Nach Literaturangaben [3] kann das Gas (H_2Se) aus Selenverbindungen mit naszierendem Wasserstoff entstehen, wobei kolloides, rotes Selen als Zwischenprodukt auftritt.
Naszierender Wasserstoff kann z. B. nach den Gleichungen:

$$Ag_2SeO_4 + 3\ Fe + 5\ H_2O = 3\ Fe(OH)_3 + 2\ Ag + Se + 1/2\ H_2$$

$$2\ Fe + 6\ H_2O = 2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2$$

entstehen (siehe Gleichungen 5 und 6, Seite 3).
Selenwasserstoff ist allerdings eine wenig beständige Verbindung. So fällt aus wässerigen Lösungen unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs bald rotes Selen aus [4].

II. Chemisches Verhalten der Silber-Selen-Verbindungen gegenüber Silber-Jod-Verbindungen in der Salzlauge mit und ohne Anwesenheit von Eisen

Erwartungsgemäß sind auch hier die Reaktionsabläufe sehr komplex, teilweise stark exotherm und sie führen zur $Fe(OH)_3$-, AgCl-, Ag-, Se-Schlammbildung sowie Freisetzung von elementarem Jod und H_2Se.

a) Reaktionsabläufe des Ag_2SeO_4 mit $AgIO_3$ und AgI

Bei dem $AgIO_3/Ag_2SeO_4$/Fe-Gemisch wurde schon nach 3 Std. Jod in die Gasphase freigesetzt, was mit Stärke getränktem Filterpapier im Gasraum über der Salzlauge nachgewiesen wurde.

Gleichzeitig trat starke $Fe(OH)_3$- Bildung auf. Nach 24 Std. bildeten sich an den Wänden des Probefläschchens nadelförmige Kristalle, bei denen es sich um Calciumjodid handelt, das aus wäßrigen Lösungen als Hexahydrat $CaI_2 \times 6H_2O$ auskristallisiert [5].

Das Röntgenspektrum eines solchen Kristalls, siehe Abbildung 6, zeigt neben Ca und I aber auch noch andere Elemente.
Um genaueren Aufschluß über den Kristall zu erhalten und bessere Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zu erzielen, wurde der Kristall mit Gold bedampft.

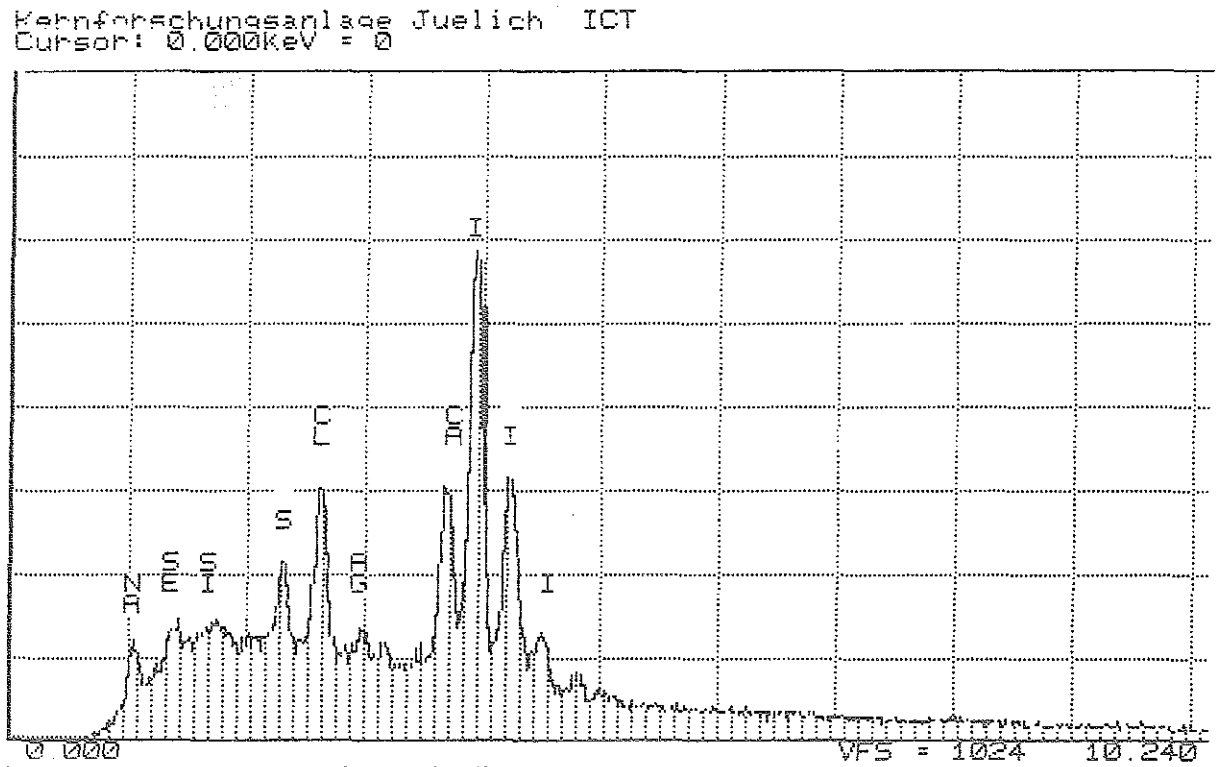


Abb. 6. Röntgenspektrum eines Kristalls

Bild 6 zeigt die Aufnahme eines solchen mit Gold bedampften Kristalls mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Erkennbar ist, daß sich auf dem nadelförmigen Kristall weitere Kristalle gebildet haben.
Zunächst wurde die glatte Fläche des Kristalls, d. h. der linke Teil des Kristalls auf Bild 6 röntgenspektroskopisch untersucht, siehe Abbildung 7.

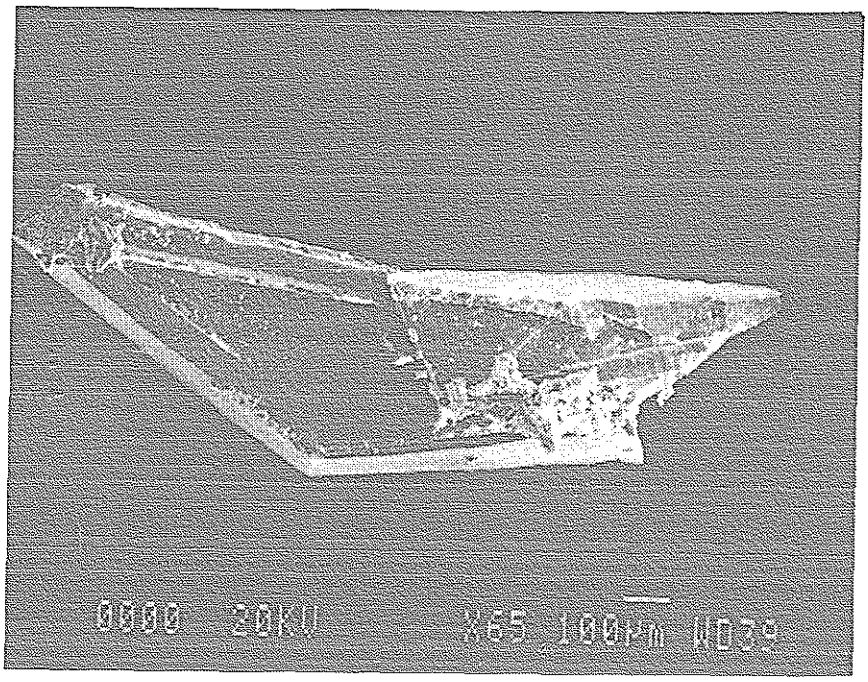


Bild 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines an der Glaswandung gebildeten Kristalls

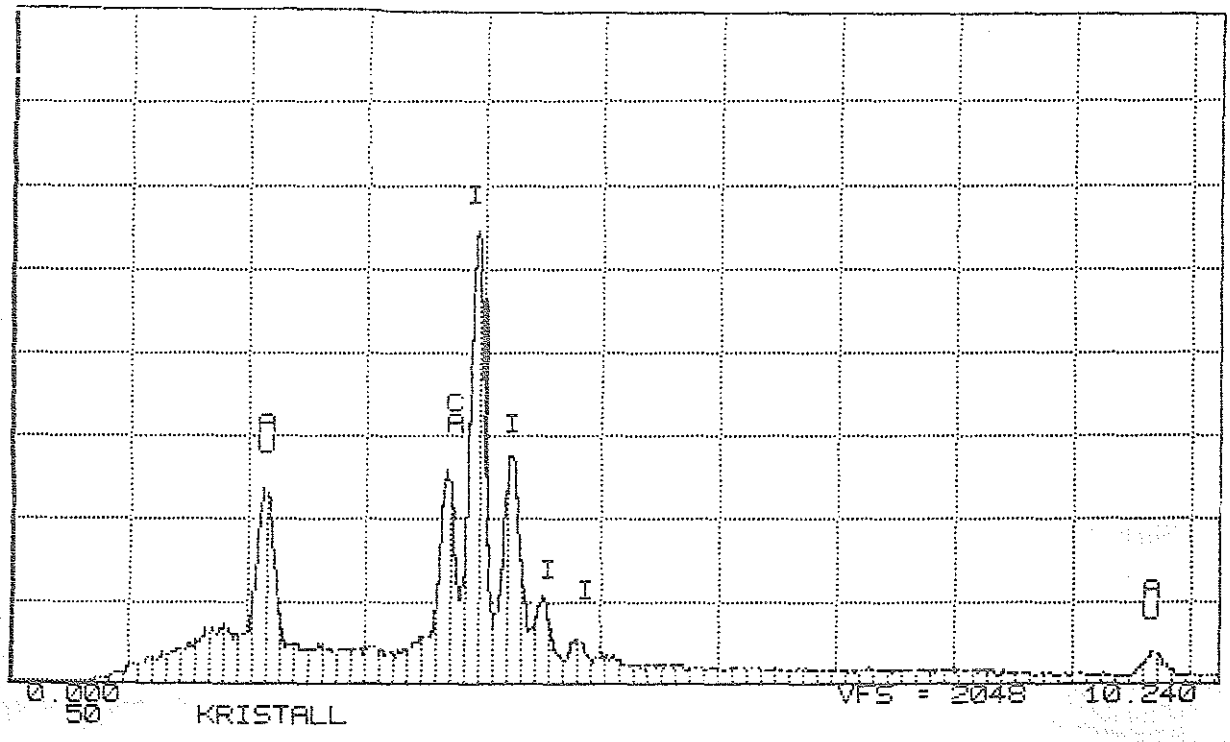


Abb. 7: Röntgenspektrum einer Kristallfläche

Die röntgenspektroskopische Analyse zeigt, daß der große Kristall aus Calcium und Jod besteht (siehe Abb. 7). Die Analyse der sich auf dem großen Kristall abgeschiedenen kleineren Kristalle zeigte, daß es sich hierbei um zwei verschiedene Kristalltypen handelt.
Die Kleinstkristalle bestanden aus NaCl, siehe Abbildung 8 und Bild 7.

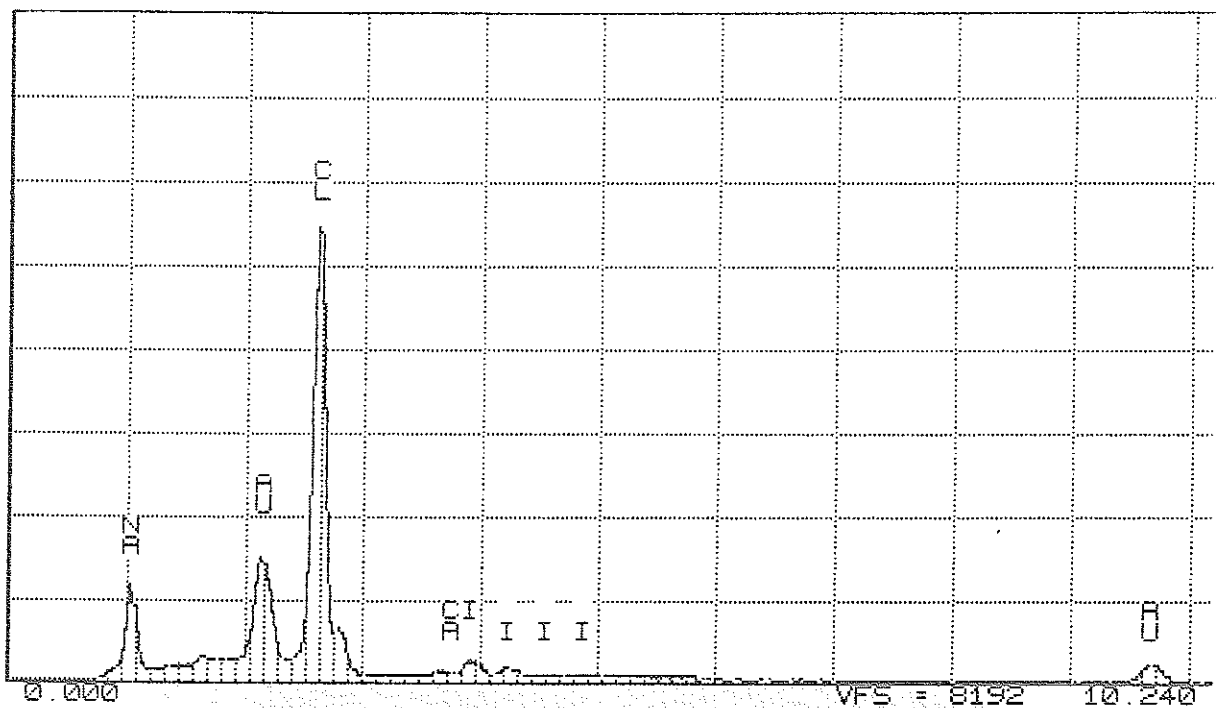


Abb. 8: Röntgenspektrum Kleinstkristall

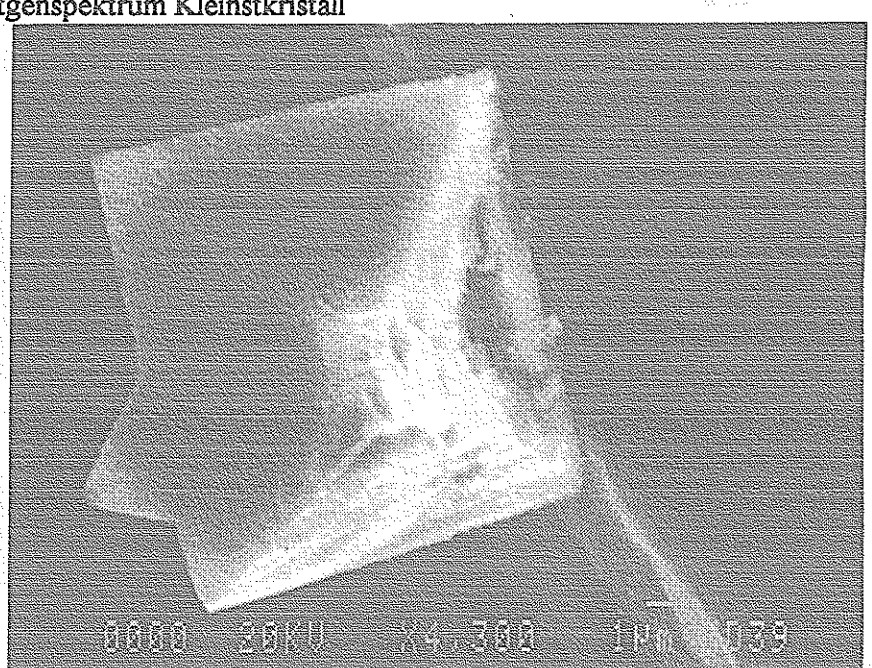


Bild 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des NaCl-Kristalls

Die Kristallansammlung, rechts unten auf dem großen Kristall (Bild 6), besteht überwiegend aus AgCl, siehe Abbildung 9 und Bild 8.

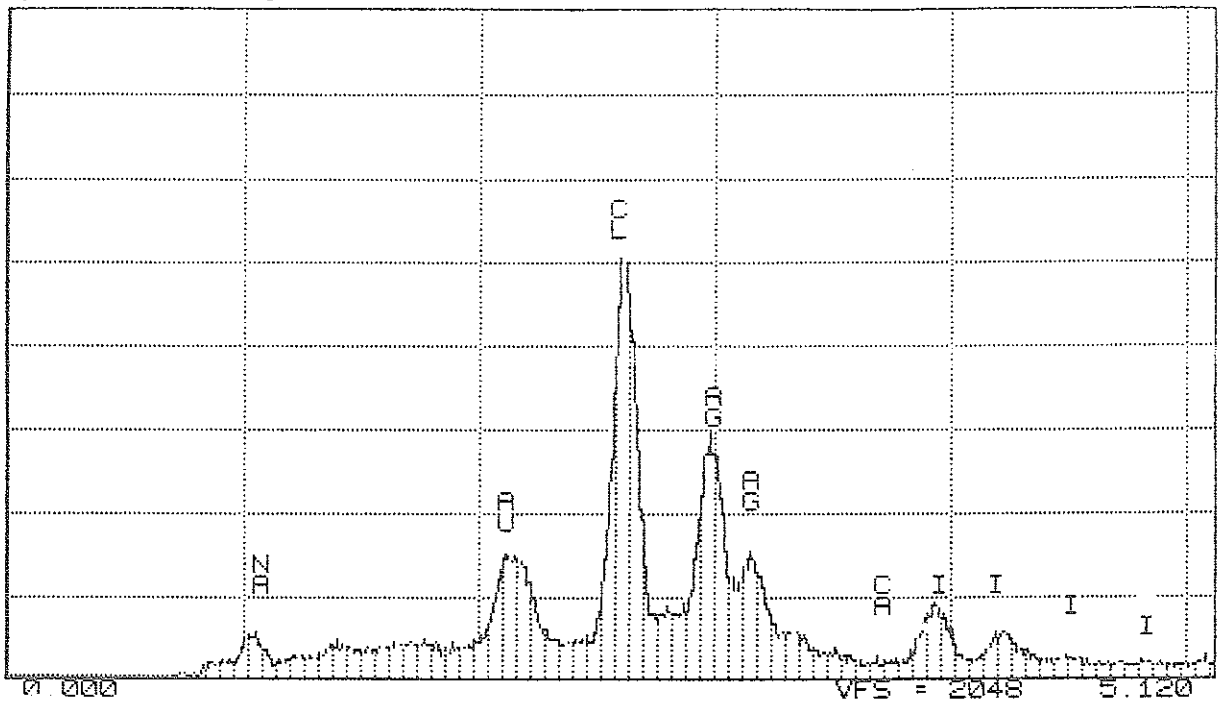


Abb. 9: Röntgenspektrum Kristallansammlung

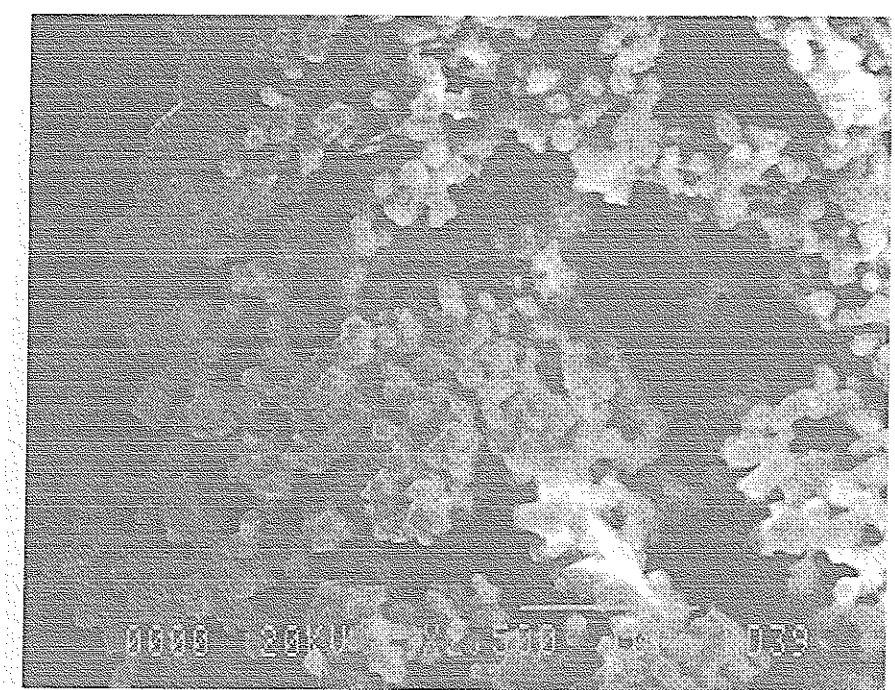


Bild 8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der AgCl-Kristalle

Bei dem $AgIO_3/Ag_2SeO_4$-Gemisch ohne Eisen verfärbte sich der Sumpf, durch Bildung der roten Form des elementaren Selen, leicht rosa. War elementares Eisen zugegen, war Selen, durch die starke $Fe(OH)_3$-Bildung und damit verbundenen Braunfärbung des Sumpfes nicht erkennbar.
Bei dem $AgI/Ag_2SeO_4/Fe$-Gemisch bildete sich rechts bald (ca. 1 Std.) milchig-trübes $Fe(OH)_2$, das sich allmählich zum $Fe(OH)_3$ aufoxidierte und nach 6 Std. war Jod nachweisbar. Bei dieser Probe ohne Eisenzusatz konnte elementares Jod erst einwandfrei nach einer Woche im Gasraum über der Salzlauge nachgewiesen werden.

Eine analytische Untersuchung der Proben erfolgte nach 1 1/2 Wochen mit dem ICP-Spektrometer und dem Rasterlektronenmikroskop. Zunächst wurde das in Lösung befindliche und das im Niederschlag (Sumpf) vorhandene Selen mit dem ICP-Spektrometer bestimmt. Die folgenden Selen-Werte wurden gefunden:

Probe	Eingesetzte Se-Menge in g	Gefundene Se-Menge in g	Gefundene Se-Menge in Lösung in g	Gefundene Se-Menge im Sumpf in g
$Ag_2SeO_4/AgIO_3/Fe$	0,2185	0,2236	0,035	0,1886
$Ag_2SeO_4/AgIO_3$	0,2193	0,2484	0,2483	0,0002
$Ag_2SeO_4/AgI/Fe$	0,2156	0,2548	0,038	0,2168
Ag_2SeO_4/AgI	0,2052	0,2153	0,215	0,00034

Tab. 18: Selen-Bilanzierung nach 1 1/2 Wochen Standzeit

Es zeigt sich, daß das Ag_2SeO_4 in Gegenwart von $AgJO_3$ und AgI in der Salzlauge in Lösung geht. Bei zusätzlicher Anwesenheit von Fe befindet sich das Selen im Sumpf, was darauf schließen läßt, daß sich Eisen-Selen-Verbindungen gebildet haben.
Nach 1 1/2 Wochen Standzeit treten in dieser Versuchsreihe keine Selenverluste auf, im Gegensatz zu den Versuchen ohne den Zusatz von Silber-Jod-Verbindungen, bei denen sich ca. 50 % des Selen als H_2Se verflüchtigte.
Es wurden nun Proben mit Ag_2SeO_4 mit $AgIO_3$ oder AgI und Fe-Zusatz nach 4 Wochen Reaktionszeit auf Selen untersucht. Hierbei zeigte es sich, daß bei längerer Standzeit, in Gegenwart von Silber-Jod-Verbindungen, Selen doch flüchtig wird, siehe Tabelle 19.

Probe	Eingesetzte Se-Menge in g	Gefundene Se-Menge in g	Verlust in %	Gefundene Se-Menge in Lösung in g	Gefundene Se-Menge im Sumpf in g
$Ag_2SeO_4/AgJO_3$ + Fe	0,2083	0.1690	19	0.003	0,1687
Ag_2SeO_4/AgJ + Fe	0,2057	0,1194	42	0,0006	0,1188

Tab. 19: Selen-Bilanzierung nach 4 Wochen Standzeit

Es treten mit Ag_2SeO_4 in der Salzlauge und Gegenwart von Eisen also auch mit den Ag-Jodverbindungen Reaktionen auf, die zum flüchtigen H_2Se führen. Sich möglicherweise bildende Eisen-Selen-Jod-Verbindungen, die die Ergebnisse nach 1 1/2 Wochen Standzeit suggerierten, können dann nur eine verzögerte Freisetzung von Selen bewirken. Nach 4 Wochen Standzeit waren 20 bis 40 % Selenverlust festzustellen, der nach weiteren 2 Wochen auf 60 resp. 85 % stieg. Für Langzeitbetrachtungen bedeutet das, daß sowohl Jod als auch Selen bei einem Laugeneinbruch als Gas freigesetzt werden.

Bei den Probenansätzen mit $AgIO_3$ und AgI entwicht elementares Jod bei Anwesenheit des Ag_2SeO_4 intensiver. So war in den Sümpfen der mit Fe angesetzten Proben, nach 1 1/2 Wochen nur noch 15 % des eingesetzten Jod (in der jeweiligen Ausgangsverbindung) vorhanden.

b) Reaktionsabläufe des Ag_2SeO_3 mit $AgIO_3$ und AgI

Abschließend wurde das Verhalten von Ag_2SeO_3 in Gegenwart von Silber-Jod-Verbindungen und Eisen untersucht. Nach einer Standzeit über vier Wochen zeigte sich auch bei dieser Versuchsreihe, daß das Selen, wenn auch verzögert, als H_2Se freigesetzt wird.
Tabelle 20 zeigt die mit dem ICP-Spektrometer bestimmten Selenwerte.

Der Selen-Bilanzierung ist zu entnehmen, daß auch hier deutliche Selenverluste auftreten.
Nach weiteren 4 Monaten Standzeit wurde in den Lösungen, der mit Eisenpulver angesetzten Proben kein Selen mehr gefunden. In den Sümpfen dieser Proben war der Selenanteil um 34 % resp. 32 % gegenüber den Werten in Tabelle 20 verringert, das Selen hat sich demzufolge auch hieraus verflüchtigt.

In den Probenansätzen mit Ag_2SeO_3 und Silber-Jod-Verbindungen ist ebenfalls eine kräftige Jod-Entwicklung zu beobachten. Die Reaktionssümpfe wurden röntgenspektrometrisch auf Jod unter sucht. Es zeigte sich, daß nur in der Probe Ag_2SeO_3/AgI noch eine Restmenge der Ausgangsverbindung vorhanden war, siehe Abbildung 10.

Probe	Eingesetzte Se-Menge in g	Gefundene Se-Menge in g	Verlust in %	Gefundene Se Menge in Lösung in %	Gefunde Se-Men im Sum in g
$Ag_2SeO_4/AgJO_3$	0,2605	0,2213	15	0,105	0,1163
Ag_2SeO_3/AgJ	0,2790	0,22176	20,5	0,1114	0,1104
$Ag_2SeO_3/AgJO_3$ + Fe	0,2416	0,20066	17	< 0,0001	0,2066
Ag_2SeO_3/AgJ + Fe	0,2486	0,1921	22,7	< 0,0001	0,1921

Tab. 20: Selen-Bilanz

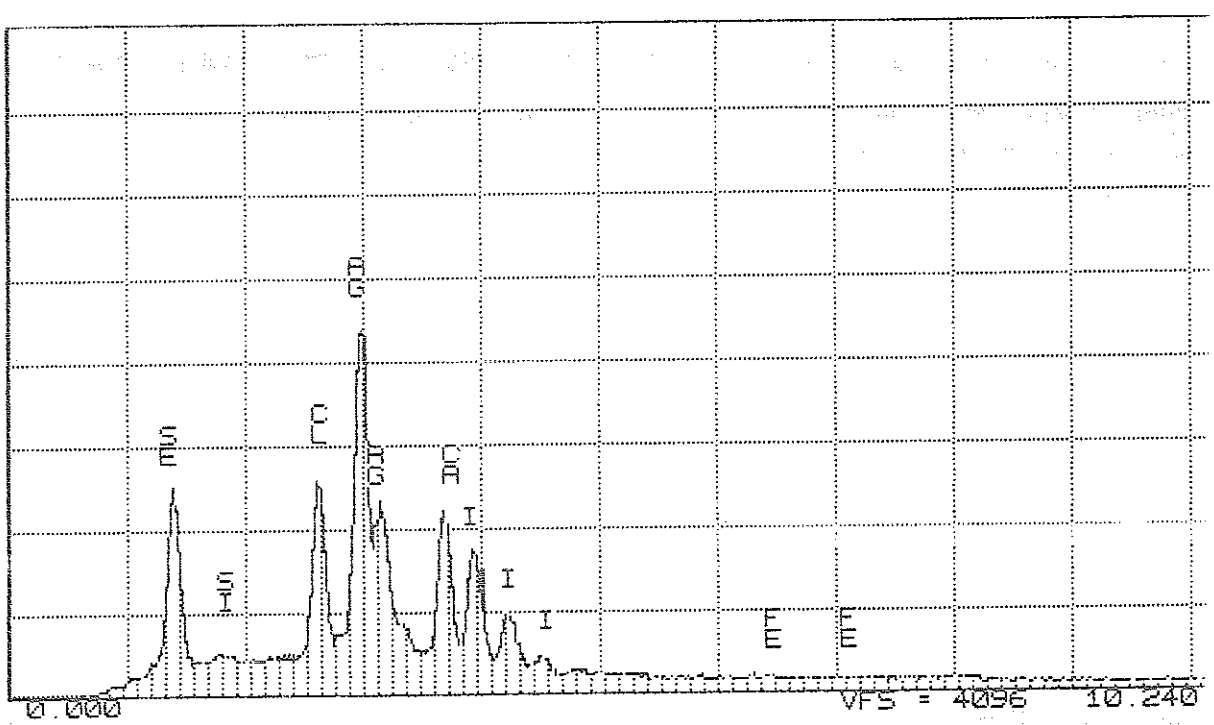


Abb. 10: Röntgenspektrum des Ag_2SeO_3/AgI-Reaktionssumpfes

Zusammenfassung

Das Verhalten mit Jod und Selen beaufschlagter, $AgNO_3$-imprägnierter sog. Jodfilter (AC 6120), gegenüber einer Quinären Lauge wurden unter der Annahme untersucht, daß sie in Eisenfässern verpackt endgelagert werden und somit Eisen als Reaktionspartner vorhanden ist.

Die hochkonzentrierte Salzlösung bewirkt bei den in Reinsubstanz vorliegenden Silber-Selen-Verbindungen eine beachtliche Zunahme ihrer Löslichkeiten gegenüber Wasser.

Die Anwesenheit von Eisen führt zum Aufbau elektrochemischer Potentiale und zu komplexen, teilweise stark exothermen Reaktionsabläufen. Diese führen zur Bildung von elementarem, roten Selen und flüchtigem Selenwasserstoff.

Schon nach 1 1/2 Wochen hatten sich bis zu 50 % des in den Verbindungen enthaltenen Selen verflüchtigt.

Die zusätzliche Gegenwart des auf den mit Selen beaufschlagten Jod-Filtern (AG 6120) vorliegenden AgI und $AgIO_3$ läßt die Reaktionen nicht weniger komplex ablaufen. Sie führen zur $Fe(OH)_3$-, AgCl-, Ag-, Se-Schlammbildung sowie zur Freisetzung von elementarem Jod und von Selenwasserstoff.

Literatur

1. W. Ullrich, H. J. Riedel; Die Vielfalt von chemischen und physikalisch-chemischen Reaktionsabläufen beim störfallbedingten Laugeneinbruch in eine Endlagerstätte am Beispiel endgelagerter Jod-Filter
   Report Jül-2665, August 1992, (ISSN 0366--0885)

2. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber, Teil B
   System-Nr. 61, Seite 193, 8. Auflage, 1973

3. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Selen, B
   System-Nr. 10, Seite 3, 8. Auflage, 1949

4. Hollemann-Wiberg; Lehrbuch der anorganischen Chemie,
   57. - 70. Auflage, Seite 221, Verlag Walter de Gruyter & Co, Berlin 1967

5. H. Remy; Lehrbuch der anorganischem Chemie, Band 1, 13. Auflage, Seite 321,
   Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Porting KG, Leipzig 1970

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2896
April 1994
ISSN 0944-2952