

Bevezetés

A nukleáris alapon történő energiatermelés elkerülhetetlen melléktermékei a radioaktív hulladékok, melyek kezeléséről, átmeneti és végleges tárolásáról gondoskodni kell. Az elhelyezés során kulcsszó a *biztonság*: az elhelyezett hulladékból eredő dózisterhelés és kockázat az ésszerűen elérhető legkisebb érték legyen (ALARA elv: As Low As Reasonable Achievable). A tárolók köré épített mérnöki gáttakkal, illetve egyéb aktív és passzív védelmi rendszerekkel szemben az általános elvárás a teljes hermetikusság, de ez a tárolókban képződő gázokra nem teljesülhet. A kockázati tényezők egyikét a hosszú tárolás során a radioaktív hulladékokban fejlődő gázok jelentik, amelyek folyamatosan a bioszférába kerülhetnek.

A szakirodalom szerint kiterjedt modellkísérletek folytak és folynak a gázképződési folyamatok megértésére, de ezek egyik tanulsága, hogy a valódi hulladékok rendkívül komplex összetétele miatt gyakran még közelíteni sem sikerül a valós körülményeket, ezért realisabb képet nyújthat a tényleges hulladéktárolók gázterének vizsgálata. Ilyen típusú vizsgálatokra csak elvétve akad példa a szakirodalomban és azok túlnyomó többségében már a mintavételezés problémái kérdésessé tették a kapott eredmények értékelhetőségét.

Célkitűzések

A Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének (ATOMKI) Környezetanalitikai Laboratóriumában (KAL), mint PhD hallgató, módszert dolgoztam ki, és közel kétéves mérésorozatot végeztem valódi kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékokat tároló egységekben kialakult gázterek vizsgálatára.

Munkám célja a valós körülmények közötti tárolás során kialakuló gázkeverékek összetételének folyamatos minőségi és mennyiségi analízise illetve az ehhez szükséges mintavételi és mintapreparálási módszerek kifejlesztése volt. Céлом volt a keletkezési folyamatok vizsgálata izotópanalitikai módszerek felhasználásával, továbbá az esetlegesen keletkező radioaktív gázok aktivitásának meghatározása. Méréseimmel az eddigi becsléseknél pontosabb, kísérletileg meghatározott paramétereket kívántam biztosítani a gázképződési folyamatok elméleti értelmezéséhez, modellezéséhez és

a tárolók biztonsági elemzéséhez. Célul tűztem ki a gázképződési folyamatokhoz rendelhető termelődési sebességek kvantitatív becslését, a veszélyes gázkeverékek kialakulási lehetőségének vizsgálatát, a termelődő gázkomponensek eredetének felderítését, esetleges alfa bomló izotópok jelenlétének kimutatását a hulladékokban.

Vizsgálataimba két különböző léptékű radioaktív hulladék-tároló egységet kívántam bevonni. Az egyik alapvető tároló egység: a 200 literes fémhordó, melyekben atomerőművi eredetű kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok fölötti gázteret vizsgáltam. Huszonöt, ideiglenesen a Paksi Atomerőmű Rt. területén tárolt hordót vontam be a vizsgálatsorozatba.

A másik, jóval nagyobb méretű vizsgált tároló a Radioaktív Hulladékokat Kezelő Kht püspökszilágyi telephelyén található két felszínközeli tárolócella, amelyeket évtizedekkel korábban töltöttek meg és zártak le.

Vizsgálati módszerek

Mintavételezési módszert fejlesztettem ki kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékot tartalmazó, korábban lezárt hordók és felszínközeli tárolócellák gázterének vizsgálatára. Elvégeztem az alkalmazott kvadrupól tömegspektrométer kalibrálását a tárolók gázterében kialakult gázösszetételek mennyiségi analíziséhez. A tárolókból származó gázminták izotópanalitikai méréseihez minta-előkészítési eljárást és feldolgozó rendszert fejlesztettem ki.

A minták megfelelő gázkomponenseiből hélium-, szén- és oxigén stabilizotóp-arány méréseket végeztem egy ATOMKI fejlesztésű stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométerrel, illetve egy Fisons gyártmányú VG-5400-as nemesgáz tömegspektrométerrel.

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék-tárolók gázteréből származó mintákból megmértem a hidrogén, vízpára illetve a metán frakciókban a ^3H aktivitáskoncentrációját egy Canberra Packard gyártmányú folyadékszintillációs számlálóval. A metán és széndioxid frakciókból származó ^{14}C aktivitáskoncentráció értékeket egy ATOMKI fejlesztésű gáztöltésű proporcionális számláló rendszer segítségével határoztam meg.

Eredmények

1. Fejlesztőmunkám során elsőként dolgoztam ki megbízható mintavételezési módszert adott típusú, valódi kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékot tartalmazó korábban lezárt hordók és felszínközeli tárolócellák gázterének vizsgálatára. Az általam fejlesztett mintavételezési technikával elsőként hajtottam végre sikeres gázminta-vételezést a Paksi Atomerőműben keletkezett kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékot tartalmazó huszonöt hordóból, több mint 120 esetben, illetve a püspökszilágyi RHFT két felszínközeli kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék-tároló cellájának gázteréből [2], [4].

2. Elvégeztem az alkalmazott kvadрупól tömegspektrométer kalibrálását a tárolók gázterében kialakult gázösszetételek mennyiségi analíziséhez. A kalibrált kvadрупól tömegspektrométerrel meghatároztam a tároló egységekből származó gázminták minőségi és mennyiségi összetételét. A vizsgált felszínközeli tárolócellákban csak kis mennyiségű többlet széndioxidot találtam. Megállapítottam, hogy a vizsgált hordók egy részében hidrogén, metán és széndioxid termelődött, továbbá hogy a termelődő komponens fajtája és mennyisége erősen függ a tárolt hulladék típusától. A hidrogén termelődése leginkább a kis szabad gáztérfogattal rendelkező tömörített hulladékokban volt megfigyelhető. A tipikus H_2 koncentráció értékek 1-10% között voltak. A metán termelődése a sűrítményes hulladékok egyik legjellemzőbb tulajdonsága. Néhány kivételtől eltekintve már a lezárást követő első hónap alatt a legmeghatározóbb gázkomponenssé a metán válik mindegyik hordóban. A szén-dioxid termelődése kisebb-nagyobb mértékben mindhárom hulladéktípusra jellemző [3], [6], [8]. A valós hulladéktárolókból mért adataim alapot teremtenek az adott tárolótípusokra vonatkozó későbbi modellszámításokhoz és szimulációs kísérletekhez.

3. A tárolókból származó gázminták izotópanalitikai méréseihez minta-előkészítési eljárást és minta-feldolgozó rendszert fejlesztettem ki, melyet egyaránt sikeresen alkalmaztam a hordókból származó és a tárolócellákból származó gázminták esetében is. A feldolgozó

rendszerrel a gázminták vízpára, hidrogén, metán, és széndioxid frakciójából megfelelő preparált minták állíthatók elő a ^3H és ^{14}C aktivitás illetve $\delta^{13}\text{C}$ és $\delta^{18}\text{O}$ stabilizotóp arány méréséhez [1], [5], [7].

4. A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék-tároló hordók gázterének mennyiségi összetétel-változását több mint két éven át követve elsőként adtam kísérleti adatokon nyugvó becslést a keletkező gázok képződési sebességére a Paksi Atomerőműben alkalmazott adott osztályozási rendszer és csomagolási technológia esetén. Modellszámításaim eredményeként megállapítottam, hogy a tárolt hulladék típusától függően a hidrogén termelődése 0,1-10 STD cm^3/nap , a metán termelődése 10-1000 STD cm^3/nap , a széndioxid termelődése 1-100 STD cm^3/nap tipikus termelődési sebesség értékekkel jellemezhető [9].

5. A tárolók gázteréből származó minták megfelelő komponenseiből a $\delta^3\text{He}$, $\delta^{13}\text{C}$ és $\delta^{18}\text{O}$ stabilizotóp-arányokat mérve meg tudtam állapítani:

- esetleges alfa-bomló izotóp jelenlétét a hulladékban,
- nagy mennyiségű trícium jelenlétét a tárolóban,
- az eredeti fedőgáz kiszorulását a gázteréből,
- a termelődő szén-dioxid és metán forrásának típusát [3], [10].

6. A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék-tárolók gázterében megmértem a hidrogén, vízpára, metán és szén-dioxid frakciókban a trícium és radiokarbon aktivitáskonzentrációját. A trícium aktivitáskonzentráció értékek igen eltérő képet mutatnak az egyes hordótípusoknál, illetve azon belül az egyes hordóknál is. A legmagasabb trícium koncentrációkat a nem tömörített hulladékokat tartalmazó hordók gázterében találtam (13 Bq/liter gáz). A két vizsgált tárolócellából az A5 jelűben mértem magasabb értéket: 8,8 Bq/L ^3H aktivitáskonzentrációt. A radiokarbon tartalom szempontjából mind a széndioxid, mind a metán frakciókban előfordultak kisebb és nagyobb aktivitások. A tipikus értékek 0,1 és 100 Bq/liter gáz között mozogtak. Egy nemtömörített hulladékot tartalmazó hordó esetében különösen nagy (~2700 Bq/liter gáz) radiokarbon aktivitás-konzentráció értéket

mértem, de a tipikus értékek 100Bq/L alattiak voltak. A tárolócellákra a mért maximális ^{14}C aktivitáskoncentráció érték: 61,8 Bq/L volt [3], [8]. Ezen kísérleti adatok alapjául szolgálhatnak a tárolókból gáz formájában távozó radioaktív izotópok mennyiségének és az általuk képviselt sugárterhelésnek a becsléséhez [11].

Investigation of headspace gas of low and intermediate level radioactive waste containers

Theses of the PhD dissertation

Introduction

Low and intermediate level radioactive waste (L/ILW) (grouted sludge coming from cleaning, contaminated trash and scrap, protective clothes, gloves, towel, out of use radioactive sources) contains only very small amounts of long-lived radionuclides. It needs to be disposed in a repository, although it will decay to harmless levels in a relatively short time.

During the storage the coupled processes of metal corrosion and microbial degradation of organic, particularly cellulosic wastes may generate significant quantities of gas within the drums or vaults. It is likely that a small proportion of the generated gas will be radioactive, principally as a result of the incorporation of the ^3H and ^{14}C isotopes that are present within the waste.

If gas were to be contained within the repository, a build-up of pressure would occur. This could have an effect on the engineered structure and host rock, and lead to a disturbance of the pressure-head gradients and groundwater flows in the vicinity of the repository. On the other hand, if gas were to escape from the repository into the geosphere, various possible consequences should be considered. Within the geosphere, the gas might have an effect on the local groundwater flow regime. Within the biosphere, there are potential hazards associated with the release of radioactive and flammable gases.

In order to assess the implications of gas generation for the safety of a repository for L/ILW, it is important to gain an understanding of the principal mechanisms of gas formation. The results can then be used to assist in the prediction of the cumulative volumes of gas generated within the repository, and of the variation of the rate of gas generation with time.

The objects of the work

To obtain reliable estimates of the quantities and rates of the production of gases a series of measurements were carried out in drum waste packages generated and temporarily stored in the site of Paks Nuclear Power Plant (NPP) and in two near surface L/ILW vaults.

The investigated L/ILW drums:

Twenty-five drum waste packages, temporarily stored at the site of Paks NPP, were equipped with sampling valves for repeated sampling.

The investigated L/ILW vaults:

The vaults were located in the Centralized Radioactive Waste Treatment and Disposal Facility (CRWTDF) (near the village of Püspökszilágy, Hungary). The facility is a typical shallow land, near surface engineered type disposal system. As a part of a national safety assessment research project, two 'A'-type vaults (code A5 and A6, 70 m³, closed in 1972) were opened at 15th March 2000.

Goals to be achieved:

- Development of sampling and sample pre-treatment methods for headspace gas investigations.
- Observation of headspace gas composition variations of real L/ILW packages in real conditions during a long storage period to gain quantitative data for further calculations.
- Gas generation rate calculation in real L/ILW packages using the measured composition variation data.
- Investigation of gas generation processes in real L/ILW waste using isotope analytical measurements of headspace gases.
- Detection of α -emitters in L/ILW waste using noble gas measurements.
- Measurement of activity concentration of ³H and ¹⁴C in the generated headspace gases of the investigated L/ILW packages.

Methods

I developed special sampling methods for closed L/ILW drums and vaults. I calibrated a quadrupole mass spectrometer especially for the L/ILW headspace gas samples. For further isotope analyses I developed a sample pre-treatment method and device to convert certain components of gas samples into suitable chemical forms.

$\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ were measured by a stable isotope mass spectrometer (ATOMKI). A VG-5400 noble gas mass spectrometer (Fisons Inst. Ltd.) was used for $\delta^3\text{He}$ and He concentration measurements.

The ^3H activity concentrations of gas samples (coming from hydrogen, vapor and methane) were measured by a low-background liquid scintillation counting system (TRICARB 3170TR/SL, Canberra Packard).

The ^{14}C activity concentrations of gas samples (coming from carbon-dioxide and methane) were measured by a low-background gas-proportional counting system (ATOMKI).

Results

1. I developed the first reliable gas-sampling devices and sample pre-treatment methods for the case of investigated real L/ILW waste packages. Using these devices and methods I carried out successfully repeated sampling and measurements of twenty-five L/ILW drums of Paks NPP for wide range storage period [2]. For the first time I carried out post closure headspace gas sampling and analysis from two near surface L/ILW vaults of the CRWTDF of Hungary (closed in 1972) [4].

2. Using a special calibration method a quadrupole mass spectrometer was applied for the qualitative and quantitative composition variation measurements of headspace gas samples from real L/ILW drums and vaults. Only small carbon-dioxide surplus was measured in the headspace gas of the investigated vaults. The detected generated gas components in the investigated drums were: hydrogen, methane and

carbon-dioxide, depending on the type of the waste. Hydrogen production was typical of compacted waste drums with 1-10% H₂ concentrations of their headspace gas. Methane production was typical of sludge waste drums. After a few weeks storage the CH₄ always becomes the main component of their headspace gas. Carbon-dioxide gas production with variable rates is a general phenomenon in waste drums [3], [6], [8]. The obtained results represent the input data for further gas generation models.

3. I developed a sample pre-treatment method and device for isotope-analytical measurements of headspace gas samples. This device is suitable for converting water vapor, hydrogen, methane and carbon-dioxide fractions of gas samples into proper chemical forms for isotope analytical measurements, like ³H and ¹⁴C activity or δ¹³C and δ¹⁸O stable isotope ratio measurements [1], [5], [7].

4. Using my experimental data of composition variations of headspace gases of L/ILW drums for longer than two-year storage period, for the first time I made calculations to determine gas generation rates in the case of applied packaging method of Paks NPP. My results show that the typical gas generation rates (v_{Gas}) were v_{H_2} : ~ 0.1-10 STD cm³/day, v_{CH_4} : ~10-1000 STD cm³/day and v_{CO_2} : ~1-100 STD cm³/day, depended on the type of the waste [9].

5. On the basis of δ³He, δ¹³C and δ¹⁸O stable isotope ratio measurements from the headspace gas of L/ILW packages I ascertained:

- presence of α-emitter in the L/ILW,
- presence of large amount of ³H in the L/ILW,
- out crowding rate of original headspace gas (air),
- the possible sources of CO₂ and CH₄ generation [3], [10].

6. I measured the ³H and ¹⁴C activity concentrations in hydrogen, water vapor, methane and carbon-dioxide from the headspace gas of L/ILW packages. The tritium activity concentrations of headspace gas samples varied in large scale for different waste types and individual drums. The maximum measured value was 13Bq/L in the case of a

non-compacted waste drum. The maximum value for investigated vaults was 8.8 Bq/L. Different radiocarbon activity concentrations were detected in the headspace gas samples from carbon-dioxide as well as methane fractions. The maximum measured activity concentration was ~2700 Bq/L in the case of a non-compacted waste drum, but the typical values were less than 100Bq/L. The maximum ¹⁴C activity concentration was 61.8 Bq/L in the investigated vaults [3], [8]. These experimental data could be applied for further calculations of radioactive gas release from different facilities in the course of their safety assessments [11].

Az értekezés témakörében megjelent közlemények / Publications

1. Hertelendi, E.; Futó, I.; Palcsu, L.; **Molnár, M.** 1999. Isotope geochemistry of headspace gases of groundwater samples from the aleurolit formation near Mecsek mountains, Hungary. Proceedings of 5th. Int. Conference on Rare Gas Geochemistry. Debrecen, Hungary, Aug. 30- Sept. 03, 1999. 81-88.
2. **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Svingor, É.; Szántó, Zs.; Futó, I.; Ormai, P. 2000. Gas formation in drum waste packages of Paks NPP. Proceedings of International Conference, Nuclear Energy in Central Europe 2000. Bled, Slovenia, 11-14 Sept., 2000. (CD-ROM)
3. **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Svingor, É.; Szántó, Zs.; Futó, I.; Ormai, P. 2001. Composition and activity variations in bulk gas of drum waste packages of Paks NPP. Proceedings of International Conference, Nuclear Energy in Central Europe 2001. Portoroz, Slovenia, 10-13 Sept., 2001. (CD-ROM)
4. Szántó, Zs.; Svingor, É.; Palcsu, L.; **Molnár, M.**; Futó, I. 2001. Near-field issues - Investigation of gas generation in situ. Proceedings of International Conference on Radioactive Waste from Non-power Applications, Malta, 5-9 Nov., 2001. (in press)
5. Magyarai, E.; Sümegi, P.; Braun, M.; Jakab, G.; **Molnár, M.** 2001. Retarded wetland succession: anthropogenic and climatic signals in a Holocene peat bog profile from north-east Hungary. Journal of Ecology, Vol. 89, 1019-1032.
6. **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Pintér, T.; Patek, G.; Svingor, É.; Szántó, Zs.; Futó, I. 2002. Application of a portable QMS in Paks NPP for control of steam generator chemical cleaning. Journal of Mass Spectrometry, Vol. 37/2, 230-231.
7. Szántó, Zs.; Svingor, É.; **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Futó, I.; Szűcs, Z. 2002. Diffusion of ^3H , ^{99}Tc , ^{125}I , ^{36}Cl and ^{85}Sr in granite, concrete and bentonite. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 252, No. 1. 133-138.

8. **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Svingor, É.; Szántó, Zs.; Futó, I. 2002. Headspace gas analysis of closed radioactive waste vaults in a near surface disposal facility of Hungary. Proceedings of International Conference, Nuclear Energy for New Europe 2002. Kranjska Gora, Slovenia, 9-12 Sept., 2002 (CD-ROM) (in press)

9. **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Svingor, É.; Szántó, Zs.; Futó, I. 2002. Kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékokban képződő gázok vizsgálatai. Proceedings Magyar Nukleáris Technika Szimpózium 2002. Budapest, Magyarország, 2002. október 3-4. (in press)

10. Szántó, Zs.; Svingor, É.; Futó, I.; Palcsu, L.; **Molnár, M.** 2002. Chemical and isotopic studies around a near surface radioactive waste disposal. Isotopes in Environmental and Health Studies. (in press)

11. Szántó, Zs.; Svingor, É.; **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Futó, I. 2002. Approach to assessing the radiological impact of the Püspökszilágy RWTDF, Proceedings of Int. Conf. On Issues and Trends in Radioactive waste management, Vienna, 9-13 Dec., 2002. (CD-ROM) (submitted)

Egyéb közlemények

12. Pintér, T.; **Molnár, M.** 1997. Radiocarbon in primary water, stack air and waste streams of Paks, Bohunice and Krsko Nuclear Power Plants. Proceedings of the 3rd International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants. Paks, Hungary, 16-20 Sept., 1997.

13. Magyari, E.; Jakab, G.; Sümegi, P.; Rudner, E.; **Molnár, M.** 2000. Paleoökológiai vizsgálatok a keleméri Mohos-tavakon. Szurdoki E. (szerk.) Tőzegmohás lápok Magyarországon: kutatás, kezelés, védelem. Budapest-Gömörszőlős-Miskolc, 101-133.

14. Szántó, Zs.; Szűcs, Z.; Svingor, É.; **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Futó, I.; Vajda, N.; Molnár, Zs.; Kabai, É. 2001. Determination of ^{129}I in low level radioactive waste by two different methods. Proceedings of International Conference, Nuclear Energy in Central Europe 2001. Portoroz, Slovenia, 10-13 Sept., 2001. (CD-ROM)

15. Szántó, Zs.; Svingor, É.; **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Futó, I. 2001. Application of carbon-isotope analysis in food technology. Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Physica, Special Issue 2001, Vol. 1. p. 124-129.

16. Futó, I.; **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Svingor, É.; Szántó, Zs. 2001. Application of a noble gas mass spectrometric system in environmental studies. Vacuum, Vol. 61, 441-445.

17. Palcsu, L.; **Molnár, M.**; Szántó, Zs.; Svingor, É.; Futó, I.; Pintér T. 2001. Dissolved stable noble gas measurements from primary water of Paks NPP. Proceedings of International Conference, Nuclear Energy in Central Europe. Portoroz, Slovenia, 10-13 Sept., 2001. (CD-ROM)

18. Palcsu, L.; Szántó, Zs.; Svingor, É.; **Molnár, M.**; Futó, I. 2002. Metal container instead of glass bulb in tritium measurement by ^3He ingrowth method. Fusion Science and Technology, Vol 41. No. 3., Part 2, 532-535.

19. Palcsu, L.; Svingor, É.; Szántó, Zs.; **Molnár, M.**; Futó, I.; Major, Z.; Károssy, Cs. 2002. Isotopic composition of precipitation in Hungary. Journal of Hydrology (submitted)
20. Palcsu, L.; Szántó, Zs.; Svingor, É.; **Molnár, M.**; Futó, I.; Major, Z. 2002. Detection of leakage of fuel elements by xenon isotope ratios in primary water of Paks NPP. Proceedings of International Conference, Nuclear Energy for New Europe 2002. Kranjska Gora, Slovenia, 9-12 Sept, 2002. (CD-ROM) (in press)
21. Palcsu, L.; **Molnár, M.**; Szántó, Zs.; Svingor, É.; Futó, I.; Major, Z. 2002. Nemesgáz-analitika a primerköri vízben oldott gázok vizsgálatában. Proceedings Magyar Nukleáris Technika Szimpózium 2002. Budapest, Magyarország, 2002. október 3-4 (in press).
22. Szántó, Zs.; Svingor, É.; **Molnár, M.**; Palcsu, L.; Futó, I. 2002. A püspökszilágyi RHFT monitoring vizsgálata. Proceedings Magyar Nukleáris Technika Szimpózium 2002. Budapest, Magyarország, 2002. október 3-4. (in press)