

1 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 kérdéssé teszik a kapott eredmények értékelhetőségét.

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 minta-preparálási módszerek kifejlesztése volt. Céлом volt a gázkeletkezési 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 termelőési sebességek kvantitatív becslését, a veszélyes gázkeverékek kialakulási lehetőségének vizsgálatát, a termelődő gázkomponensek eredetének felderítését, esetleges alfa-bomló izotópok jelenlétének kimutatását a hulladékokban.

Vizsgálataim két különböző léptékű radioaktív hulladék-tároló egységre terjedtek ki. Az egyik alapvető tároló egység: a 200 literes fémhordó. Ezekben tárolt atomerőművi eredetű kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok fölötti gázteret vizsgáltam. Huszonöt, ideiglenesen a Paksi Atomerőmű Rt. területén tárolt hordót vontam be a több mint másfél évet felölelő vizsgálat sorozatba. 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.

Dolgozatom első részében a szakirodalomban közölt korábbi eredményeket foglaltam össze. A második fejezetben az általam vizsgált konkrét tárolók és tárolási körülmények részletes leírását adtam meg. "Az alkalmazott mintavételi és mérési módszerek" fejezetben szerepel az ATOMKI-ban általam kifejlesztett mintázási módszer, a minőségi és mennyiségi gázösszetétel meghatározásához használt kvadрупól tömegspektrométer alkalmazásának leírása, valamint az izotópanalitikai vizsgálatokhoz kidolgozott minta-előkészítési eljárások és alkalmazott mérési módszerek. A mérési eredményeket, illetve a belőlük levonható általánosabb következtetéseket tartalmazó fejezetben a kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék-tároló hordókon és a cellákon végzett vizsgálataim eredményeit külön-külön mutatom be, értékelem, majd összevetem egymással, illetve más szerzők eredményeivel.

2 A GÁZKÉPZŐDÉSI FOLYAMATOK VIZSGÁLATAINAK IRODALMI ÁTTEKINTÉSE

A szakirodalom alapján a radioaktív hulladék-tárolókban lejátszódó gázképződési folyamatokban a *radiolízis* (radioaktív bomlás/sugárzás hatására létrejövő kémiai bomlás), a radioaktív bomlás során termelődő *hő*, a *biodegradáció*, valamint a *korrózió* játszhatnak szerepet.

A korábbi kísérletek többségét erre a célra mesterségesen összeállított, pontosan ismert összetételű „szimulált” hulladékok felhasználásával végezték, melyek általában inaktívak voltak, de anyaguk, összetételük hasonló a gyakorlatban előforduló radioaktív hulladékokéhoz. Ezekben vizsgálták a hőmérséklet vagy a besugárzás hatását, a korróziós folyamatokat, illetve a mindenütt jelen lévő mikroorganizmusok bomlasztó tevékenységét.

A szimulált hulladékok tanulmányozásánál az egymás mellett folyó reakciók egymásra hatását, továbbá a radionuklidok jelenlétének hatását általában figyelmen kívül hagyják. A kísérletek egy másik csoportja ezt a hiányosságot próbálja kiküszöbölni úgy, hogy valódi hulladéktároló hordókból vesznek mintákat, és laboratóriumi körülmények között vizsgálják a gázképződést. Az ilyen kísérletekben a minták jellegéből adódóan az anyagi összetétel pontosan nem ismert. A vizsgálható hulladékminták mérete kicsi a valóságban használt hordók méretéhez képest, ezért önbesugárzásuk is sokkal kisebb, mint az a dózis, amely valós körülmények között érné ugyanezt az anyagot, ezért külön be kell sugározni a mintákat. Mivel a tárolók tartalma általában nem homogén, illetve a feldolgozható minták térfogata relatíve kicsi, a reprezentatív mintavétel nehezen biztosítható.

A gázképződési folyamatok megértését, felderítését célzó kísérletek egy harmadik, általában nehezen kivitelezhető típusát képviselik a hulladéktárolók gázterének közvetlen vizsgálatai. Ezen mérések szembesítik a szimulációs és mintavételezéses kísérletek eredményeit a valósággal: a tényleges tárolókban lévő gáz összetételével és annak változásaival.

2.1 Gázképződéshez vezető reakciók

A gázképződést mesterséges (szimulált) vagy valódi hulladékon vizsgáló munkákból kiderül, hogy termikus hatásra és radiolízis során leggyakrabban hidrogénből, nitrogénből és nitrogén-oxidból álló gázkeverék keletkezik, de jelentős mennyiségben termelődhet ammónia is [Ash92], [Ash93], [Ash94], [Bar95], [Bar96], [Bry92], [Bry94], [Bry96a], [Del80], [Mei91a], [Mei93], [Per96]. A kísérletek rámutattak, hogy a gázkeverékben az egyes komponensek aránya több tényezőtől függ. Ezek között szerepel a hulladékban található szerves anyagok mennyisége és típusa, fémek jelenléte, a víztelítettség, a hőmérséklet, a pH és a nyomokban jelen levő anyagok összetétele és minősége.

2.1.1 Szimulált hulladékokon végzett laboratóriumi kísérletek

A komplexképzők fontos szerepet kaptak az atomerőművek technológiai rendszereinek tisztításában. Ezek később a radioaktív hulladékba kerülnek és a gázképződés fontos forrásai lehetnek [Mol02a]. Ez az oka annak, hogy a gázképződés laboratóriumi tanulmányozása során a szimulált (ismert összetételű) hulladékokon végzett kísérletek többsége arra kereste a választ, hogy a komplexképzők - elsősorban a leggyakrabban használt hidroxil-etilén-diamino-tetra-acetát (HEDTA) - bomlása közben milyen kémiai folyamatok játszódnak le, milyen gázok keletkezése várható, és a hulladékban jelen lévő egyéb összetevők hogyan befolyásolják a keletkező gáz összetételét.

A komplexképzők bomlása során megfigyelt legjelentősebb folyamatok: a hidrogéngáz keletkezése, a nitrogén-oxidok és ammónia keletkezése, továbbá az oxigén reakciói.

Hidrogéngáz keletkezése

Gyúlékonysága és a potenciális robbanásveszély miatt a legtöbb figyelmet a hidrogéngáz keletkezésének szentelték. A hidrogéngáz termikus úton történő keletkezését vizsgálva megállapították:

- a hidrogéngáz fejlődése egyenesen arányos a hidroxid, nitrit, aluminát ionok koncentrációjával,
- ha aluminát ionok nincsenek jelen, a gázképződés rendkívül lassú,
- a hidrogéngáz keletkezése független a nitrát ionok jelenlététől,
- jelentős a gázképződés a HEDTA bomlása során, míg az EDTA (etilén-diamino-tetra-acetát) bomlásakor alig lép fel [Del80].

Egy-egy adott hulladék-típus esetén nem könnyű becsülni a termikus hidrogéngáz-képződés mértékét. A fentieken kívül függ a kis mennyiségben előforduló anyagok - pl. átmeneti fémek, klorid ionok - jelenlététől és koncentrációjától is [Bry94]. Gyakorlatilag a hulladék összetételének pontos ismerete nélkül nem tudtak becslést adni a keletkező hidrogéngáz mennyiségére. Komplex vegyületek esetében a molekulák szétesése során fejlődik hidrogén gáz. Bizonyos aldehidek lúgos oldatban szintén jelentős H₂ termelést mutatnak.

A hidrogén radiolitikus keletkezésében két alapvető mechanizmus játszik szerepet: a víz direkt radiolízise és a hidrogénatom kiválása a szerves anyagokból [Mei91b], [Mei93].

Nagy mennyiségű hidrogén keletkezése várható szerves anyag, illetve bizonyos műanyagok (PVC, plexi, polietilén), valamint olajok jelenlétében [Kaz76]. A keletkező hidrogénmolekulák darabszámára (G(H₂)) az alábbi empirikus összefüggést adták:

$$G(H_2) = 0,031 + 0,013 \cdot (-H) \cdot [RH] \quad (2.1.1.1.)$$

ahol, (-H) a hulladékban jelen lévő adott szerves molekulában a C-H és N-H kötések száma, [RH] pedig az adott szerves anyag moláris koncentrációja [Mei93].

Nitrogén-oxid, nitrogén és ammónia keletkezése

Nitrogén-oxid, nitrogén és ammónia mind termikus úton, mind radiolízissel keletkezhet. A nitrogén-oxid keletkezéséhez szerves anyag jelenléte szükséges, de a benne lévő nitrogén nagyobb része szerves anyagból származik [Ash93], [Ash94], [Mei93].

Besugárzás nélkül a bomlási folyamatok beindulásához elengedhetetlen az alumínát-ionok jelenléte [Del80]. A radiolízis során aktív nitrogén-oxid gyökök keletkeznek [Mei93]. A NO₂ szerves gyökökkel reagál, míg a NO és egy szerves gyök reakciója során oxim (R-CH=NOH) keletkezése várható [Cam95].

Az oximok hidrolízise aldehid és hidroxil-amin keletkezéséhez vezet [Bar95]. Az oxim reakcióba léphet hidroxil ionnal is; ennek eredményeként ammónia és karboxilát keletkezik.

A fentiekkel teljes egyezésben kimutatták, hogy lúgos közegben a formaldehid és hidroxil-amin reakciója cianid ion és ammónia keletkezéséhez vezet [Ash94]. A hidroxil-amin több reakciója is ammónia és nitrogén-oxid termelődését eredményezi [Mei93].

Szimulált hulladékokon végzett gázképződési vizsgálatokban az ammóniát, mint reakcióterméket gyakran észlelték, de kvantitatív eredmények nem születtek. Az ammónia igen jól oldódik a folyadékfázisban, még koncentrált elektrolitokban is [Nor94], [Nor95]; így a gázfázis tömegspektrométeres vagy más módszerrel történő analízise a keletkezett ammónia mennyiségének alulbecsléséhez vezet. Ezen túlmenően az ammónia adszorbeálódik a berendezések falán, ami szintén meghamisítja az eredményeket. Eljárást dolgoztak ki az ammónia kvantitatív analízisére [Mei93], de a módszer rendkívül időigényes, és nehezen adaptálható radioaktív minták elemzésére.

A HEDTA és összetevői hosszú távú degradációjának tanulmányozása során kimutatták, hogy a keletkező gázok közül az ammónia termelődik a legnagyobb mennyiségben [Bar96].

Oxigéngáz keletkezése és reakciói

A víz radiolízise során az oxigén nem elsődleges termék, de másodlagos folyamatokban, mint pl. a hidrogén-peroxid degradációja, keletkezhet [Dra71]. Homogén hulladék szimulátort alkalmazva, amely szerves adalékanyagot nem tartalmazott, azt tapasztalták, hogy a radiolízis során O_2 keletkezett, és nagy része reakcióba lépett a szerves gyökökkel, valószínűleg NO_x gyökök közvetítésével [Mei93]. Nincs kísérleti adat arra, hogy oxigén termikus reakció során keletkezne.

Ha a hordóban a *fedőgázban* (a hulladékok közötti teret kitöltő gázok összessége) oxigén is jelen van, az jelentősen befolyásolja a HEDTA reakciói során keletkező gáz összetételét: a levegő, mint oxigén tartalmú fedőgáz az ammónia termelését visszaszorítja, ugyanakkor a hidrogén termelésének kedvez [Bar96].

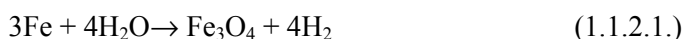
2.1.2 Korrózió

Kis és közepes aktivitású hulladékokban a hőmérséklet és a radiolízis hatása általában alárendelt szerepet játszik a gázképződésben, két fontosabb kiváltó ok lehet viszont a korrózió és a biodegradáció [Gre90], [Wat93], [Bid87], [Ree89].

Korrózió egyaránt fellép a tárolt fémhulladékokon és magán a tároló hordó anyagában. A korrózió következtében csökken a hordóban az oxigén mennyisége, miközben jelentős mennyiségű hidrogén keletkezése várható [Mar88], [Sha89], [Nai93], [Sor90], [Sim88].

Mind a fémhulladékoknak (elhasználódott és felaktiválódott, vagy felületileg szennyezett berendezések, karbantartó műhelyekben képződő fémhulladékok, forgácsok, elhasznált szerszámok stb.), mind a tároló hordóknak az anyaga főként acél. Mivel az acél fő összetevője a vas, a keletkező gáz elsősorban a vas korróziójának következménye. A korrózió háromfázisú folyamat, amelynek első fázisa aerob, másik két fázisa anaerob körülmények között megy végbe [Agg93a], [Agg95], [Cha96], [Agg97].

A vas korróziójának első fázisa oxigén jelenlétében zajlik (aerob korrózió) és oxigén felhasználásával jár, melynek során vas(III)-oxid és -hidroxid keletkezik. Amikor a zárt térben lejátszódó folyamatok felhasználják a rendelkezésre álló, általában a bezárt levegővel bekerült oxigénkészletet, beindul a korróziós folyamat második fázisa (anaerob korrózió), melyben az első fázisban keletkezett filmszerű oxidréteg magnetitté (Fe_3O_4) redukálódik. Ezt követően a magnetit leválik a korrodált felületről, ezzel szabaddá válik a tiszta fém felület, így a harmadik fázisban ismét a vas korróziója következik, ezúttal oxigén jelenléte nélkül (anaerob folyamat), amely jelentős hidrogéngáz fejlődéssel jár.



Oxigén jelenlétében az acélokon kívül a hulladékban található egyéb fémek (alumínium, réz) korróziója is hozzájárul a hidrogéngáz fejlődéséhez. Ezeknél a fémeknél azonban a felületükön kialakuló tömör oxidréteg meggátolja a további korróziót, így hozzájárulásuk a gázfejlődéshez elhanyagolható [Ree88].

2.1.3 Biodegradáció

Szerves anyagok bomlása biodegradáció útján

A kis aktivitású hulladékokban a gázképződés egyik legfontosabb kiváltója a biodegradáció. Ez egy többlépcsős, a mikroorganizmusok anyagcseréjét is magában foglaló folyamat, amelyben az első lépés a hulladékban lévő különböző cellulóz tartalmú hulladékok (fa, karton, szövet, papír) fizikai szétesése, mállása. Ennek során oldható cellulóz, illetve poliszaharidok keletkeznek. Ezt követően megindul a hidrolízis, amelynek során glükóz-típusú monomerek jönnek létre [Agg93a], [Agg95], [Cha96], [Agg97], [Hum97].

A szerves anyagok bomlásának sebességét a hidrolízis határozza meg [Bar87], [Yim96]. Szilárd anyagok esetében a hidrolízis sebességét az a felület szabja meg, amelyen a szilárd anyag vízzel érintkezik, ez pedig a kompaktció mértékétől és a hulladék víztartalmától függ [Hal83]. A hidrolízis a pH-tól függően lejátszódhat mikrobiális folyamatok közvetítésével és anélkül is. A

szilárd szerves anyagok biodegradációja csak a hidrolízist követően indul meg. Képződő gázkomponensként aerob körülmények között a szén-dioxid, anaerob körülmények esetén a szén-dioxid mellett a metán szerepelhet.

A különböző hulladéktípusok hidrolízisének tanulmányozásához négy csoportba sorolták a hulladékokat [Yim96]:

- (1) biológiai hulladékok (lipidek, proteinek),
- (2) papír,
- (3) szerves oldószerek,
- (4) egyéb hulladékok (fa, gumi, műanyag, stb.).

A (4)-es csoportra jellemző a leglassúbb hidrolízis. Az (1)-es csoporttól a (3)-ig nő a hidrolízis sebessége.

A hidrolízis során keletkezett glükóz-típusú monomerből indul a további degradáció. Agg és munkatársai nyolc csoportba sorolták a degradációért felelős mikroorganizmusokat. A mikroorganizmus populációk típusát a hulladék pH-ja, az ammónia nitrogénje, a víz és a reakciókat segítő vagy gátló nyomelemek jelenléte határozza meg [Agg93b].

A degradáció lejátszódhat aerob és anaerob körülmények között is [Yim96]. A szerves anyag bomlása oxigén jelenlétében szén-dioxid és víz keletkezésével jár. Az oxigén elhasználódása után más mikroorganizmus populációk veszik át a folyamat irányítását. Ezen sokféle organizmusok a hulladék anyagából szerves savakat, hidrogént, acetátokat fejlesztenek, szulfát vagy nitrát tartalom esetén nitrogén vagy kén-hidrogén is fejlődhet. Miután az összes nitrát- és szulfátion elhasználódott, más típusú mikroorganizmus populáció indul fejlődésnek és megkezdődik a metánképződés.

Modellszámításokból, illetve összetett (cellulózok, gumi, műanyagok együttese), nedvesített szimulált hulladékokon végzett kísérletekből aerob körülmények közötti mikrobiális tevékenységből a CO₂ koncentráció várhatóan ~0,1-0,2 % egy hónap tárolás után, ~1-2 % fél év után és ~10-20 % egy év elteltével. A becsült CO₂ tartalom két év tárolás után anaerob körülmények között ~0,001 % [Yim96].

A mikroorganizmusok hatásainak kísérleti tanulmányozása

A gázképződést reakcióedénybe helyezett ismert összetételű hulladékon tanulmányozva lehetőség nyílt aerob és anaerob körülmények biztosítására [Agg97]. Különböző összetétel, folyadékkelítettség, pH értékek és mikroorganizmus populációk mellett végeztek kísérleteket kis méretű (~50 g) szimulált hulladékon.

Fémek korrózióját külön is vizsgálták, szerves anyag adagolása nélkül. A H₂ termelődés már a lezárást követően közvetlenül megindult abban a tárolóban, amelyikben anaerob körülmények között viszonylag nagy mennyiségű (~50 %) fémeket tároltak. Ekkor a H₂ termelés még fél év eltelte után is ~0,5 cm³/nap sebességgel folyt.

Egyes hulladék-összetételek esetén a metán is megjelent a gáztérben, de csak egy-két hónap tárolás után, ekkor viszont néha több mint fél évig folyamatosan átlagosan napi ~650 cm³ keletkezett egy kilogrammnyi hulladékra vonatkoztatva. Ugyanebben a tárolóban a szén-dioxid is megjelent, a metánhoz képest körülbelül egy nagyságrenddel kisebb (~50 cm³/kg hulladék/nap) sebességgel termelődve.

Abban a tárolóban, amelyikben anaerob körülmények között fém jelenléte nélkül folyadékkal telítve tárolták a hulladékot, szintén megjelent a hidrogén, de a lezárást követően csak fél év után, és a termelődési sebessége nem érte el a 0,1 cm³/nap értéket. Mellette szén-dioxid is keletkezett, hasonló ütemben.

Humphreys és munkatársai (1997) kísérleteikben 500 g esővízzel átitatott szimulált hulladékot és 1 % talajt helyeztek üvegekbe, amelyeket légmentesen lezártak. Négy különböző összetételű hulladékot állítottak össze. Eredményeik CO₂ esetén nagyságrendileg hasonlóak voltak (~10 cm³ CO₂/kg hulladék /nap) az Agg és munkatársai által mértekkel, a metántermelésre viszont azokénál kisebb értéket mértek (~20 cm³ CH₄/kg hulladék /nap) [Hum97].

A fenti kísérletsorozatokban nem tudtak egyértelmű kapcsolatot találni a minták összetétele és a gázfejlődés között, mert az azonos mintákon végzett

párhuzamos kísérletek eredménye gyakran ugyanúgy eltért egymástól, mint a különböző mintákon mért értékek.

Számításaik eredményeként azt kapták, hogy körülbelül egy év alatt bomlik el a szerves anyag 1 %-a, ami 10^{-6} /óra degradációs rátának felel meg. A bomlási folyamat sebessége ugyanabba a nagyságrendbe esik, mint a háztartási hulladékok nehezen degradálódó komponenseire becsült érték (degradációs ráta: $5 \cdot 10^{-6}$ /óra), szemben az élelmiszerekre elfogadott $7,9 \cdot 10^{-5}$ /órás degradációs értékkel [Hoe83].

2.2 Gázfázisban lejátszódó reakciók

A hordókban a gázok egy része nem fedőgáz (a hordó felső szabad légterében található gáztömeg), hanem a hulladék belsejében megrekedt buborékok formájában van jelen. A gázfázisban lejátszódó reakciók vizsgálatának célja a buborékokban végbemenő reakciók megismerése, mivel a buborékokból kiszabaduló gázok is befolyásolják a fedőgáz összetételét.

A különböző gázok reakcióit tanulmányozták száraz és vízzel átitatott szilárd szimulált hulladékok jelenlétében, illetve szimulált szilárd hulladék jelenléte nélkül. Bryan és Pederson (1995, 1996) az alábbi folyamatokat vizsgálták [Bry95]:

- Nitrogén-oxid bomlása nitrogénre és oxigénre.
- Nitrogén-oxid és hidrogén reakciója, amelyben ammónia, nitrogén és más típusú nitrogén-oxidok keletkezik.
- Nitrogén és hidrogén reakciója, amelynek elsődleges terméke az ammónia.
- Ammónia bomlása nitrogénre és hidrogénre.

Nitrogén-oxid bomlása nitrogénre és oxigénre

Mérések szerint üveg alapú szilárd anyagok jelenléte katalizálta a nitrogén-oxid elbomlását oxigénre és nitrogénre [Ash94]. További kísérletek kimutatták, hogy más szilárd anyag felülete is katalizálta a folyamatot, illetve hogy a száraz szilárd anyag hatékonyabb katalizátor volt, mint a nedvesített. A kapott eredmények extrapolálásából az derült ki, hogy a buborékok formájában csapdázódott nitrogén-oxid 20 - 90%-a bomlik el egy év alatt [Bry95].

Radiolízis következtében a nitrogén-oxid elbomlik, függetlenül a szilárd anyag jelenlététől [Har56]. A bomlástermék nitrogén, oxigén és nitrogén-dioxid volt. A nitrogén-oxid radiolitikus bomlásának mértéke nem függött a hőmérséklettől, de a keletkező gázok összetétele igen: ugyanis növekvő hőmérséklettel a nitrogén aránya nőtt, a nitrogén-dioxid aránya csökkent. Azt találták, hogy radiolízis hatására a nitrogén-dioxid gyorsabban bomlik, mint ahogyan keletkezik [Bry96a].

Nitrogén-oxid és hidrogén reakciója

Csak termikus reakciót vizsgálva, 150 óra alatt gyakorlatilag a minták összes nitrogén-oxid tartalma elbomlott függetlenül attól, hogy szilárd adalékanyag jelen volt-e vagy sem [Bry95]. Egyéves tárolási időre extrapolálva az várható, hogy a tárolási hőmérsékleten is elbomlik a nitrogén-oxid nagy része. A nitrogén-oxid elbomlása radiolízis hatására hidrogén jelenlétében csaknem kétszer olyan gyors, mint hidrogén jelenléte nélkül [Bry96a]. A mérési eredményeket extrapolálva arra a következtetésre jutottak, hogy tipikus tárolási körülmények között a gázfázisban jelen lévő hidrogén és nitrogén-oxid 2,2 %-a fogy el évente. Ha szilárd anyag is jelen van a hulladékban, ez az érték 1 %.

A nitrogén és hidrogén reakciói

Kísérletekből egyértelműen kiderült, hogy katalizátor jelenléte nélkül a hordók szokásos tárolási körülményei között a nitrogén reakciója hidrogénnel lényegében elhanyagolható [Bry95].

Radiolízis következtében mérhető mennyiségben keletkezett ammónia, de mennyisége a dózis növelésével csökkent. Ennek az a magyarázata, hogy a radiolízis hatására nemcsak keletkezhet ammónia a nitrogénből és hidrogénből, de a keletkezett ammónia a radiolízis hatására el is bomlik [Sor64].

Az ammónia bomlása

Bryan és Pederson (1996) vizsgálták az ammónia bomlásának hőmérséklet-függését a minták gamma besugárzása mellett és nélkül. Az ammónia bomlása besugárzással és besugárzás nélkül is megfigyelhető volt, és a bomlás mértéke nőtt a hőmérséklettel és a dózissal. A bomlásból származó hidrogén mennyisége azonban kevesebb volt, mint az anyagmérleg alapján várható lett volna. Egy másik lehetséges reakció során ugyanis víz és nitrit ionok jelenlétében hidroxil ionok keletkeznek, így nem keletkezik H_2 gáz. Kimutatták továbbá, hogy az ammónia bomlásánál a jelen lévő szilárd anyag felülete katalizátor szerepet tölt be.

Szemben a nitrogén-oxidokkal, az ammónia radiolitikus bomlását a hőmérséklet és nyomás növekedése elősegíti. Mérési eredmények alapján becslést adtak az ammónia bomlási sebességére a hordóban adott tárolási körülmények között: vízzel átitatott szilárd anyagot tartalmazó hordóban a gáz fázisban jelen lévő ammónia 0,35 %-a, száraz szilárd hulladék esetében kb. 0,15 %-a bomlik el egy év alatt [Bry96a].

2.3 Laboratóriumi vizsgálatok valódi hulladékon

A valódi hulladéktárolók belsejéből származó mintákon végzett kísérleteket jól kiegészítik a szimulált hulladékokon végzett vizsgálatok. A valódi hulladékok összetétele általában nagyon bonyolult, gyakran nem is pontosan ismert, így a bennük lejátszódó gázképződést a szimulációs kísérletekben pontosan nem lehet reprodukálni. A valódi hulladékokból származó mintákon többek között tanulmányozható a hőmérséklet, a sugárzás, az oxigén jelenlétének vagy hiányának hatása a gázképződésre [Bry96a].

A laboratóriumi kísérletek esetén hátrány a minták kis mérete, mivel nehéz egy tartályt jól reprezentáló mintát előállítani. A kis méretű minta önbesugárzása kicsi, ezért a laboratóriumi kísérletek során be kell sugározni azt. A valódi hulladékokon végzett vizsgálatok jóval költségesebbek, mint a szimulált hulladékokon végzettek. Ezekből megállapítható, hogy a gázfejlődés általában nem vezethető vissza néhány reakcióra, hanem nagy számú, egymásra is ható reakció együttes eredménye [Per96].

2.3.1 Gázképződés hőmérsékletfüggése

Bryan és munkatársai (1996) a hőmérséklet emelkedés és a radiolízis hatására fellépő gázképződést vizsgálták. A hordó tényleges hőmérsékletén (~30°C) mérve a keletkező gáz mennyisége sokkal nagyobb volt, mint tisztán termikus gázfejlődés esetén lett volna, ami a radiolízis következtében fellépő gázképződéssel magyarázható [Bry96a].

2.3.2 Gázképződés gamma-sugárzás hatására

A gamma-sugárzás hatásának tanulmányozására a radioaktív hulladékot tartalmazó hordóból mintát vettek. A mintákat tartalmazó edényekbe ¹³⁷Cs-ot tartalmazó kapszulákat helyeztek és a mintákat ezzel együtt melegítették [Bry96a]. A kísérletekből meghatározták a radiolízis hatására képződő gázok össz mennyiségét és az egyes összetevők fajlagos képződési sebességét.

A Meisel és munkatársai (1993) által előállított mesterséges és a Bryan és munkatársai (1996) által használt valódi hulladékban valamennyi főbb szerves összetevő azonos volt, de a mesterséges hulladék nem tartalmazott szerves komponenst. A valódi hulladékokban mért radiolitikus hidrogéngáz fejlődés kb. egy nagyságrenddel nagyobb, mint az a mesterséges hulladékokon végzett kísérletek alapján várható. Ennek valószínűleg az az oka, hogy a mesterséges hulladékokban csak néhány fajta szerves hulladékanyag jelenlétét vizsgálták, míg a valódi hulladékban számtalan különböző szerves vegyület fordulhat elő. A szimulációs kísérletekben felállított empirikus összefüggést [Mei93] további laboratóriumi kísérletekkel szükséges pontosítani.

2.3.3 További paraméterek vizsgálata

Valódi mintákon végzett kísérletekben vizsgálták NaOH jelenlétének (lúgos közeg), illetve a fedőgáz változtatásának a gázképződésre gyakorolt hatását. Megállapították, hogy a NaOH adagolása csökkenti, míg az oxigén jelenléte a fedőgázban jelentősen növeli a gázképződést. Tanulmányozták továbbá a NaOH adagolás és a hőmérséklet hatását a fedőgáz összetételére. Azt találták, hogy magas hőmérsékleten közel kétszer annyi nitrogén-oxid keletkezik, mint hidrogén, míg alacsonyabb hőmérsékleten a keletkező hidrogén és nitrogén-oxid mennyisége közel egyenlő [Per96].

2.4 Tárolókból vett gázminták vizsgálata

2.4.1 A fedőgázok összetétele

Hulladéktároló hordók fedőgáz-összetételének mérésére vonatkozóan számos vizsgálatot végeztek [Gra94], [Hod95], [Han96]. Mintát vettek a hordóban lévő gázból, majd a gázmintákat tömegspektrométerrel elemezték. A mintavételezés során a legtöbb esetben a fedőgáz nagy mennyiségű levegővel keveredett, ezért nem sikerült megfelelő információt nyerni az oxigén és nitrogén koncentrációjáról. A legfontosabb kérdés az volt, hogy várható-e, hogy a hidrogén mennyisége eléri a 20 %-ot, a gyulladási küszöböt.

A hidrogén mennyiségén túl információt nyertek a nitrogén-oxid, metán és néhány más kisebb koncentrációban jelen lévő gáz százalékos arányáról is. Mivel a minták nagy mennyiségű levegővel keveredtek, az oxigén, nitrogén, széndioxid arányáról nem kaptak értékelhető információt.

Laboratóriumi kísérleteikben meghatározták egy adott hordóra a hidrogéngáz keletkezésének mértékét. A hulladékanyag egységnyi tömegéből termikus úton és radiolízissel keletkező hidrogén mennyiségére $\sim 0,05 \text{ cm}^3/\text{kg}/\text{nap}$ értéket kaptak [Bry96a]. Ekkor nem vették figyelembe az acél korróziója útján keletkező hidrogént. Ugyanebben a hordóban mérték a fedőgázok összetételét, a ventilációt és a gáztérfogatot. Ezekből az adatokból a hidrogén keletkezésének

mértékére $\sim 0,05 \text{ cm}^3/\text{kg}/\text{nap}$ értéket kaptak [Wil93], [Wil95]. Ez az érték magában foglalja a termikus, radiolitikus és korróziós eredetű hidrogént is.

A tárolókban keletkezett ammónia mennyiségének meghatározását nehezíti, hogy az ammónia jól oldódik az általában jelen lévő vizes folyadék fázisban, így a fedőgázban mért ammónia mennyisége a ténylegesen keletkezőnél lényegesen kevesebb. A tényleges mennyiség meghatározásához el kell végezni a folyadék fázis analízisét is [Bar95].

A legtöbb vizsgált hordó esetében a fedőgázban a hidrogén és nitrogén-oxid közel azonos mennyiségben volt jelen. Néhány esetben a hidrogén mennyisége többszöröse volt a nitrogén-oxidénak, de ezekben a hordókban a két gáz abszolút mennyisége nagyon kicsi volt, így az arányukat csak nagy hibával lehetett megmérni.

Két tényező játszhat szerepet a magas hidrogén/nitrogén-oxid arány kialakulásában:

1. Megállapították, hogy a nitrogén-oxid keletkezéséhez szükséges termikus energia nagyobb ($116 \text{ kJ}/\text{mól}$), mint a hidrogén termikus aktivációs energiája ($90 \text{ kJ}/\text{mól}$). Kiszámították, hogy ha egy hulladékban a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ -on keletkező gázban a $\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ koncentrációaránya közelítőleg 1, akkor ugyanebben a hulladékban 70 , 50 és 30°C -on a két gáz mennyiségének aránya $1,7$, $2,9$ és $5,5$. Ugyanakkor alacsony hőmérsékleten a radiolitikus gázképződés a domináns, ami szintén a hidrogénképződést segíti elő [Bry96a].
2. Oxigén jelenléte megváltoztatja a keletkező gáz összetételét: jelentősen növeli a hidrogén képződését és akadályozza a nitrogén, nitrogén-oxid és ammónia keletkezését.

Tizenkét, különböző szimulált hulladékkal megtöltött hordón végzett vizsgálat során akadt olyan hordó, amelyben összesen $\sim 100 \text{ cm}^3$ hidrogén termelődését mutatták ki 1 m^3 hulladékra vonatkoztatva naponta, míg szén-dioxid esetén a maximális érték $\sim 1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ hulladék/nap volt. Másfél év elteltével jelent meg néhány hordóban a metán $0,1\text{-}0,01 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ hulladék/nap termelődéssel [Agg93a].

2.4.2 A hulladék belsejében visszatartott gázok összetétele

A hulladék belsejében lévő gázok összetételének vizsgálata hitelesebb képet adhat a gázképződésről, mivel itt jóval kisebb mértékű lehet a levegő hozzákeveredése.

Mintákat véve a hanfordi hulladéktároló 241-AW-101 jelű tankjának különböző helyeiről, a következő eredményeket kapták [She96]:

Méréseik alapján a H₂ koncentrációja 14-40 % között mozgott, az O₂ koncentráció 1,4-8,2 %, a CH₄ koncentráció pedig 0,4-1,8 % között volt a tárolóból vett gázmintákban. Abban a mintában, amelyben az oxigén mennyisége a legnagyobb, a nitrogén mennyisége a legkisebb volt. Más laboratóriumi kísérletekben azt is tapasztalták, hogy az oxigén jelenléte visszaszorítja a nitrogén-oxid, és elősegíti a hidrogén keletkezését [Bar96], [Cam95], [Mei93]. Az iszapban az ammónia mennyisége körülbelül azonos volt a nem oldódó gázok együttes mennyiségével, míg a felső rétegben meg is haladta ezt az értéket.

2.5 Gázösszetétel mérése hordós hulladékokból

Többéves mérésorozat során nagy számú kis és közepes aktivitású hulladékot tartalmazó rozsdamentes acélhordóban mérték a gáznyomást, hőmérsékletet és a gázösszetételt [Ede95]. A hulladékok összetétele különböző volt. Volt közöttük osztályozatlan szuperkompaktált vegyes hulladék, szuperkompaktált fémhulladék, cementált hamu, cementált koncentrátumok, cementált iszapok, szárított ioncserés gyanták és bepárlási maradékok, szűrők. A hordók összaktivitása 100 és 1000 Bq érték között változott. A hordók lezárása és az utolsó mérés között 2 és 10 év telt el.

A hordókban uralkodó nyomás az esetek 60 %-ában meghaladta az 1,1 bart. A legnagyobb nyomás, amit mértek, 6 bar (!) volt. Néhány hordóban a nyomás nem érte el az atmoszférikus értéket, a legkisebb nyomás pedig mindössze 0,3 bar volt. A gázösszetétel vizsgálatából kiderült:

- A legtöbb esetben a keletkezett gázok túlnyomó részét a hidrogén alkotta, így a jelentős nyomásnövekedésért a hidrogén volt a felelős. Abban a hordóban, amelyben 6 bar nyomást mértek, a gáz 84 %-át a hidrogén képviselte. Az atmoszférikus eredetű gázok mennyisége elhanyagolható volt.
- Jelentős mennyiségben fordultak elő a szénhidrogének, egy hordóban 11,5 % etánt, egy másikban 10,6 % metánt mértek. Tömegspektrometriás gázanalízissel benzol származékokat és fenolt is kimutattak.
- A fémhulladékokat tartalmazó hordókban a gáznyomás nem érte el az atmoszférikus értéket. Ezt többek között azzal magyarázták, hogy a korrózió során elhasználdik a levegővel bezárt oxigén egy része és ez nyomáscsökkenést okozhat.
- Valamennyi hordóban észlelték hidrogéngáz keletkezését. Szuperkompaktált hulladékokon a hidrogéngáz keletkezésének mértéke elérte a 30 cm³/napot, egy hordóra vonatkoztatva. Még nyolc évvel a lezárás után is észlelték a hidrogéngáz fejlődését.
- Minden esetben találtak vízpárát a hordók gázterében.

2.6 Az irodalomban közölt gáztermelődési reakciók összefoglalása

A fejezet korábbi szakaszaiban részletezett gázképződési folyamatok összegző áttekintéséhez nyújt segítséget a 2.6.1. táblázat.

A táblázat első oszlopában feltüntettem azokat a lehetséges főbb termelődő gázkomponenseket, amelyeket megemlítettek a szakirodalomban. Ugyanitt feltüntettem a közölt termelődési sebességeket is, lehetőség szerint átszámított egységekben. Az egységek átszámítását esetenként nem tette lehetővé, hogy több esetben nem közöltek az átszámoláshoz nélkülözhetetlen adatokat. További két oszlop tartalmazza az irodalmakban közölt, az adott termelődő gázkomponens termelődééséhez szükséges kiindulási anyagokat, illetve a gáztermelő reakció típusát is.

2.6.1. táblázat: A gáztermelődések irodalmi adatainak összegzése

Termelőő komponens	Kiindulási vegyület	Reakciótípus
Hidrogén 0,05 cm ³ /kg hull./nap 0,1 cm ³ /hordó/ nap 0,5 cm ³ /hordó/ nap 30 cm ³ /hordó/nap 100 cm ³ /m ³ hull./nap	HEDTA	bojlás
	víz	radiolízis
	szeves anyagok	radiolízis, biodegradáció
	PVC, plexi, polietilén	bojlás
	vas (+víz)	korrózió
	ammónia	bojlás
	NaOH	bojlás
Széndioxid 1 cm ³ /m ³ hull./nap 10 cm ³ /kg hull./nap 50 cm ³ /kg hull./nap	szerves anyagok	biodegradáció, radiolízis
Metán 0,1 cm ³ /m ³ hull./nap 20 cm ³ /kg hull./nap 650 cm ³ /kg hull./nap	szerves anyagok	biodegradáció, radiolízis
Nitrogén	HEDTA	bojlás
	szerves anyagok	biodegradáció
	szervetlen vegyületek	bojlás, radiolízis
Nitrogén-oxidok	HEDTA	bojlás
	szerves anyagok	bojlás, radiolízis
Ammónia	HEDTA	bojlás
	oximok	hidrolízis
	szerves anyagok	bojlás
	nitrogén-oxidok	hidrogénes redukció
	nitrogén	hidrogénes redukció
Kén-hidrogén	szerves anyagok	bojlás

2.7 Radioaktív gázok keletkezése

A hulladékokban keletkező gázok többsége inaktív, de kis mennyiségben radioaktív gázok is keletkezhetnek. Az irodalomban fellelhető adatok szerint a

legjelentősebb a tríciummal szennyezett hidrogéngáz és kén-hidrogén (H^3H , H^3HS), valamint a szén-dioxidba és metánba beépült ^{14}C ($^{14}\text{CO}_2$, $^{14}\text{CH}_4$).

Tríciummal szennyezett gázok akkor keletkezhetnek, amikor trícium tartalmú víz idézi elő a fémek korrózióját, míg a ^{14}C tartalmú gázok a ^{14}C szennyezőt tartalmazó celluloidok degradációja során szabadulhatnak fel [Jef90].

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékokat tároló cellákra ($\sim 70 \text{ m}^3$) aerob körülmények között 20 év tárolás után $\sim 0,1 \text{ Bq/L}$ -re becsülték a szén-dioxiddal a gáztérbe kerülő ^{14}C aktivitást. Anaerob körülményeket feltételezve ez az érték $\sim 10 \text{ Bq/L}$ és még ugyanennyi a metán megjelenésének köszönhetően [Yim96].

3 A VIZSGÁLT RADIOAKTÍV HULLADÉK-TÁROLÓK ÁTTEKINTÉSE

3.1 A Paksi Atomerőműben keletkezett hordós tárolású hulladékok

Szilárd radioaktív hulladékoknak a Magyar Szabvány szerint azokat a meghatározott alakkal és térfogattal rendelkező hulladék anyagokat kell tekinteni, melyeket sugárvédelmi jellemzőik miatt nem lehet közönséges hulladékként kezelni. A gyakorlatban vizsgált sugárvédelmi jellemző a 20-400 literes göngyölegek – illetve nagyobb, göngyölegbe nem helyezhető hulladékok esetében azok – felületétől 10 cm-re mérhető legnagyobb, levegőben elnyelt dózisteljesítmény. Amennyiben ez az érték $1 \mu\text{Sv/h}$ alatt van, a göngyöleg tartalma, illetve a göngyölegbe nem helyezhető tárgy, eszköz közönséges hulladékként kezelhető.

A Magyar Szabvány a radioaktív hulladékok minősítésére (osztályozására) az 3.1.1. táblázatban megadott határértékeket írja elő.

3.1.1. táblázat: A radioaktív hulladékok osztályozása az MSz 14344/1-1989 sz. szabvány szerint

Osztályozási szempont	Kis aktivitású	Közepes aktivitású	Nagy aktivitású
Aktivitáskoncentráció (kBq/kg)	$< 5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^8$	$> 5 \cdot 10^8$
Dózisteljesítmény ($\mu\text{Gy/h}$)	< 300	300-10000	> 10000

Ha a hulladék transzuránokat tartalmaz, egyedi az osztályozás!

A Paksi Atomerőműben üzemvitel során keletkező radioaktív hulladékok túlnyomó része a kis és közepes aktivitású kategóriába tartozik [Pak99]. A radioaktívnak minősített zsákos gyűjtésű szilárd hulladékokat 500 kN-os prés segítségével 200 l-es fémhordókba tömörítik, ezzel a hulladékok jelentős térfogatcsökkenését érik el.

3.1.1 A hulladékok forrásai és általános összetétele

Az atomerőmű üzemeltetése során keletkező szilárd radioaktív hulladékok főbb forrásai:

- Elhasználódott és felaktiválódott, vagy felületileg szennyezett berendezések, csővezetékek, szerelvények, hőszigetelések, stb.
- Átalakításokból származó építési anyagok (betontörmelék, fa, üveg, stb.).
- Karbantartó műhelyekben képződő fémhulladékok, forgácsok, elhasználódott szerszámok.
- Karbantartás és üzemeltetés során keletkező puha hulladékok (ruhák, egyéni védőfelszerelések, szűrőbetétek, törlőrongyok, fólia, stb.).

A zsákos hulladék döntő mennyiségét az elhasznált – a P.A. Rt ellenőrzött zónájában rendszeresített - kiegészítő védőfelszerelések adják. A zsákok tartalmukkal együtt tömörítve hordókba kerülnek.

A direkt hordós gyűjtésű hulladékokba különböző elhasznált alkatrészek, szerkezeti elemek, szennyezett munkaeszközök kerülnek, olyanok, melyek tömegük vagy méretük miatt nem helyezhetők műanyag zsákokba.

Az aktív iszapok elsősorban olyan tartályok szerkezeti vizsgálatánál keletkeznek, amelyekben a primerköri csurgalékvizet gyűjtik, vegyszeresen kezelik, üleptik, vagy átmenetileg tárolják (ezek az iszapok nem a folyékony radioaktív hulladékot tároló tartályokból kerülnek ki).

A szilárd hulladékok, beleértve az aeroszolszűrőket is, egységesen speciális (belül műanyag bevonattal ellátott) 200 l-es 1,2 mm falvastagságú fémhordókba kerülnek.

A zsákos és hordós gyűjtésű szilárd radioaktív hulladékokat alkotó különböző anyagok térfogat szerinti átlagos megoszlása - az atomerőmű eddigi üzeme során - a 3.1.1.1. táblázatban látható [Pak99]. A felhasznált textíliák (pl. kesztyű, zokni, póló, tépőzárás overall, légzésvédő) közel 50 %-a tartalmaz 16-20 %-ban műanyagot. Ezen műanyagok alapanyaga a viszkóz és a poliészter.

3.1.1.1. táblázat: A szilárd hulladékok átlagos összetétele

hulladék anyaga	%-os aránya
műanyag, textília	70,5
hőszigetelő anyagok	10,0
gumi, papír	5,5
fém, üveg	6,5
fa	7,0
építési törmelék	0,5

3.1.2 *Általános aktivitásértékek*

1998-ig a Paksi Atomerőmű területén a kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékos hordók eloszlása a betárolt hulladék típusai szerint a következő:

- 64,0 % tömörített hulladékot tartalmazó hordó (T),
- 25,5 % nem tömörített hulladékot tartalmazó hordó (N),
- 10,5 % gyöngy-kovafölddel felitatott sűrítményes iszapot tartalmazó hordó (S).

Az eltároláskor rutinszerűen mért maximális dózisteljesítmény alapján - az MSZ 14344/1-1989 szabvány adatait figyelembe véve - a hordók több mint fele kis aktivitásúnak minősül.

3.1.3 *A mérésre kiválasztott hordók*

A vizsgálandó hordókat úgy választottam ki, hogy azok lehetőleg minél reprezentatívabbak legyenek (tömörített, nem tömörített és gyöngykovafölddel felitatott sűrítményes hulladékot tartalmazó hordók egyaránt). A vizsgálatok során az aktuális eredmények alapján bizonyos hordókat nem vizsgáltam tovább, illetve újabb hordókat vontam be helyettük a reprezentatívabb mérések érdekében. A kiválasztott hordók adatait a 3.1.3.1. táblázat tartalmazza.

3.1.3.1. táblázat: A vizsgált hulladéktároló hordók adatai

Kód	Hulladék típusa	Max. dózis telj.	Levegőn lezárva
------------	------------------------	-------------------------	------------------------

A vizsgált radioaktív hulladék-tárolók áttekintése

		(nGy/h)	
1T	tömörített	1200	1998.03.25.
2T	tömörített	4200	1998.03.23.
3T	tömörített	2800	1998.03.24.
4T	tömörített	2500	1998.03.19.
5T	tömörített	900	2001.03.14.
6T	tömörített	350	2001.05.31.
7T	tömörített	120	2001.05.31.
8T	tömörített	10	2001.05.31.
9T	tömörített	50	2001.05.31.
1NT	nem tömörített	1200	1998.04.03.
2NT	nem tömörített	4500	1998.04.29.
3NT	nem tömörített	2000	1998.04.24.
4NT	nem tömörített	930	2001.03.14.
5NT	nem tömörített	10	2001.05.31.
6NT	nem tömörített	9	2001.05.31.
7NT	nem tömörített	10	2001.05.31.
8NT	nem tömörített	600	2001.05.31.
1S	sűrítményes	2000	1999.05.10.
2S	sűrítményes	1800	1999.05.06.
3S	sűrítményes	2500	1999.10.08.
4S	sűrítményes	30	2001.03.14.
5S	sűrítményes	10	2001.05.31.
6S	sűrítményes	5	2001.05.31.
7S	sűrítményes	500	2001.05.31.
8S	sűrítményes	300	2001.05.31.

3.2 A püspökszilágyi hulladéktároló cellák

A Radioaktív Hulladék Kezelő Közhasznú Társaság (RHK Kht.) Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló telephelyén (RHFT), Püspökszilágy település mellett, két felszínközeli kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékot tároló cella gázterét vizsgáltuk. Az A5 jelű cellát 1979-ben, az A6 jelűt 1978-ban zárták le, mikor megteltek. A két cella kiképzése: vasbeton medence, vasbeton födémmel ellátva, 70 m³-es tárolókapacitással. A lezárt cellák vasbeton szerkezetét többszörös mesterséges szigetelő fedőréteg veszi körül (3.2.1. ábra).



3.2.1. ábra: A fedőréteggel ellátott, lezárt tárolócella sor

Egy nemzeti biztonsági elemzési program keretében 2000. március 15-én kihantolták és felnyitották a két cellát. A kihantolás során első lépésben eltávolították a cellákat fedő: talaj, agyag, homok, szigetelő vászon és bitumenrétegeket, míg a födém betonszerkezetig jutottak (3.2.2. ábra).



3.2.2. ábra: A vizsgált tárolócellák betonfödémig eltávolított fedőréteggel

Az A5 jelű cellában köztetér kitöltés nélkül került elhelyezésre a hulladék (3.2.3. ábra). A hulladékok csomagolása egyrészt zárt sugárforrás típusú volt (nem felületi szennyezőként, hanem tervezetten elhelyezett radioaktív anyag, zárt edényben), de került a cellába 50 literes műanyagzsákos hulladék, egyéb csomagolású hulladék, folyadék fémkannákban, szilárd és szilárdított hulladék 200 literes fémhordókban, valamint biológiai folyékony hulladék marmon kannákban. A gáztér fő komponenseiben előforduló izotópok közül a ^3H ~180 GBq összaktivitással, a ^{14}C ~4GBq összaktivitással szerepel a tárolt anyagok izotópleltárában [Izo99].



3.2.3. ábra: Az A5 cella belső tere 2000. március 15-én, a felnyitást követően

Az A6 jelű cellába jórészt fémkannákban és fémhordókban zárt sugárforrások kerültek, a köztes teret folyamatosan betonnal töltötték ki a betárolás során (3.2.4. ábra). A gáztér fő komponenseiben előforduló izotópok közül a ^3H ~0,5 GBq összaktivitással, a ^{14}C ~5 GBq összaktivitással szerepel a tárolt anyagok izotópleltárban [Izo99]. Az izotópleltár nem tartalmazza azt a trícium mennyiséget, amely a kitöltő betonnal került a cellába, ugyanis ezen beton anyagának készítése során magas trícium tartalmú hulladékvizeket is használtak.



3.2.4. ábra: Az A6 cella belső tere 2000. március 15-én, a felnyitást követően

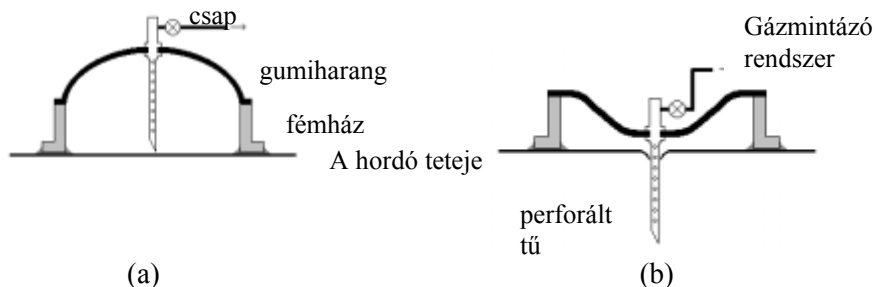
4 AZ ALKALMAZOTT MINTAVÉTELI ÉS MÉRÉSI MÓDSZEREK

4.1 Mintavételezés

Mint a témában megjelent közlemények egy részéből kiderül, a mintavételezés problémái több esetben is értékelhetetlenné tették a mérési eredményeket. Gyakori volt a mintagáz levegővel való keveredése, így a gáztér fő komponenseinek a vizsgált hulladéktárolókban kialakult arányairól több esetben sem sikerült pontos képet kapni. Ennek szellemében mind a hordók mintázásánál, mind a két tárolócella mintázásánál nagy súlyt fektettem a mintavételezési módszer és eszköz kifejlesztésére.

4.1.1 Mintavétel a hordókból

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékot tartalmazó hordók mintázásához a mintavevő fejeket és azok felhelyezését úgy alakítottam ki, hogy alkalmazásuk ne okozzon jelentős változást a lezárás óta a hordóban kialakult gázösszetételben, illetve nyomásban [Mol00]. Az erre a célra tervezett gázmintavevő fej sematikus rajzát a 4.1.1.1 ábra mutatja.



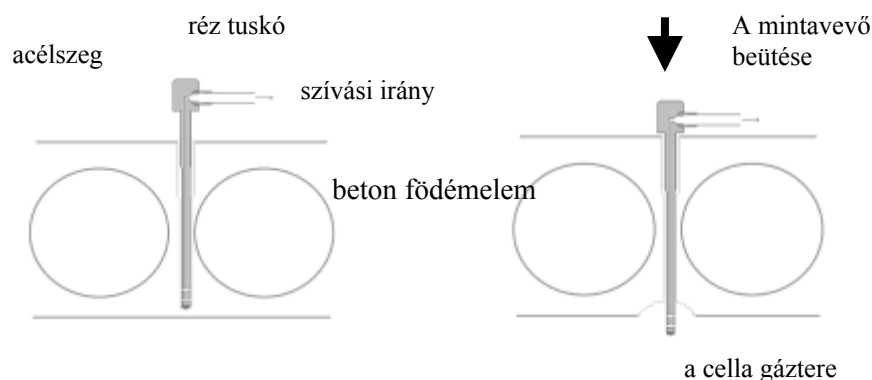
4.1.1.1 ábra: A korábban lezárt hordók mintázására kialakított mintavevő fej és alkalmazása

A mintavevő fejet gáztömören felragasztottam a hordó tetejére. A gumiharang alatti teret vákuumszivattyúval evakuáltam (4.1.1.1/a ábra), majd a

csap elzárása után a tűvel belyukasztottam a fedelet (4.1.1.1/b ábra). A mintázás során a gáz a hordóból a perforált tűn keresztül a csapon át a gázmintavevő rendszerbe jut. A frissen lezárásra kerülő hordók esetében még a lezárás előtt a tetőket elláttam csapokkal. A három hulladéktípust tartalmazó hordók közül vizsgáltam olyanokat, amelyeket már évek óta tároltak, illetve olyanokat is, amelyeket frissen zártak le. Kezdetben tíz olyan hordó mintázását kezdtem meg (1-4T, 1-3NT, 1-3S), melyeket már évekkel korábban lezártak.

4.1.2 Mintavétel a cellákból

A gázmintavételhez két furatot készítettem (egymástól 2 m távolságra) a cellát borító 19 cm vastagságú vasbeton födémbe. Az egyikben argon vivőgázt vezettem a cella gázterébe a mintázás során kiemelt gázmennyiség pótlására, a másikon a cellában lévő gázt szivattyúztam a gázmintavevő rendszerbe. A beton födémembe üreget fúrtam, míg a gerenda alján már csak körülbelül 2 cm vastag betonréteg maradt, ezután a furatba a 4.1.2.1/a. ábrán látható lyukasztószeget vezettem be.



(a) (b)
4.1.2.1 .ábra: A lyukasztóegység végének bejuttatása a cella gázterébe

A lyukasztó külső fala és az üreg közötti teret gáztömören, plasztikus és rugalmas csőborítást és kenőanyagokat használva eltömítettem. Ezután a szeggel

átütöttük a maradék betonréteget (4.1.2.1/b. ábra). A lyukasztó perforált vége néhány centiméter mélyre hatolt a betongerenda alja alá, a gáztérbe.



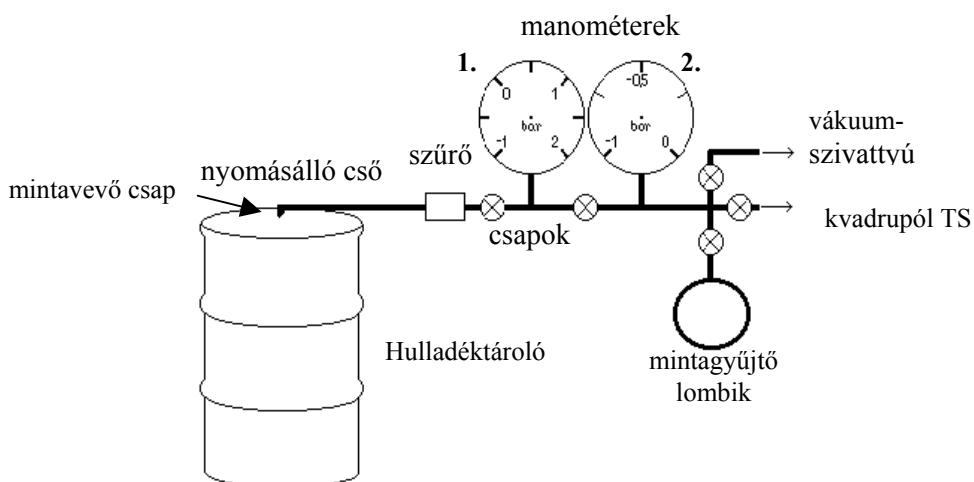
4.1.2.2 ábra: A cella betonfödémjébe juttatott mintavevő szeg

4.1.3 Gázmintavevő rendszer

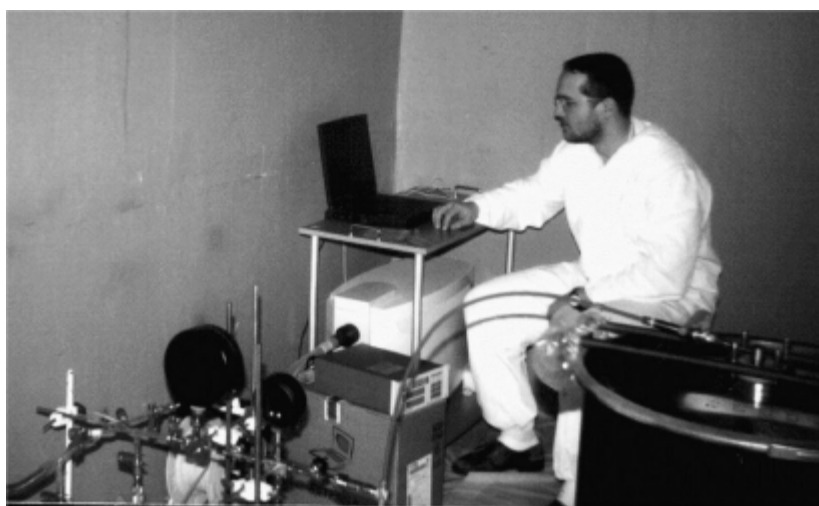
A gázmintavevő rendszer mindkét típusú tároló vizsgálatánál azonos, sematikus rajzát a 4.1.3.1 ábra mutatja. Mintavételezés előtt a rendszerben $\sim 10^{-3}$ mbar-os vákuumot állítottam elő rotációs vákuumszivattyú segítségével, ekkor a mintavevő csapja még zárva van. A mintázás során a gáz a radioaktív hulladék-tárolóból egy flexibilis, nyomásálló műanyag csövön át egy szűrőbe jut. A pormentesített gáz nyomását az 1. manométer mutatja. A két manométer közötti csap segítségével a rendszer lombik felőli oldalán 1 bar nyomást állítottam be, ami a jobb oldali manométeren ellenőrizhető. A rendszer ezen része, a két manométer közötti csap után, már üvegből készült, míg a tároló felőli részek nyomásálló műanyagból, illetve rozsdamentes acélból.

Az irodalomban talált néhol több bar-os gáztérnyomások miatt nyomásállóra terveztem a rendszer tároló felőli részét. A redukált nyomású gázból ezután mintát vehetünk az előzőleg vákuumra szívott mintagyűjtő lombikba (hordóvizsgálatoknál: 1L-es üveglombik; cellavizsgálatoknál: 7L-es

fémlobbik), illetve a helyszínen analízist végezhetünk a rendszerhez csatlakoztatható kvadrupól tömegspektrométerrel.



4.1.3.1 ábra: A gázmintavevő rendszer sematikus rajza



4.1.3.2 ábra: Gázmintázás a hulladékos hordókból a P.A. Rt területén

4.2 A gázminták fő komponenseinek minőségi- és mennyiségi analízise

A gázminták analíziséhez egy a Balzers Instruments Ltd. által gyártott, kereskedelmi forgalomban kapható QMS 200 M2 Omnistar típusú kvadrupól

tömegspektrométert használtam. A tömegspektrométer mérési tartománya a 0-200 atomi tömegegység (atomic mass unit, u ; $1 u = 1,6604 \cdot 10^{-24} \text{g}$) közötti intervallum. Detektorként Faraday-kalitkát használtam. A gázbeeresztő kapilláris hőmérsékletét 70°C -ra stabilizáltam.

4.2.1 A gázminták minőségi analízise

Az irodalomban találtak alapján a kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékokat tartalmazó tárolók gázterében a következő fő komponenseket vártam (fő komponensnek az 1 % közeli vagy azt meghaladó koncentrációjú gázösszetevőket tekintettem): hidrogén, ammónia, metán, nitrogén, oxigén, kénhidrogén, argon, szén-dioxid. A várható fő összetevők között a maximális tömegszámú sem éri el az 50 u -t, így a tömegspektrumokat a 0-100 u közötti tartományban vettem fel, $1/32 u$ lépésekben.

4.2.2 A gázminták mennyiségi analízise

A gázminták kvantitatív értékelése tömegspektrumaik alapján történt [Mol02c]. A spektrumok könnyebb értékeléséhez, az egyes komponensek azonosításához, illetve az egyes mintázási sorozatokon belüli esetleges trendek könnyebb felismeréséhez célszerű egy-egy adott hordó esetében a spektrumokat egymáshoz normálni. A hordós hulladékok fedőgázának analízisénel normálási alapul az argon 40-es csúcsát választottam, mivel kizárólag levegő eredetű nemesgázhoz tartozó csúcs, és minden vizsgált hordó gázterében megtalálható. A gázterekből vett minták alapján megállapítható volt, hogy fő komponensként a 4.2.2.1. táblázatban megjelölt vegyületek fordultak elő.

A többszörös ionizáció, illetve a molekulák ionforrásban történő széttöredezése miatt az egyes atomokhoz, illetve molekulákhoz egyszerre több különböző tömegszámnál megjelenő csúcs tartozik a spektrumban. Az egyes vegyületekhez rendelhető csúcsok relatív arányai azonos körülmények között mérve állandóak és az adott vegyületre jellemzőek. A kvadrupól tömegspektrumában az adott tiszta gázhoz tartozó csúcsintenzitások gyári adatok

szerinti hozamát százalékosan a maximális csúcsra vonatkoztatva a 4.2.2.1 táblázat mutatja. Az 1 %-nál kisebb hozamú csúcsokat nem tüntettem fel.

4.2.2.1. táblázat: A csúcsok százalékos hozama a legnagyobb csúcshoz viszonyítva (szürke kiemelés: az analízisekhez kiválasztott tömegszámok)

	A csúcshoz tartozó tömegszám														
gáz	2	12	13	14	15	16	17	18	20	22	28	32	40	44	45
H ₂	100														
CH ₄		2,4	7,7	15,6	85,8	100	1,2								
H ₂ O						1,1	23	100							
N ₂				7,2							100				
O ₂						11,4						100			
Ar									20				100		
CO ₂		6				8,5				1,2	11,4			100	1,3

A kérdéses vegyületek igen eltérő fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, így rájuk nézve a tömegspektrométer ionforrásának ionizációs hatásfoka is más és más. A fentiek értelmében egy gázminta spektrumában az egyes vegyületekhez rendelt csúcsintenzitások arányai nem felelnek meg az adott gázkeverék összetételarányának. A spektrumok kvantitatív értékelését az is nehezíti, hogy az egyes vegyületekhez tartozó ionizációs hatásfok a gázkeverékben jelen lévő egyéb komponensek mennyiségétől és minőségétől is függ.

Az analizálni kívánt minták előzetesen mért spektrumai alapján olyan ismert összetételű kalibráló gázkeverékeket készítettem, amelyek minőségi összetételben azonosak a mintákkal, mennyiségi összetételüket pedig nagyságrendileg közelítik. A kalibráló keverékek egy-egy minta-típust képviselnek minőségi és nagyságrendi összetétel szempontjából. Az összetételeket úgy választottam meg, hogy a hulladéktárolókból származó gázminták mindegyikéhez rendelhető legyen egy vele egy csoportba tartozó

kalibráló gáz. Az ismert összetételű kalibráló keverékek mindegyikének spektrumát analizálva az adott gáztípusra jellemző kalibrációs faktorokat számoltam.

Az egyes összetevők kalibrációhoz kiválasztott csúcsait a 4.2.2.1. táblázatban szürke kiemeléssel jelöltem. A metánhoz csak a kisebb hozamú 13-as tömegszámú található csúcsát rendelhettem, mivel a tárolókból származó gázmintákban nagyon gyakran megjelenő víz és az általában nagy koncentrációban jelen lévő nitrogén közeli, relatíve nagy intenzitású csúcsai a többi metáncsúcs értékelését megnehezíti az esetleges átfedések miatt. A víz a vizsgált gázterekben nem volt főkomponens, illetve a folyadékfázis gyakori jelenléte miatt a körülmények erőteljesen befolyásolhatták koncentrációját, így kalibrált koncentrációmérésétől eltekintettem, minden mért gázösszetétel száraz, vízmentes gáztérre értendő.

A kalibráló gázok spektrumai alapján kalibrációs faktorok számolhatók, melyek a gázkomponensek kalibrációhoz kiválasztott csúcsainak intenzitásarányai és az összetételarányok közötti viszonyszámok. A kalibrációs faktorok kiszámítására használt összefüggés:

$$f_{K^*} = \frac{c_{K^*}}{\frac{I_{K^*}}{\sum_{i=1}^n I_i}}, \quad (4.2.2.1.)$$

ahol f_{K^*} az ismert összetételű, n komponensű kalibráló keverékben c_{K^*} koncentrációban megtalálható k komponenshez rendelhető kalibrációs faktor. I_{K^*} a tömegspektrumban a k komponenshez rendelt csúcs intenzitása. I_i a kalibráló gázkeverékben lévő i -edik komponenshez tartozó csúcsintenzitás a kalibráló keverék tömegspektrumában.

Az analizált gázminták mennyiségi összetételének számításakor az egyes komponensekhez kiválasztott csúcsok intenzitásait a hozzájuk tartozó kalibrációs faktorokkal megszorozva a kapott értékek arányai az összetétel arányainak felelnek meg. A koncentrációk kiszámításához használt képlet:

$$c_k = f_{K^*} \cdot \frac{I_k}{\sum_{i=1}^n I_i}, \quad (4.2.2.2.)$$

ahol I_k az n komponensből álló gázmintában talált k komponenshez rendelt csúcs intenzitása, f_{K^*} pedig a mért gázzal minőségi és nagyságrendileg mennyiségi összetétel alapján egy csoportba sorolható kalibráló gáz spektrumából a k komponenshez rendelt kalibrációs faktor.

A fenti módon kivitelezett koncentrációmérést ismert összetételű gázkeverékek mérésével ellenőriztem. A fenti kalibrációval spektrumokból számolt koncentráció értékek relatív hibája kisebb, mint 5 %. Az egyes összetevőkre a kimutathatósági határok megállapításához az adott komponens biztosan nem tartalmazó nagytisztaságú gázok spektrumait használtam. A spektrumokban a kérdéses, jelen nem lévő összetevőhöz tartozó csúcs helyén a zaj háromszorosához tartozó névleges koncentrációt számoltam, a méréseknél használt kalibrációs faktorokkal. Az így számított értéket tekintettem az adott komponensre vonatkozó kimutathatósági határnak. A vizsgált összetevőkre megállapított átlagos kimutathatósági határ 0,1 % volt, kivéve a metánra, amelyre 0,8 %.

4.3 Izotópanalitikai mérések

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék-tárolókból gyűjtött gázminták izotópanalitikai vizsgálatait az ATOMKI-ban végeztem. A mérésekhez a kérdéses gázkomponenseket ki kellett vonni a gázmintákból, illetve meg kellett őket tisztítani. Metán vagy jelentősebb hidrogén tartalom esetén elégettem őket, és víz valamint szén-dioxid formájában használtam fel a mérésekhez. A nagyszámú minta feldolgozásához mintaszeparáló és égető rendszert építettem az ATOMKI-ban.

4.3.1 A mintaszeparáló és égető rendszer

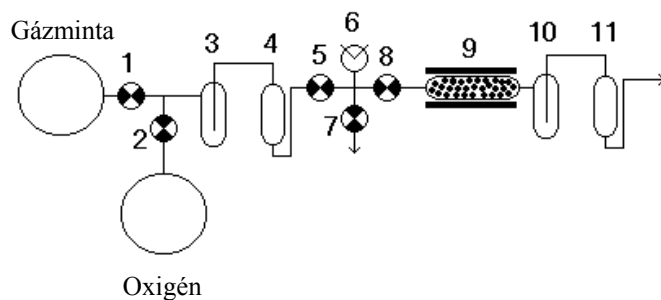
A gázmintákból laboratóriumi körülmények között szeparáltam a további mérésre felhasználni kívánt fő komponenseket. Első lépésben kryogenikus úton vontam ki a kérdéses összetevőket. Az erre a célra épített szeparáló rendszer sematikus rajzát a 4.3.1.1 ábra mutatja [Mol01].

Olyan minták esetén, amelyek nem tartalmaztak hidrogént vagy metánt a rendszert csak a 8. szelepig használtam, oxigénes lombik nélkül. Ekkor a mintapreparálás a vízgőz és a szén-dioxid kifagyasztását jelentette. Ebben az esetben az 5. és 7. szelepek nyitva voltak, a nyíl mutatja a folyamatos elszívás irányát. A vízcsapdát (3) $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra, a szén-dioxid csapdát (4) $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtöttem.

Ha hidrogént és/vagy metánt is tartalmazott a gázminta, akkor a 7. szelepet zárva tartottam, és a 8. szeleppel a rendszer további részébe engedtem a gázt. A $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra fűtött kemencében (9) katalizátor jelenlétében (Pt-Pd 2-2 %, alumíniumoxid hordozón) elégték az éghető komponensek. Az oxigénes lombikból (2.) ekkor a tökéletes elégethetőség érdekében folyamatosan oxigént kevertem a gázmintához.

Az elégett metánt víz formájában (az elégett hidrogénnel együtt) a 10-es csapdában, illetve szén-dioxid formában a második szén-dioxid csapdában (11) gyűjtöttem össze hasonló módon, mint azt a rendszer első részében.

A megfelelő kifagyasztási és égetési hatások eléréséhez a mintaadagoló szeleppel (1) manuálisan szabályoztam a gáz áramlási sebességét a rendszerbe épített a vákuummérő (6) segítségével ellenőrzött módon.



1, 2, 5, 7, 8: szelepek

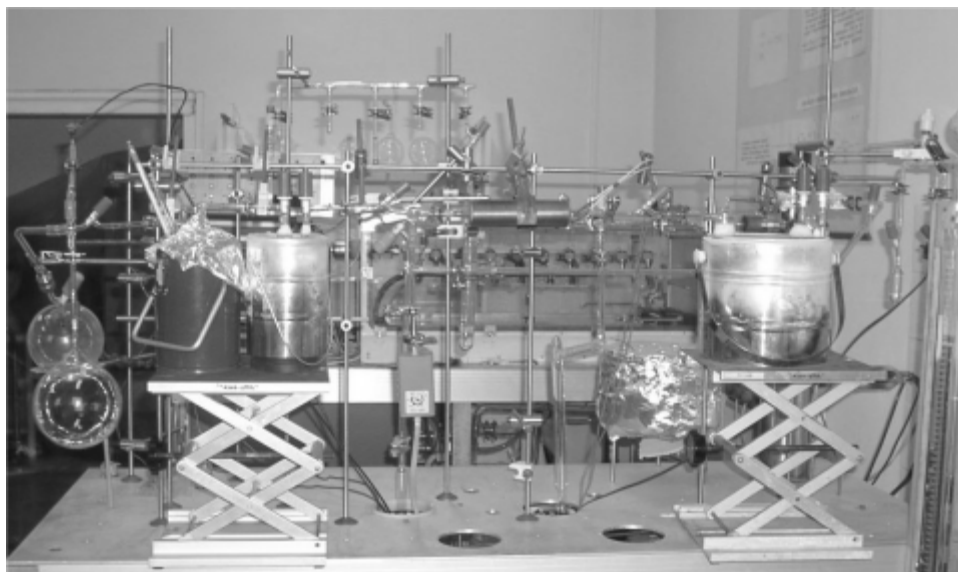
3, 10: vízcsapda (- 60 °C)

4, 11: CO₂ csapda (- 196 °C)

9: kemence katalizátor töltettel (+400 °C, Pt-Pd 2-2 %, alumínium-oxid mátrixon)

6: vákuummérő

4.3.1.1 ábra: Mintaszeparáló- és égető rendszer sematikus rajza



4.3.1.2 ábra: Az ATOMKI-ban összeállított gázminta-szeparáló és égető rendszer

4.3.2 Stabilizotóp-arány mérések

A stabilizotóp-arány méréseket az ATOMKI Környezetanalitikai Laboratóriumának (KAL) izotóparány mérő tömegspektrométerein végeztem.

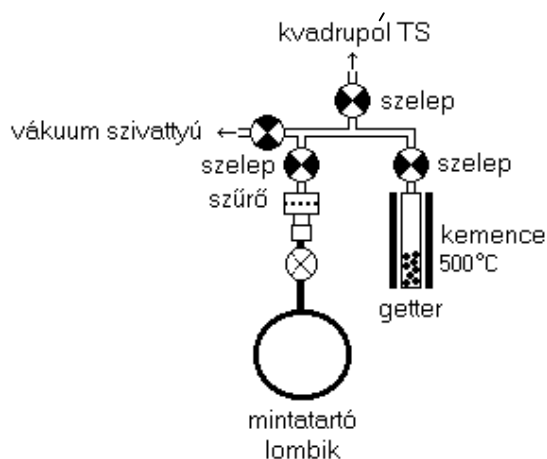
A KAL-ban üzemelő $\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) és $\delta^{18}\text{O}$ ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) ezrelékes izotóparány eltolódások mérésére is alkalmas tömegspektrométert Hertelendi és munkatársai építették az ATOMKI-ban [Her86]. Ezzel a tömegspektrométer a tiszta szén-dioxid formában hozott minták szén és oxigén izotóparány eltolódásai mérhetőek. A mérések minimális mintamennyiség igénye 2 cm^3 standard állapotú CO_2 gáz. A δ értékeket a PDB (Belemnite from the Pee Dee formation) nemzetközi standardra vonatkoztatva használtam [Her90], [Her99]. A delta érték definíciója:

$$\delta (\%) = \frac{R_m - R_s}{R_s} \cdot 1000 \quad , \quad (4.3.2.1.)$$

ahol R_m és R_s a minta és a standard azonos körülmények között mért izotóparányai.

A gázmintákban a nemesgáz izotópok közül csak a hélium izotópjait mértük Fisons gyártmányú, VG-5400 típusú nemesgáz tömegspektrométerrel [Pal98]. A héliumméréshez egy speciálisan erre a feladatra kialakított gáztisztító rendszerbe (4.3.2.1 ábra) juttattam a laboratóriumba szállított lombikokból a gázmintákat [Fut01]. A gázbeeresztés előtt a teljes rendszert vákuumszivattyúk segítségével $\sim 10^{-5}$ mbar-ra evakuáltam.

A mintatartó lombik csapjának kinyitása után, a kiáramló gáz egy részét mechanikus szűrő közbeiktatásával kvadrupól tömegspektrométerbe vezettem, összetétel ellenőrzésre. A gáz egy másik részletét egy $500\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hevített getteranyagot (V-Zr 25 %-75 %, vasmatrixon) tartalmazó fémampullába zártam. A getter, miközben a gázzal együtt a zárt ampullában szobahőmérsékletre hűl, megköt minden gázt kivéve a nemesgázokat. Az így már csak nemesgázokat tartalmazó mintákból levegőre, mint standardra, vonatkoztatott $\delta^3\text{He}$ ($^3\text{He}/^4\text{He}$ arány) értékeket, és He koncentrációkat mértünk [Pal02].



4.3.2.1 ábra: Gáztisztító egység nemesgázmérésekhez

4.3.3 Trícium mérések

A gázmintákból fagyasztással összegyűjtött vízpára trícium aktivitását az ATOMKI KAL-ban a Canberra Packard cég által gyártott, kereskedelmi forgalomban kapható TRICARB 3170TR/SL típusú alacsonyhátterű folyadékszintillációs számláló berendezésen mértem [Sz02a].

A páramintákat tríciummentes vízzel mostam ki a vízcspadából addig, amíg a minta összterfogata el nem érte az 5 ml-t. Az így nyert vízmintákat 15 ml Ultima Gold LLT (Packard) szcintillációs koktéllal összekeverve 20 ml-es szcintillációs küvettákba töltöttem.

A pára kifagyasztás és a vízcspadából való kimosás hatásfokát ismert aktivitású vízpárát tartalmazó tiszta nitrogéngáz felhasználásával ellenőriztem. A páraminták gázmintákból történő összegyűjtésének és a vízcspadából való kimosásának hatásfoka együttesen: $86 \pm 6\%$ -nak adódott, három ismételt mérés alapján.

Egy 5 ml térfogatú 0,35Bq összaktivitású belső standardként használt vízmintát 15 ml koktéllal összekeverve és megmérve, a folyadékszintillációs számlálás hatásfoka 62 %-nak adódott. A kimutatathatósági határ: 0,2 Bq/minta.

Így tehát a trícium aktivitáskoncentráció mérésének összhatásfoka 53,3 % (kémiai kinyerés hatásfoka 86 %, aktivitásmérés hatásfoka 62 %).

4.3.4 Radiokarbon mérések

A tárolók gázmintáiból összegyűjtött és megtisztított szén-dioxid minták radiokarbon aktivitását az ATOMKI KAL-ban mértem alacsonyhátterű gáztöltésű proporcionális számlálókkal. A Csongor és Hertelendi tervezte és építette számlálórendszer minimális mintamennyiség igénye 1,2 liter standard állapotú nagy tisztaságú szén-dioxid gáz [Cson86].

Mivel az egy liternyi gázmintákból kinyerhető szén-dioxid (illetve metán) mennyiségek az 1,2 literes technikai értéknek csak töredékei lehetnek, így a kivont CO₂ minták egy-egy részletét nagy tisztaságú inaktív szén-dioxid gázzal kipótolva lehetett biztosítani a mérőrendszer által megkívánt mintamennyiséget, gáztisztaságot és a számláló csövekben memóriaeffektust nem okozó megfelelően alacsony összaktivitás értékeket [Mag01].

Az alacsonyhátterű mérőhelyen végzett mérések esetén a kimutathatósági határ: 0,025 Bq /L hígított CO₂ gáz.

5 EREDMÉNYEK

5.1 A paksi radioaktív hulladék-tároló hordók gáztere

A gázteranalízisek során huszonöt, a Paksi Atomerőműben keletkezett kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékot tartalmazó hordóból több mint 120 alkalommal vettem mintát. Mindegyik hordót levegőn zárták le, így kiindulási összetételnek a levegő összetételét tekintettem. Az ismételt mintázást lehetővé tevő mintavevő csapok használatával egyes hordók gázteréből másfél év alatt tíz alkalommal vettem mintát. A lezárások és az egyes mintavételezések között eltelt tárolási idő 43 és 1317 nap között volt. A vizsgált hordókban talált gázok jellemző minőségi összetételét és nyomását az 5.1.1. táblázat tartalmazza. Az 1 % közeli vagy fölötti koncentrációjú összetevőket vastagon szedtem.

5.1.1. táblázat. A hordók gázterének fő összetevői és nyomása

(T: tömörített; NT: nem tömörített; S: sűrítményes hulladékot tartalmazó hordó)

Kód	nyomás (bar)	Fő összetevők a gázterben	Kód	nyomás (bar)	Fő összetevők a gázterben
1T	1,00	N₂, O₂, Ar, CO₂	5NT	1,00	N₂, O₂, Ar, CO₂
2T	1,10	H₂, N₂, O₂, Ar, CO₂	6NT	1,00	N₂, O₂, Ar, CO₂
3T	1,04	H₂, N₂, O₂, Ar, CO₂	7NT	1,00	N₂, O₂, Ar, CO₂
4T	1,02	H₂, N₂, O₂, Ar, CO₂	8NT	1,00	N₂, O₂, Ar, CO₂
5T	0,90	CH₄, N₂, O₂, Ar, CO₂	1S	1,26	CH₄, N₂, O₂, Ar, CO₂
6T	1,00	H₂, N₂, O₂, Ar, CO₂	2S	1,08	CH₄, N₂, O₂, Ar, CO₂
7T	1,00	CH₄, N₂, O₂, Ar, CO₂	3S	1,00	N₂, O₂, Ar, CO₂
8T	1,00	H₂, CH₄, N₂, O₂, Ar, CO₂	4S	1,00	CH₄, N₂, O₂, Ar, CO₂
9T	1,00	H₂, N₂, O₂, Ar, CO₂	5S	1,60	CH₄, N₂, O₂, Ar, CO₂
1NT	1,00	N₂, O₂, Ar, CO₂	6S	1,00	CH₄, N₂, O₂, Ar, CO₂
2NT	1,07	H₂, N₂, O₂, Ar, CO₂	7S	1,00	CH₄, N₂, O₂, Ar, CO₂
3NT	1,00	N₂, O₂, Ar, CO₂	8S	0,92	CH₄, N₂, O₂, Ar, CO₂
4NT	1,00	N₂, O₂, Ar, CO₂	levegő	1,00	N₂, O₂, Ar, CO₂

A táblázatból látható, hogy a teljes mintázási periódus alatt egyetlen hordóban sem találtam kimutatható mennyiségű nitrogén-oxidot, kén-hidrogént vagy ammóniát. Az irodalomban közöltekkel ez jó egyezésben van, az adott hőmérsékleten (~30 °C), levegő fedőgáz mellett (aerob körülmények) [Bry95], [Bry96b]. A hordókban a levegő eredetű gázösszetevők mellett csak hidrogént, szén-dioxidot és metánt mutattam ki.

Mérési tapasztalat volt, hogy bár jó néhány hordóban erőteljesen megváltozott a gáztér minőségi összetétele, a mért gáznymások minden esetben a külső légköri nyomás értéke közelében maradnak ellentétben, az irodalomban közölt más típusú, de hasonló méretű tárolótankoknál tapasztaltakkal [Ede95]. Az argon és egyéb levegőeredetű komponensek mérési sorozataiból viszont megállapítható volt, hogy az irodalomban található esetekkel ellentétben, az általam alkalmazott mintavételi eljárás általában nem okoz belevegősödést sem a mintákban, sem a hordóban [Hod95], [Han96], [Mol00].

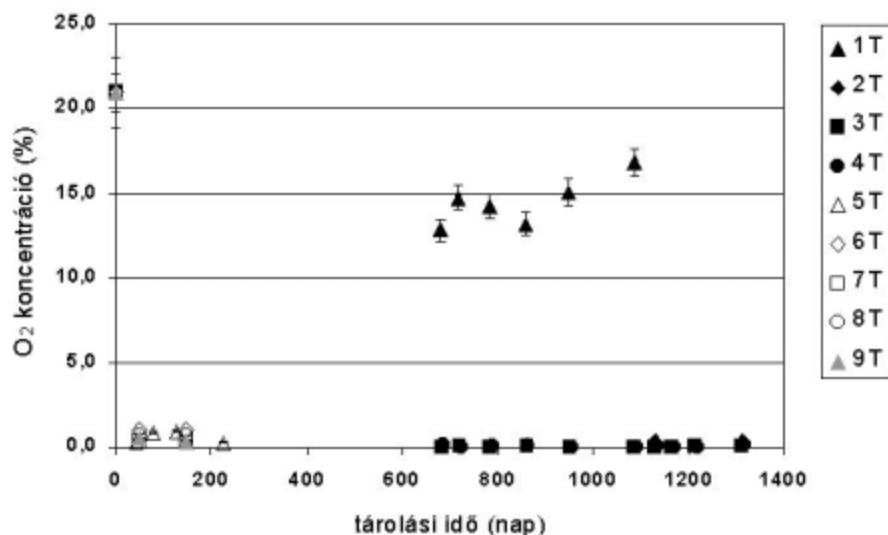
A hordók zártságának ellenőrzésére egy szakszerűen lezárt üres hordót előbb argongáz bevezetésével túlnyomás alá helyeztem, majd rotációs vákuumszivattyú segítségével evakuálni próbáltam. A kísérlet eredményeképpen megállapítottam, hogy a vizsgált hordóknál alkalmazott lezárási eljárás esetén a hordókban a nyomás tipikusan 0,8 és 1,2 bar között mozoghat atmoszférikus külső nyomás mellett. Mivel a hordók nem nyomásállóak, a külső nyomásra történő kiegyenlítődési folyamat kívánatos is, de tapasztalatom szerint ez az ínhermetikusság nem okoz a külső légtérrel folytatott jelentős keveredést. .

5.1.1 Levegőeredetű komponensek változásai

Oxigéntartalom

Mivel a hulladéktároló hordók lezárása levegő atmoszférán történik, ezért a lezárás pillanatában mindegyik gáztere több mint 20 % oxigént tartalmaz.

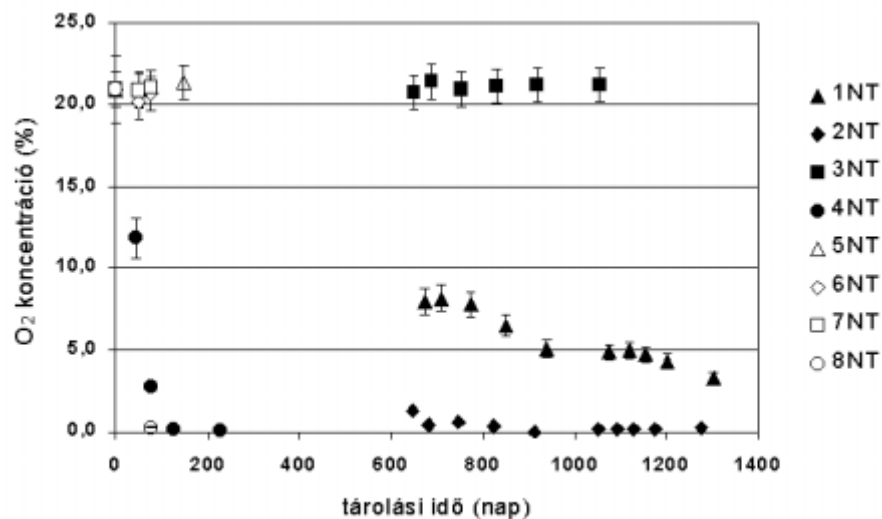
A tömörített hulladékok kis térfogatú gázteréből (~20 liter) szinte kivétel nélkül már egy hónap alatt eltűnik az oxigén, ami az irodalomban közöltekkel jó egyezést mutat [She96]. Egyetlen olyan hordót találtam (5.1.1.1 ábra), melynek gázterében 15 % körül stagnál az O₂ tartalom.



5.1.1.1. ábra: Az O₂ koncentrációk változása a T hordókban

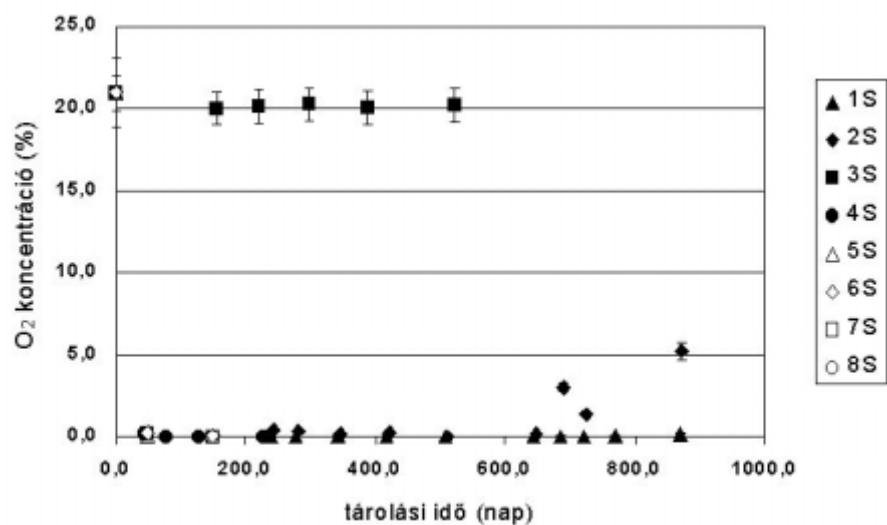
A nem tömörített hulladékokat tartalmazó hordók gáztere jóval nagyobb térfogatú (~70 liter), mint a tömörítetteké, ezért ezekben várhatóan lassabban érvényesülhetnek az összetételt módosító folyamatok. Ennek megfelelően a frissen lezárt hordók többségében még nem látszanak az oxigénelvonó folyamatok hatásai (5.1.1.2 ábra). Amelyekben a lezárást követően észlelhető oxigénfogyás, azokban viszont rendkívül gyors a folyamat (4NT, 8NT). A régebben lezárt három hordóban három különböző tendenciát tapasztaltam. A 3NT hordóban gyakorlatilag a levegőre jellemző 20 %-os érték található még többéves tárolás után is.

A 2NT hordóban szintén stagnál az O₂ koncentrációja, csak éppen rendkívül alacsony szinten. Ez a várakozásoknak megfelel. Az 1NT hordóban a két előbb említett szélsőséghez képest köztes állapotban 5-10 % körül mozog.



5.1.1.2. ábra: Az O₂ koncentrációk változása a NT hordókban

A sűrítményes hordókból egy kivételével már 43 nappal a lezárás után teljesen eltűnt az oxigén (5.1.1.3. ábra). A 3S hordóban a gáz levegő-összetételű maradt még 500 nap tárolás után is. A 2S hordó utolsó három mintájában az oxigén megjelenése belevegőzésre utal.



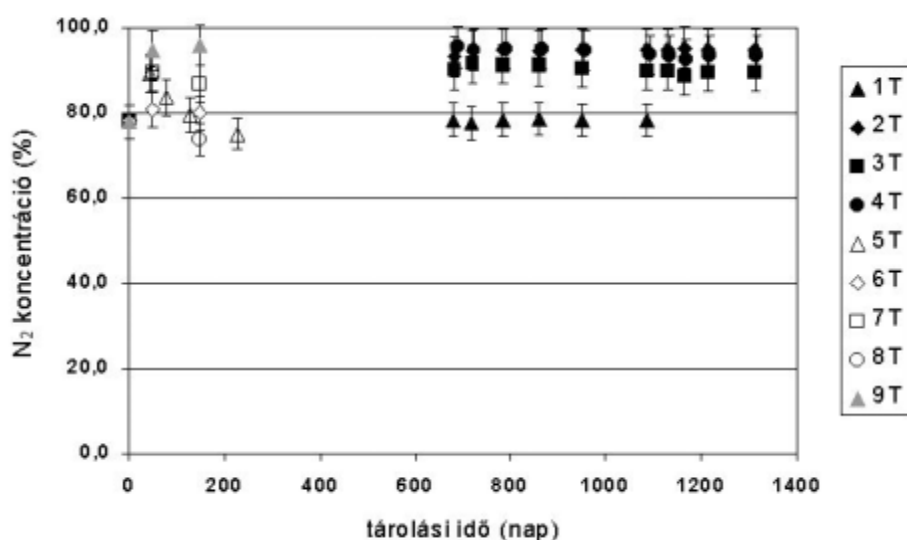
5.1.1.3. ábra: Az O₂ koncentrációk változása az S hordókban

A 2S hordó belevegőződését alátámasztja az is, hogy a N₂ koncentrációja ebben a hordóban a levegő 80 %-os értékére ugrott fel (5.1.1.6. ábra)

Nitrogéntartalom

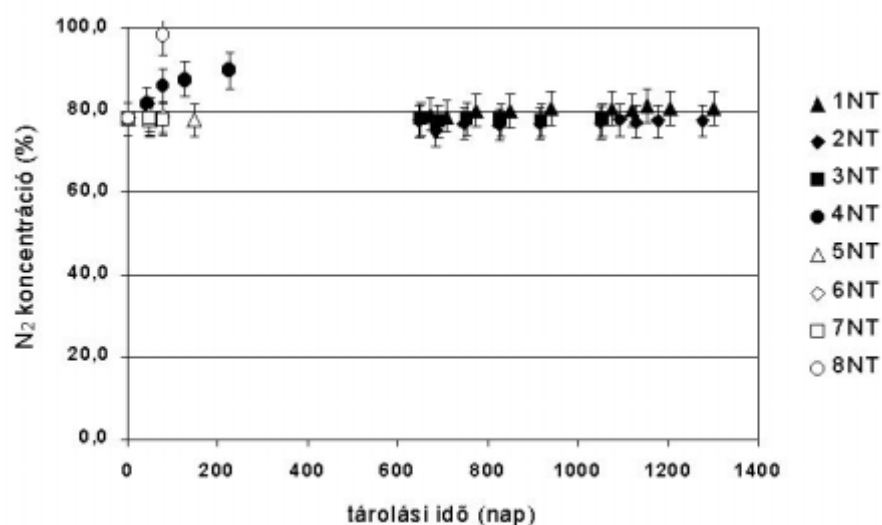
A oxigénhez hasonlóan a levegőn történő lezárás miatt kezdetben a hordók gáztere közel 80 % nitrogént tartalmaz.

A tömörített hulladékos hordók kis térfogatú gázterében az oxigén fogyása a nitrogénkoncentráció növekedését okozza. Nem ritka a közel 100 %-os nitrogéntartalom sem (5.1.1.4. ábra). Az 1T hordóban a levegőre jellemző 80 % alatti N₂ koncentráció konzerválódott még 1000 nap tárolási idő után is. Azokban a frissen lezárt hordókban, amelyekben erőteljesebb metántermelést tapasztaltam, a nitrogén koncentrációja csökken. A többi frissen lezárt hordóban ezzel szemben nagy sebességgel nő a nitrogénkoncentráció, ami szintén az oxigén gyors eltűnésére utal.



5.1.1.4. ábra: A N₂ koncentrációk változása a T hordókban

Több száz napos tárolás után az NT hordók többségében még a levegővel megegyező mennyiségű nitrogént tartalmaz a gázter.

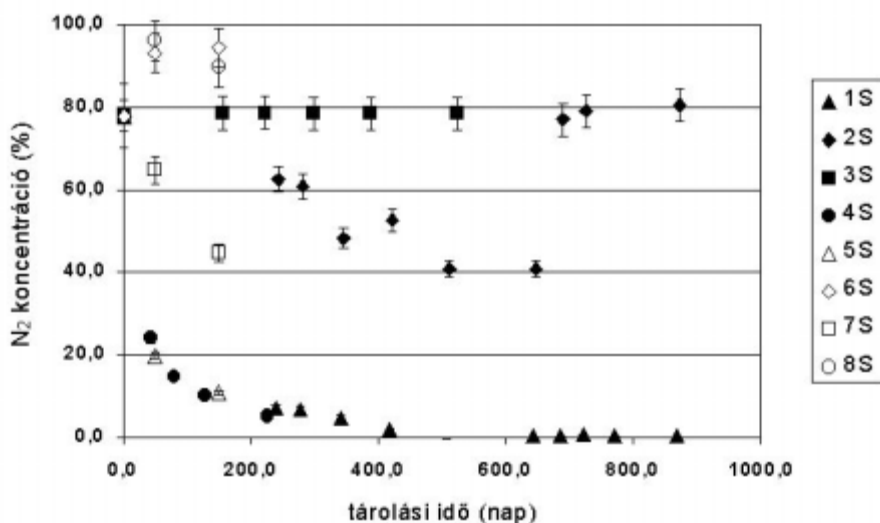


5.1.1.5. ábra: Az N₂ koncentrációk változása az NT hordókban

Más a helyzet néhány frissen lezárt hordóban (4NT, 8NT), amelyekben a nitrogénkoncentráció emelkedése a másik, relatíve nagy kezdeti koncentrációban jelen lévő komponens, az oxigén eltűnésére utal (5.1.1.5. ábra). A többi néhányszor tíz napja tárolt hordóban nincs változás a N₂ tartalomban

Az S hordókban talált nitrogénkoncentrációk igen változatos képet mutatnak (5.1.1.6. ábra). Gyakran már a lezárást követő második hónapban is drasztikus N₂ csökkenést találtam, ami az erőteljes metánfejlődést kísérő gázkiszorítással magyarázható. Ahol nem volt kimutatható jelentősebb metántermelés (6S, 8S) ott a tárolás első szakaszában ugyanúgy nő a nitrogéntartalom, mint az egyéb típusú hordókban, ahol fogy az oxigén. A régebben lezárt hordók között itt is akadt, amelyikben levegő-összetételű maradt a gáztér. A 2S-ben a lassú csökkenés a lassan növekvő metántartalom következménye. Ugyanez játszódhat le az 1S-ben, csak nagyobb sebességgel. A sűrítményes hordókat jellemző gyors összetétel-változások összhangban vannak a tömörített hulladékot tartalmazó hordókban tapasztaltakkal, azaz, hogy a kisebb

térfogatú gázterben (~20 liter) gyorsabban érvényesülhetnek az összetételt módosító hatások.

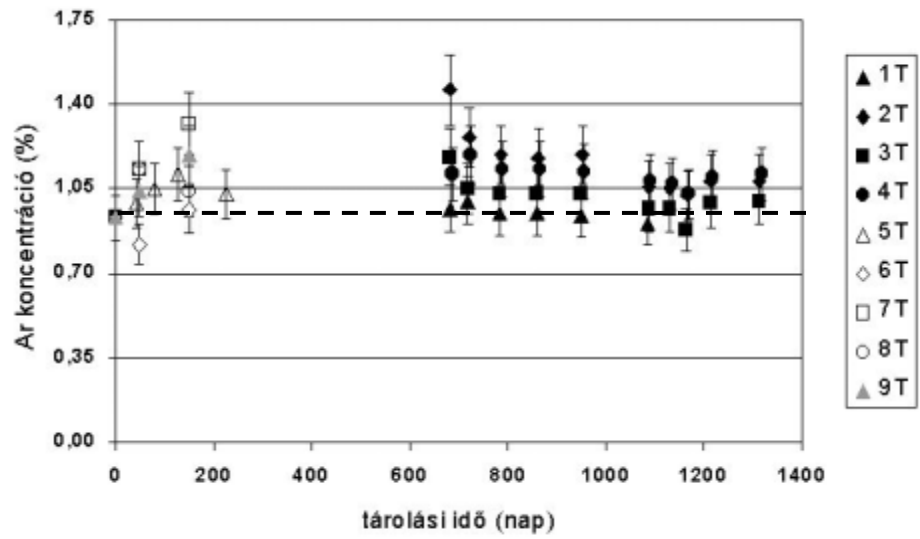


5.1.1.6. ábra: Az N_2 koncentrációk változása az S hordókban

Argontartalom

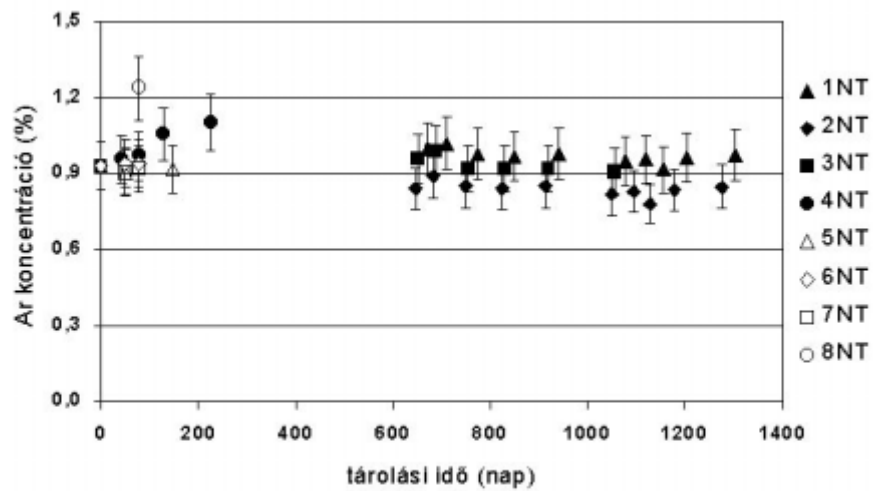
A levegőn történő lezárás pillanatában minden hordó gáztere a levegőre jellemző 0,9 % argont tartalmaz (szaggatott vonal a 5.1.1.7. ábrán). Az argon nemesgáz csak levegőeredetű lehet egy hordóban, így fogyása a levegő kiszorulását, 0,9 % fölé emelkedése a bezárt levegő egyéb komponensének eltűnését és levegővel pótlódását jelenti. Amennyiben valamely hordóban az Ar koncentráció kisebb vagy nagyobb értékről a 0,9 %-os koncentráció értékhez közelít, meg kell vizsgálni a gázter vagy a minta belevegősödésének lehetőségét.

A tömörített hulladékos hordók gázteréről már rövid tárolás után is általában elmondható, hogy a levegőnél nagyobb koncentrációban tartalmaz argont, ami a kis térben gyorsan lejátszódó oxigéneltűnésnek tulajdonítható (5.1.1.7. ábra). Kivételt képeznek azon hordók, amelyekben valamely gáz termelődése miatt csökken a levegőhányad a gázterben (6T hordó).

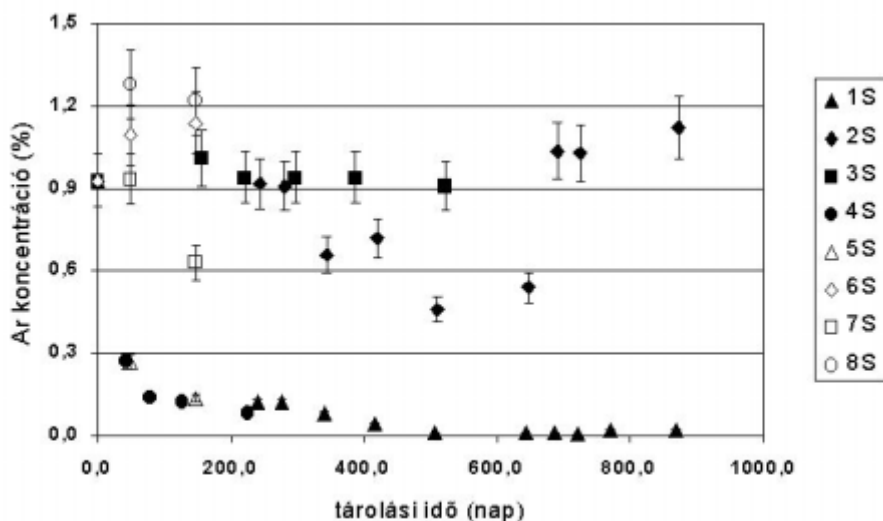


5.1.1.7. ábra: Az Ar koncentrációk változása a T hordókban

Az NT hordókban általában a levegőre jellemző értéket találtam, még többszáz napos tárolás után is (5.1.1.8. ábra). Kivételt az a néhány frissen lezárt hordó jelent, amelyben rövid idő alatt elfogy az oxigén (4NT, 8NT hordók), ezekben relatíve megnőtt az Ar koncentráció.



5.1.1.8. ábra: Az Ar koncentrációk változása az NT hordókban



5.1.1.9. ábra: Az Ar koncentrációk változása az S hordókban

A sűrítményes hulladékok hordóiban lejátszódó igen eltérő típusú és sebességű folyamatok a levegőtartalom változásokban is sokszínűséget eredményeznek (5.1.1.9. ábra). A 6S és 8S hordóban az Ar koncentráció növekedését tapasztaltam. A 4S, 5S és 7S hordókban a metántermelés hatására kiszorul a levegő a hordóból és vele együtt az argon is. Ez a folyamat még erőteljesebben a régen lezárt 1S és 2S hordókban is megfigyelhető. A 2S hordó gázterének belevegőzése az utolsó mintázások esetén egyértelmű.

5.1.2 Az oxigénfogyás sebességének becslése

A levegőeredetű komponensek közül az argon biztosan nem származhat más forrásból, illetve fogyása biztosan a levegő kiszorulását jelzi. Megvizsgálva a hordók gázmintáiban az argon és a nitrogén mennyiségének arányát kimutattam, hogy a vizsgált hordókban nem tapasztalható nitrogén elnyelődés, vagy termelődés. A vizsgált gázterekben a nitrogénnek, mint kizárólag levegő eredetű komponensnek, csak a kiszorulás, illetve az esetleges levegőbenyomulás változtatja a mennyiségét.

Az egyes gázterekben mért oxigén és argon koncentrációk arányainak vizsgálatából egyértelműen kitűnik, hogy az oxigénfogyás általános jelenség a hordók túlnyomó többségében. A régebben lezárt hordók felében az első mintázásig teljesen elfogyott az oxigén (tárolási idő > 250 nap), így ezeknél nem lehet reális becslést adni az oxigénelhasználódás sebességére. Ezzel szemben mindhárom hordótípusnál előfordult egy-egy esetben, hogy több száz napos tárolás után is a levegőre jellemző oxigénkoncentrációt mértünk a gázterükben. Ezekben, a többitől eltérő módon nem volt kimutatható az oxigén elhasználódása.

Egy kivételes esetben, az INT kódú hordó esetében, az oxigénfogyás olyan lassú folyamat, hogy még sok száz nappal a lezárás után is van tartalék oxigén a gázterben (5.1.1.2. ábra). Ebben az esetben az oxigénelnyelés tipikus konverzió, azaz az elfogyó oxigén helyét a képződő szén-dioxid veszi át, a levegőbenyomulás így nem jöhet szóba, mint oxigénforrás.

Az O₂ fogyás, illetve az esetlegesen fellépő egyéb gázfogyás vagy termelődés sebességeinek becsléséhez közelítő értékeket használtam az egyes típusú hordók gázterének térfogatára. A becsléshez támpontul a Paksi Atomerőmű Rt. által eddig minősített hordók átlagos súlyait, illetve a berakott hulladékok átlagos sűrűségeit használtam. A rendelkezésemre bocsátott adatok alapján a 5.1.2.1. táblázatban megadott értékeket használtam az egyes 200 literes hordókban lejátszódó folyamatok leírásánál.

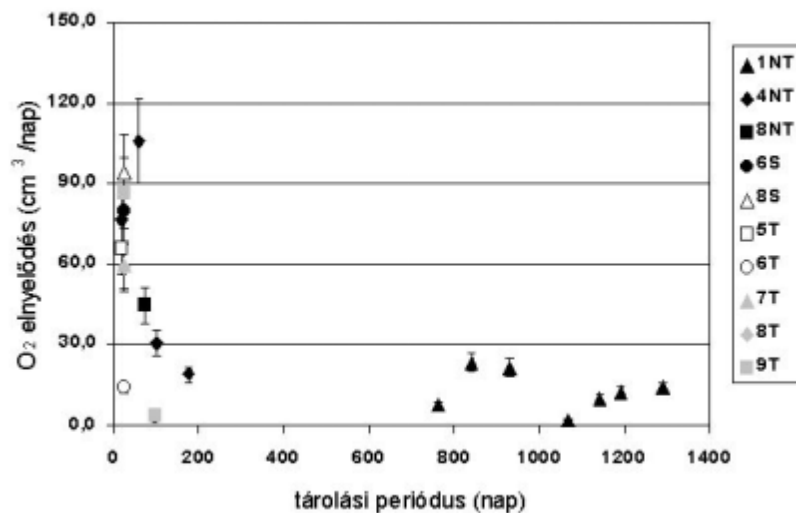
5.1.2.1. táblázat: Az egyes hordótípusoknál figyelembe vett gázter térfogatok

Hordó típusa a tárolt hulladék szerint	A hordótípusra jellemző becsült átlagos gázter térfogat
Nem tömörített (NT)	~70 liter
Tömörített (T)	~20 liter
Sűrítményes (S)	~20 liter

Az 1NT hordó gázterében tapasztalt kiugró viselkedést az magyarázhatja, hogy a hordóba rakott összes hulladék tömege kevesebb, mint 30 kg, így nyilvánvalóan jóval nagyobb a gáztere, mint egy átlagos hordónak. Az extrém nagy gáztér (~170 liter) a lezáráskor igen nagy mennyiségű oxigént tartalmazott, ezért nem fogyott el a lezárás követően még nyolcszáz nap után sem, ezért figyelhető meg benne az oxigénfogyás még ma is.

Az oxigén-elnyelődés sebességének becsléséhez a gázterek térfogatát adott hordótípusra állandónak és azonosnak tekintettem (5.1.2.1. táblázat). Az oxigénfogyás mértékét a két mérési időpont között adott (becsült) térfogaton mért koncentráció-változásból számoltam. Korrekcióba vettem a nitrogén (illetve argon) koncentrációk emelkedése esetén azt az oxigénmennyiséget, amit a benyomuló levegő hozott magával. A számított O_2 elnyelődési sebességeket standard állapotú gáztérfogat ($STDcm^3$) / nap egységekben az 5.1.2.1. ábra mutatja.

Az 1NT hordótól eltekintve csak frissen lezárt hordók esetén tudtam az oxigén-elnyelődés folyamatát megfigyelni. Míg a nem tömörített hulladékokat tartalmazó hordók egy részében még az utolsó mintázásokkor sem volt megfigyelhető az oxigén elhasználódása, addig más esetekben (4NT, 8NT) olyan gyors az oxigénfogyás, hogy még a külső levegő is benyomul a hordókba. A 4NT hordó esetén jól megfigyelhető a kezdetben drasztikus fogyás (~75 $STDcm^3 O_2/nap$), mely később lelassul a gáztér oxigénben való elszegényedése miatt. Hasonló jelenségeket mutattam ki a sűrítményes és tömörített hulladékokat tartalmazó hordók esetén is. Míg a gyors oxigén-elnyelődés az NT és S hordókban csak szórványosan fellelhető jelenség a tárolás első egy-két hónapjában, addig a T hordók mindegyikében erőteljesen jelen van ez a folyamat. A 4T esetében olyan gyorsan elfogyott az O_2 , hogy az első mintázás idejére már kimutathatósági határ alatt volt a mennyisége, így nem lehetett reális becslést adni az elnyelődés sebességére.

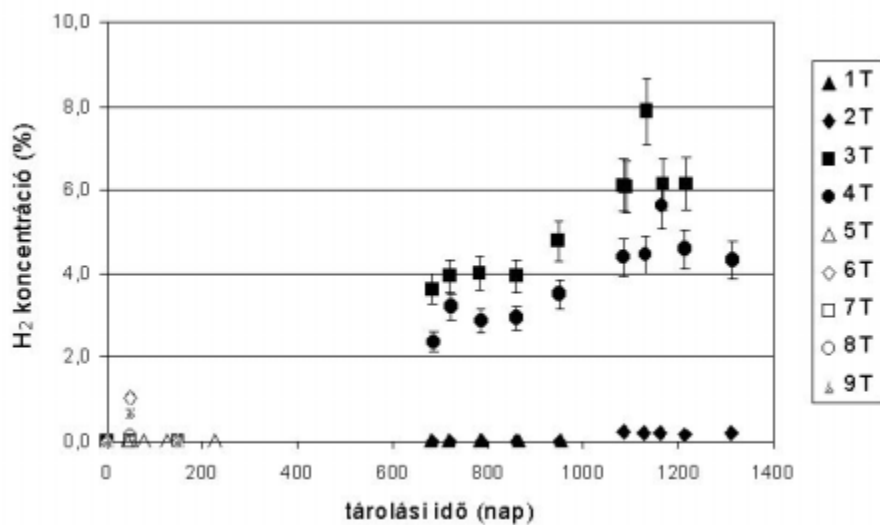


5.1.2.1. ábra: Az O₂ elnyelődés becsült sebességei

5.1.3 Termelődő gázok

Hidrogén termelődés

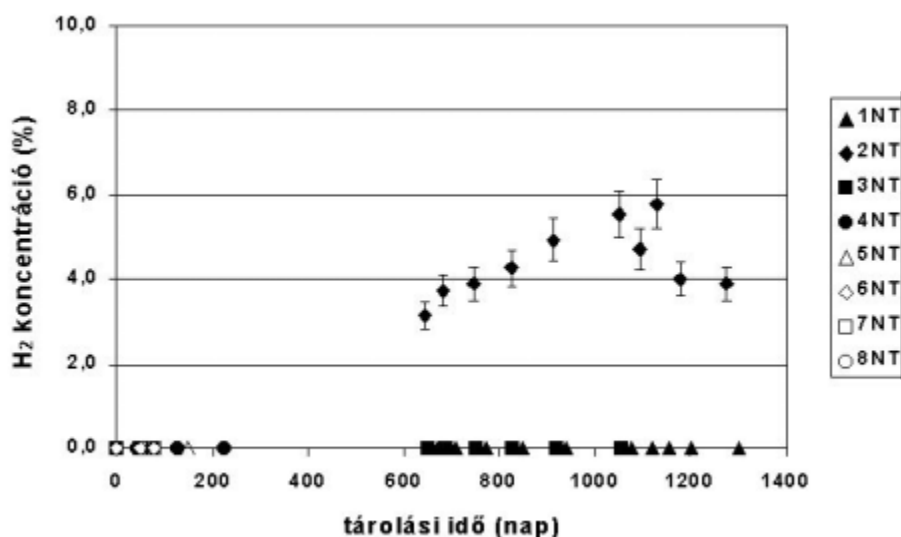
A tömörített hulladékokat tartalmazó kilenc hordóból ötben találtam több-kevesebb hidrogént (5.1.3.1. ábra).



5.1.3.1. ábra: A H₂ koncentrációk változása a T hordókban

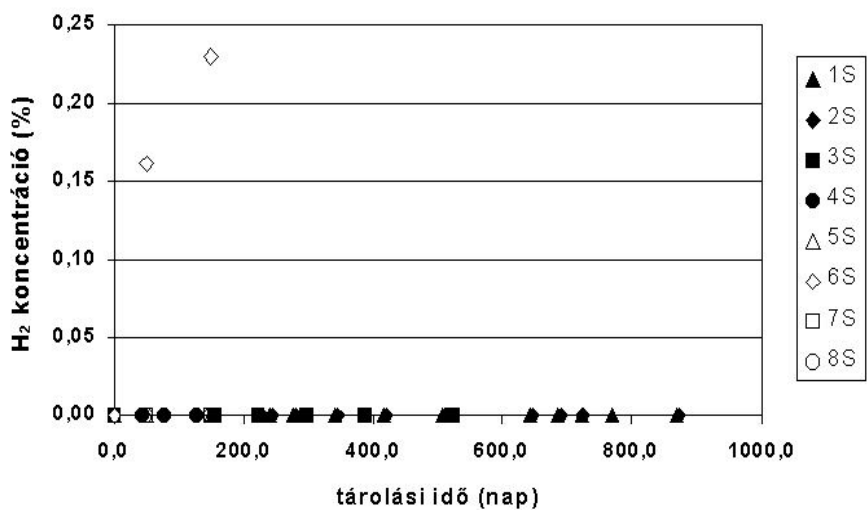
A termelődött mennyiségek messze elmaradnak az irodalomban közölt azonos térfogatú, de más jellegű hulladéktankoknál tapasztalt, akár 80 %-os koncentrációktól [Ede95]. Figyelembe véve, hogy tömörített hulladékokban a gáztér teljes térfogata igen csekély, így a relatíve magas, közel 10 %-os hidrogénkoncentráció sem jelent nagy mennyiségű H_2 gázt. Az 1-10 % körüli hidrogén koncentrációk a Shekarriz és munkatársai által mért legkisebb értéktől (14 %) is elmaradnak, még három év tárolás után is [She96]. Két esetben a lezárást követő egy-két hónapon belül már megfigyelhető volt a H_2 termelődés.

A nyolc nem tömörített hulladék hordóból csak egyben, jóval a lezárás után találtam hidrogéntermelés nyomait (5.1.3.2. ábra). A H_2 koncentráció lassan, de folyamatosan nőtt az utolsó mintázásokig, amikor csökkenést észleltem.



5.1.3.2. ábra. A H_2 koncentrációk változása az NT hordókban

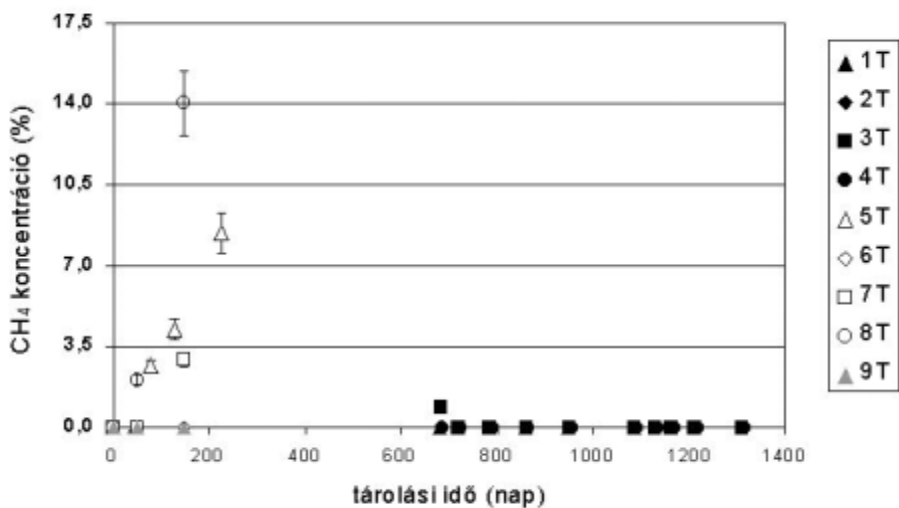
A sűrítményes hulladékokat tartalmazó hordókra nem jellemző a hidrogéntermelés (5.1.3.3. ábra).



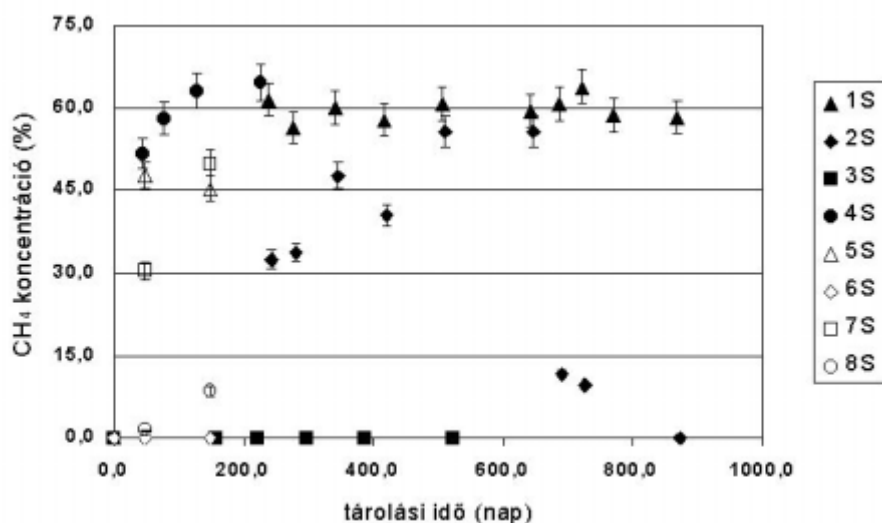
5.1.3.3. ábra: A H₂ koncentrációk változása a S hordókban

Metán termelődés

A nem tömörített hulladékokban egyáltalán nem, a tömörített hulladékok közül csak néhány frissen lezártban találtam metánt (5.1.3.4. ábra).



5.1.3.4. ábra: A CH₄ koncentrációk változása a T hordókban



5.1.3.5. ábra: A CH₄ koncentrációk változása az S hordókban

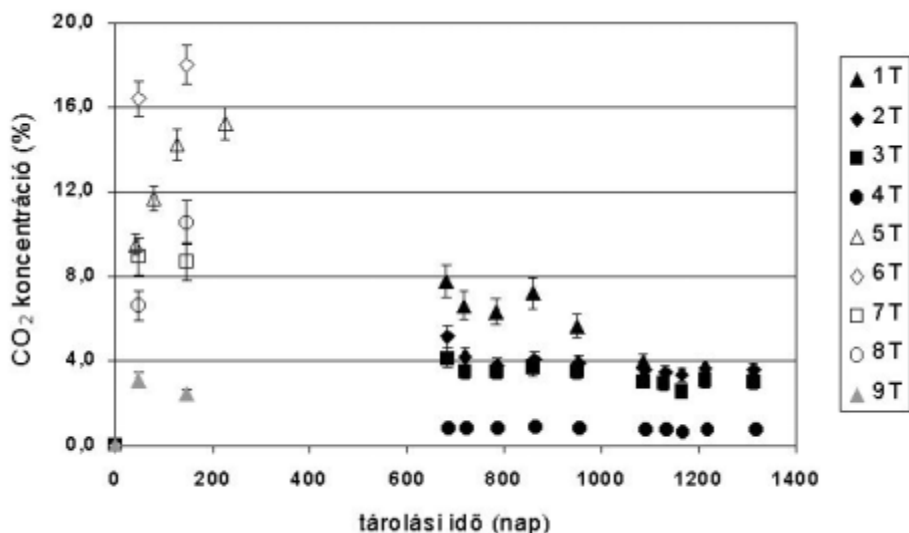
A sűrítményes hulladékok egyik legjellemzőbb tulajdonsága a metántermelés. Néhány kivételtől eltekintve szinte a lezárást követő első hónap alatt a legmeghatározóbb gázkomponensé a metán válik mindegyik hordóban (5.1.3.5. ábra). Ezek a rendkívül magas metán koncentráció értékek messze meghaladják a más szerzők által közölt 1-10 %-os értékeket [She96], [Ede95]. A 2S hordó utolsó méréseinél a metáncsökkenést mintázási hiba, azaz belevegőzés okozta.

Szén-dioxid termelődés

A tömörített hulladékokat tartalmazó hordók gázterében a lezárást követő első néhány hónapban erőteljes szén-dioxid tartalom növekedés a jellemző (5.1.3.6. ábra). Méréseim alapján 500 nap eltelte után ez a folyamat már lezárul, nem figyelhető meg tovább a folyamatos termelődés. A már régebben lezárt hordókban mért alacsonyabb koncentrációk alapján a korábban termelődő szén-dioxid gáz egy része eltűnik a gázteréből, mivel ekkor már a frissen lezárt

hordókban mértékhez képest csak néhány százalékos CO₂ tartalmat tudtam kimutatni.

A tömörített hulladékos hordók körülbelül 20 liter térfogatú gázterében a 10-20 %-os CO₂ koncentráció adott körülmények között 0,1-0,2 mól szén-dioxid termelődését jelenti egy 0,2 m³-es tárolóban. A szakirodalomban talált inaktív hulladékkal végzett kísérletek alapján mért egy év alatti ~1 mól CO₂ / hulladék m³ értékkel ez nagyságrendileg hasonló érték [Agg93a].



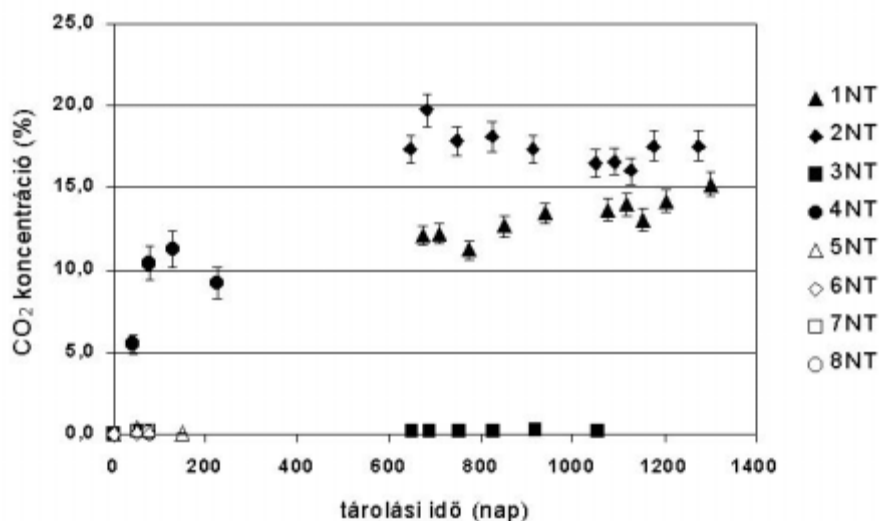
5.1.3.6. ábra: A CO₂ koncentrációk változása a T hordókban

A nem tömörített hulladékokat tartalmazó hordók gázterei igen eltérő képet mutatnak a szén-dioxid tartalom szempontjából (5.1.3.7. ábra). Egyes hordókban nyoma sincs a szén-dioxid termelődésnek (5-8NT hordók), még a hosszú tárolás dacára sem (3NT hordó), míg másokban 10 % fölé emelkedik a CO₂ koncentráció (1NT, 2NT hordó), akár néhány hónapos tárolás alatt is (4NT hordó).

Az ilyen típusú hordókra jellemző relatíve nagyobb térfogatú gázterben (~70 liter) mérhető 10-20 %-os koncentráció értékek már 0,3-0,6 mól CO₂ gáz

termelődését jelentik egy-két év alatt. A tömörített hulladékokban tapasztaltakkal szemben itt még hosszú tárolás után is kimutatható a gáztermelődés.

Az 1NT hordóban mérhető, szerényebbnek tűnő 10-15 %-os koncentráció érték igen nagy mennyiségű (0,7-1 mól) gázt jelent, ugyanis speciálisan ebbe a hordóba nagyon kevés (~30 kg) hulladék került, így a gáztere meghaladhatja a 150 literes értéket is! Megállapítható tehát, hogy a termelődő szén-dioxid gáz mennyisége arányos a gáztérbe zárt oxigén mennyiségével.



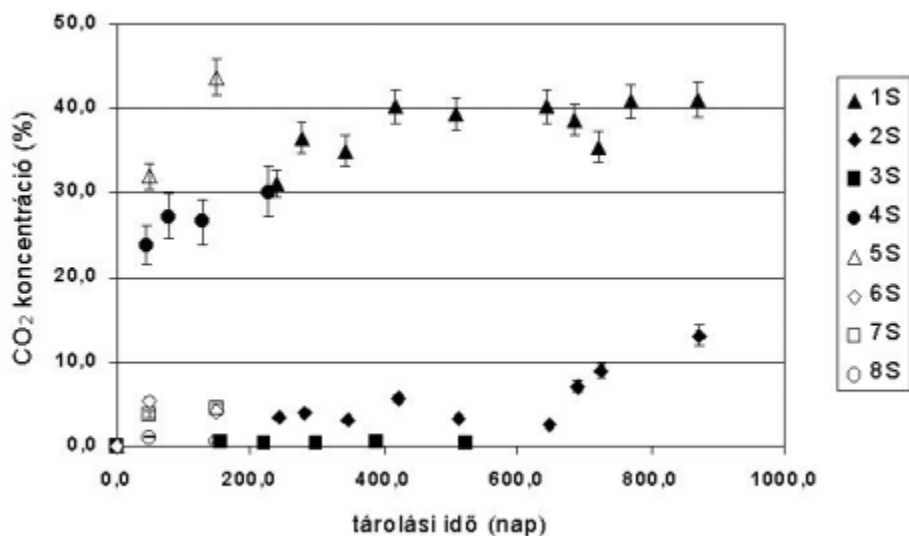
5.1.3.7. ábra: A CO₂ koncentrációk változása az NT hordókban

A sűrítményes hulladékok hordóira általában jellemző a levegőnél jóval magasabb szén-dioxid tartalom (5.1.3.8. ábra). A frissen lezárt hordók némelyikében rendkívül gyorsan több tíz százalékkal is emelkedik a CO₂ koncentráció (4S, 5S), de a többiben is határozottan tetten érhető a termelődés.

A rendkívül gyors koncentráció-változás az erőteljes termelődés mellett a kis térfogatú gáztérnek (~20 liter) is tulajdonítható.

A tárolási időtől függetlenül két nagyobb csoport különíthető el: az egyikben 30-50 % közötti a CO₂ koncentrációja, a másikban 1-10 % közötti. A 10 % alatti szén-dioxid tartalom hosszú időn át stabilnak mutatkozott a 2S hordóban, majd hirtelen nőni kezdett a mintázási hiba okozta belevégőzés miatt..

A 3S hordóban még a biodegradációs CO₂ termelődés sem mutatkozik, a hosszú tárolás ellenére sem.



5.1.3.8. ábra: A CO₂ koncentrációk változása az S hordókban

A paksi atomerőműben keletkezett különböző típusú hulladékokat tartalmazó hordókban mért, gyakran a 10 %-ot jócskán meghaladó CO₂ koncentráció értékek alapján megállapítható, hogy ezekben a szén-dioxid termelődés jóval erőteljesebb folyamat, mint azt más szerzők szimulált hulladékok, illetve valódi, de eltérő módon csomagolt hulladékok esetén mérték [Agg93a], [Ede95]. Az általam mért értékek a 10-20 %-os szén-dioxid koncentrációt prognosztizáló szimulált hulladékokon végzett kísérleteket, és a modellszámítások eredményeit támasztják alá [Yim96].

5.1.4 Gázképződési sebességek becslése

A gázképződési sebességek becslése során ismertnek tételeztem fel a hordók gázterének térfogatát, a becsült értékeket a 5.1.2.1. táblázat tartalmazza. Vizsgálataim során bebizonyosodott, hogy a hordók nem zártak, bennük a nyomás a külső légkörrel kiegyenlítődik. Bizonyos esetekben az oxigénfogyás miatt nyomáscsökkenés léphet fel a tárolókban a külső légkörhöz képest, ami a

levegő benyomulását eredményezheti, de ez a folyamat általában nagyon hamar, a tárolási idő elején lezárul, a későbbiekben nem játszik szerepet.

Bizonyos egyszerűbb esetekben a gázképződés csupán tiszta konverzióként észlelhető, azaz a fogyó oxigén helyét a termelődő szén-dioxid veszi át, így a gáztérfogat nem változik. Ekkor a gáztermelődés sebességének számítása egyszerűbb feladat. Ezen ritka esetektől eltekintve a gázképződést, mint az eredeti gáztérhez való egyszerű hozzákeveredést értelmezhetjük, olyan speciális feltétellel, hogy a térben a nyomás nem változik, a többlet térfogatnak megfelelő mennyiség a gáztérből távozik, a hordók inhermetikussága miatt.

A fenti feltételeknek megfelelően a gázképződést úgy is modellezhetjük, hogy a termelődés folyamán két mérés között a gáztér, mindig a típusonként megállapított eredeti térfogatról indulva (V_0), a képződő gázmennyiségnek megfelelően egy súlytalan dugattyút nyom kifelé úgy, hogy a nyomás ne változzon a térben. Ekkor a második méréskor mért koncentrációt az eredetiből a következő módon számíthatjuk ki:

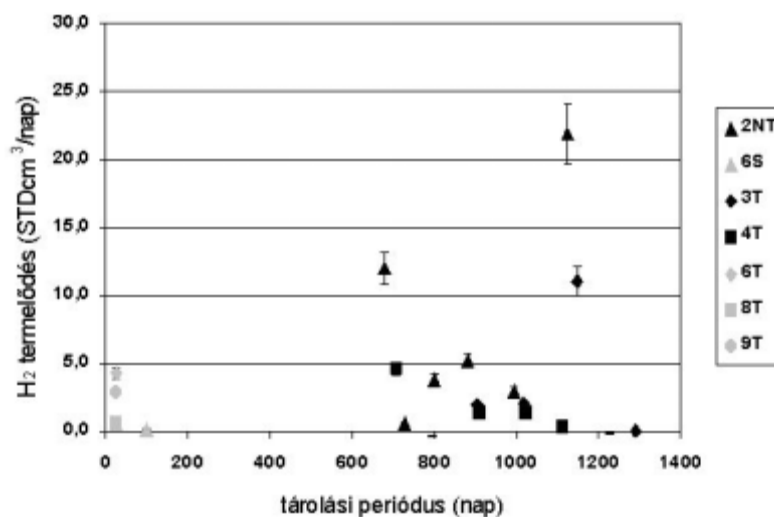
$$\frac{c_k(t_2)}{100} = \frac{V_0 \cdot \frac{c_k(t_1)}{100} + v_k \cdot \Delta t}{V_0 + \sum_{i=1}^n v_i \cdot \Delta t}, \quad (5.1.4.1.)$$

ahol $c_k(t_1)$ és $c_k(t_2)$ a t_1 és a t_2 időpontokban mért százalékos koncentráció értékek a vizsgált k komponensre. V_0 az adott típusú hordóra becsült átlagos gáztérfogat cm^3 egységben, v_i pedig az i komponensre jellemző átlagos gáztermelődési sebesség a t_1 és t_2 időpontok között eltelt Δt nap folyamán, standard cm^3/nap egységben.

Ha az összes termelődő n komponens koncentrációját mérjük, és feltételezzük, hogy a figyelembe vett termelődési folyamatokon kívül nincs más térfogatot módosító hatás (vagy azok a V_0 korrigálásával figyelembe vehetők), akkor a v_i -kre egy n ismeretlenes lineáris egyenletrendszeret kapunk, mely analitikusan megoldható. A számított v_i termelődési sebességeket, mint a tárolási periódusokra jellemző értékeket a t_1 és t_2 időpontok közötti félidőhöz rendeltük.

A fenti közelítések alkalmazhatóságától függően, egyes hordók bizonyos mintázási periódusai között becsülhetőek voltak a gáztermelődési sebességek. A hidrogéntermelődési sebességek számított értékeit az 5.1.4.1. ábra mutatja, a gázkeverékeket minden számítás során standard állapotúnak tekintetem (STD állapot: 25 °C, 1 bar).

Általánosan elmondható, hogy leginkább a tömörített hulladékokat tartalmazó hordók gázterében figyelhető meg hidrogéntermelődé, néha már a tárolás első egy-két hónapjában is. A tipikus H₂ termelődési sebesség 1-5 STDcm³/nap között mozog. Elvértve megfigyelhetőek 10-20 STDcm³ H₂/ nap-os termelődési sebességgel jellemezhető tárolási periódusok. Ezen mért értékek jó egyezést mutatnak a más szerzők által közölt modellkísérletek és számolások segítségével kalkulált ~0,05 cm³/kg hull./nap-os hidrogéntermelődési értékekkel (180 kg töltő súly), illetve a más csomagolású hulladékokban mért maximális ~30cm³ /hordó/nap értékkel (2.6.1. táblázat) [Bry96b], [Wil96], [Ede96].



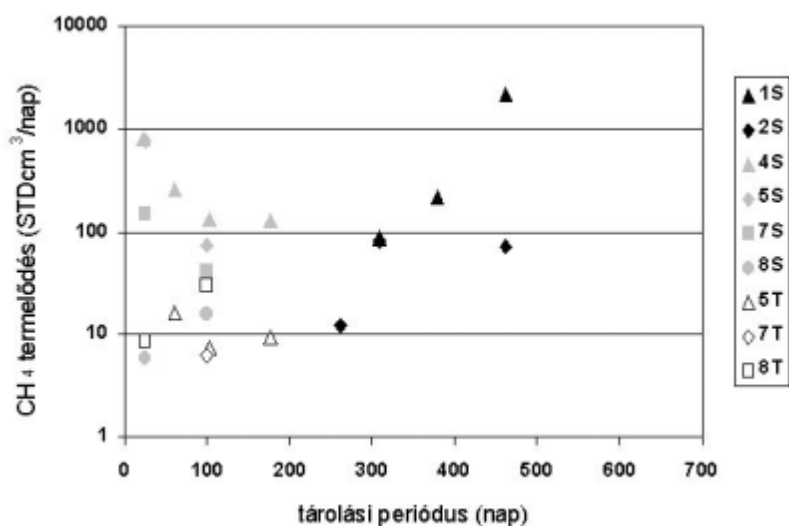
5.1.4.1. ábra: A számított H₂ termelődé a tárolási idő függvényében.

A H₂ termelés minden esetben csak hosszú tárolás után, oxigénmentes környezetben volt kimutatható, tehát gyúlékony keverék nem keletkezett.

A számított metántermelődési sebességeket az 5.1.4.2. ábra mutatja. A hidrogéntermelődékre jellemző sebességekhez képest a metántermelés

általában jóval erőteljesebb folyamat. Általánosan elmondható, hogy leginkább a sűrítményes hulladékokat tartalmazó hordók gázterében figyelhető meg metántermelés. Már a tárolás első egy-két hónapjában akár 1000 STDcm³/nap sebességű CH₄ fejlődés is előfordult, bár a tipikus értékek 10-1000 STDcm³/nap közöttiek. A vizsgált 100-180 kg hulladékot tartalmazó hordókra kapott eredményeim összhangban állnak azon modellkísérletekkel, melyekben napi 20cm³ CH₄ termelődését mutatták ki 1 kg hulladékban (2.6.1. táblázat) [Hum97].

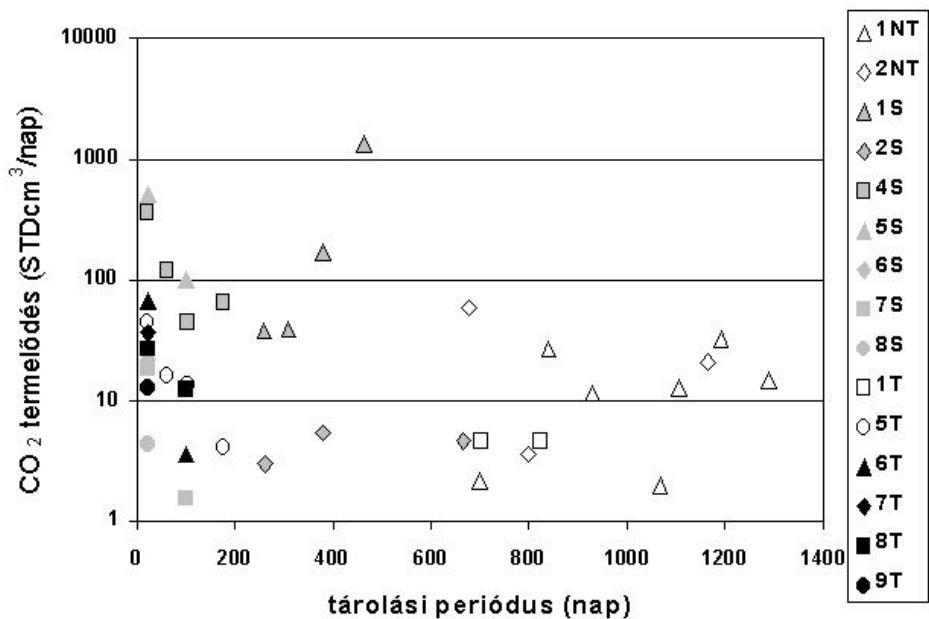
Az általam vizsgált hordós hulladékok esetében nem ritka, hogy hosszú tárolás után is megmarad a kezdeti magas metántermelési ráta. Elvértve tömörített hulladékokat tartalmazó hordókban is kimutatható a metánfejlődés, de a sűrítményes hulladékoknál mértékhez képest szerényebb, 10-100 STDcm³/nap-os sebességekkel jellemezhetőek.



5.1.4.2. ábra: A számított CH₄ termelési sebességek a tárolási idő függvényében.

A szén-dioxid termelésére jellemző számított átlagos sebességeket a 5.1.4.3. ábra mutatja. Általánosan elmondható, hogy a vizsgált hordók többségében kimutatható a szén-dioxid termelődése a tárolt hulladék minőségétől és a tárolási időtől függetlenül. A tipikus értékek 1 és 100 STDcm³ CO₂/nap között mozognak. Ez az érték már néhány hetes tárolás után kimutatható

mindhárom típusú hulladék esetén, és több száz vagy akár ezer nap elteltével is akadnak hordók, amelyekben legalább ilyen intenzív marad a folyamat.



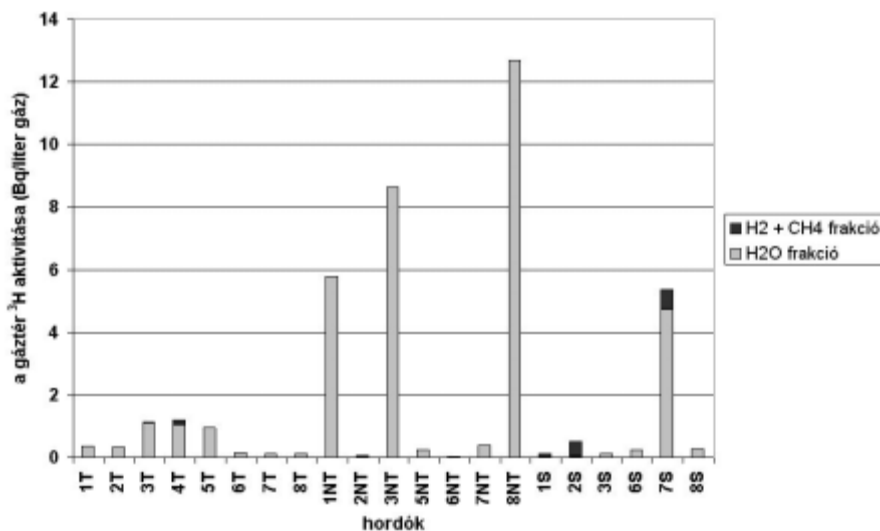
5.1.4.3. ábra: A számított CO₂ termelődési sebességek a tárolási idő függvényében.

A metán termelődéshez viszonyítva a mért szén-dioxid termelődés általában azonos nagyságrendű sebességgel lejátszódó folyamat. Ezt a tényt a más szerzők által közölt modellkísérletek is alátámasztják (2.6.1. táblázat) [Agg97], [Hum97].

5.1.5 Tríciumtartalom

A trícium aktivitáskoncentráció értékek igen eltérő képet mutatnak az egyes hordótípusoknál, illetve azon belül az egyes hordóknál is.

A tömörített hulladékokat tartalmazó hordók szinte mindegyike alacsony trícium tartalmú gáztérrel rendelkezik. Az eredményeket az 5.1.5.1. ábra mutatja.



5.1.5.1. ábra: A hordók gázterének trícium aktivitáskonzentrációja a víz (szürke oszlop) és a hidrogén + metán (fekete oszlop) frakciókra

A tömörített hulladékos hordók közül a frissen lezártak gázteréből mértem a nagyobb trícium aktivitáskonzentrációkat. Az 5T és 4T jelű hordókban a vízpára aktivitása közel 1 Bq volt, egy liternyi gázmintára vonatkoztatva. A 4T hordóban megjelent metán hidrogénje is kissé tríciumosnak adódott.

A legmagasabb és a legeltérőbb trícium koncentráció értékeket is a nem tömörített hulladékokat tartalmazó hordók gázteréből mértem. A hordók egy részében alig volt kimutatható a trícium, másik részében pedig extrém magas értékeket találtam. Ez a tény nyilvánvalóan az ilyen típusú hulladékoknak a tömörített, illetve a sűrítményes hulladékokhoz viszonyított nagyobb heterogenitásával hozható összefüggésbe.

Az 1NT hordó relatíve magas értékét két ismételt mintázás eredménye is alátámasztotta. A frissen lezárt NT hordókban általában alacsony volt a trícium koncentráció, de a legmagasabb mért érték is egy frissen lezárt NT hordóhoz tartozik (8NT).

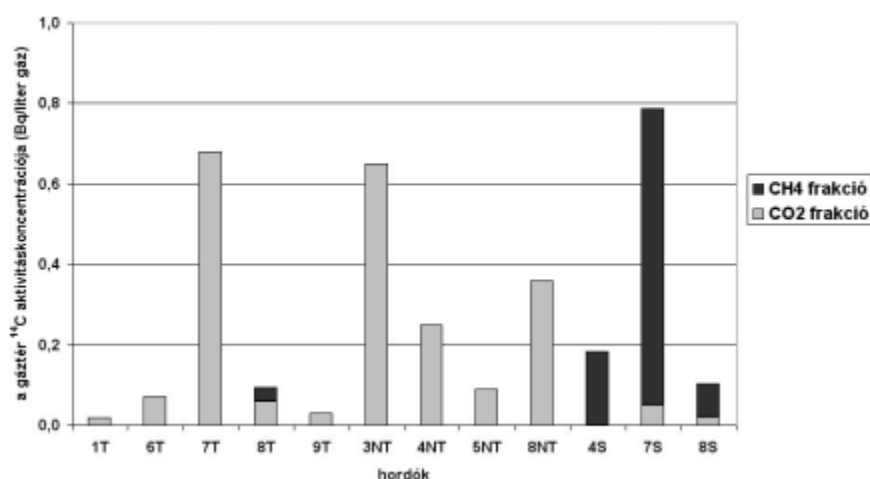
A sűrítményes hulladékokat tartalmazó hordók felének a gázterében a víz formájában jelen lévő trícium mellett a metán frakció is tartalmaz ³H-t.

Általánosan elmondható mindegyik hulladéktípusra, hogy a hidrogén és metán formában jelen lévő trícium mennyisége nem túl jelentős a vízpárában találhatóhoz képest.

5.1.6 Radiokarbon-tartalom

Többnyire csak a régebben lezárt hordók esetén mértünk relatíve magasabb fajlagos ^{14}C aktivitás értékeket. Mind a szén-dioxid, mind a metán frakciókban előfordultak alacsonyabb és magasabb aktivitások. A tipikus értékek 0,1 és 100 Bq/liter gáz között mozogtak.

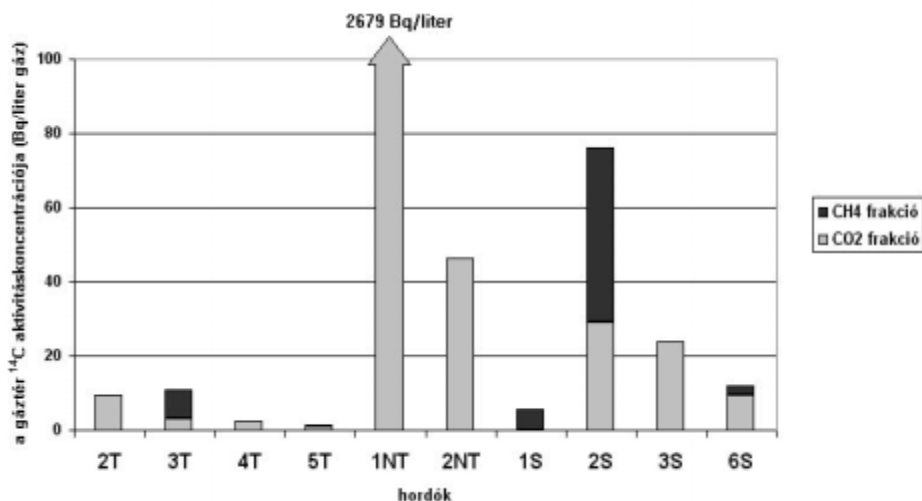
A vizsgált hordók körülbelül felében 1 Bq/liter alatt volt a radiokarbonból származó aktivitáskoncentráció a gáztérben. Az 5.1.6.1. ábra az összaktivitás koncentrációkat a szén-dioxid és a metán frakcióra lebontva mutatja.



5.1.6.1. ábra: A szén-dioxid és a metán frakció hozzájárulása a hordók gáztérének összes ^{14}C aktivitáskoncentrációjához az 1Bq/liter-nél kisebb tartományban

Mindegyik típusú hordó gázterei között akadt kisebb és nagyobb radiokarbon aktivitású is. A rövid tárolási idő ellenére a 4S, 7S és 8S hordók metánjában is megjelent a ^{14}C . Az 1 Bq/liternél magasabb ^{14}C aktivitáskoncentrációjú gáztérrel rendelkező hordókra kapott eredményeket az

5.1.6.2. ábra mutatja. Az 1NT hordó kivételével valamennyi minta kevéssé volt aktív. A tömörített hulladékokban mért értékek alacsonyabbak voltak, mint a másik két típusnál találtak. A nem tömörített hulladékokat tartalmazó hordók jellemzőiről kialakult heterogén képet tovább erősíti az extrém szélsőségeket mutató radiokarbon tartalom. A frissen lezártakkal ellentétben a régebben lezárt sűrítményes hulladékos hordók gázterében már a szén-dioxid frakcióban is erőteljesebben jelen van a ^{14}C .



5.1.6.2. ábra: A ^{14}C aktivitáskoncentrációk a hordók gázterében az 1Bq/liter-nél magasabb tartományban

5.1.7 Szén és oxigén stabilizotóp-arány mérések

Az oxigén és szén delta értékek változatos képet mutatnak (5.1.7.1. táblázat). A szén-dioxid frakciók $\delta^{18}\text{O}$ (PDB) értékei általában a légköri szén-dioxidétól (+1 ~ -1 ‰) erősen eltérőek [Moo00]. Hulladéktípustól függetlenül leginkább a levegő oxigénjének δ^{18} értékéhez közelítenek, ami egyenes következménye lehet a levegő oxigénjét felhasználó termelődési folyamatoknak.

5.1.7.1. táblázat: Gázminták $\delta^{13}\text{C}$ és $\delta^{18}\text{O}$ értékei

Hordó	CO ₂ frakció	CH ₄ frakció

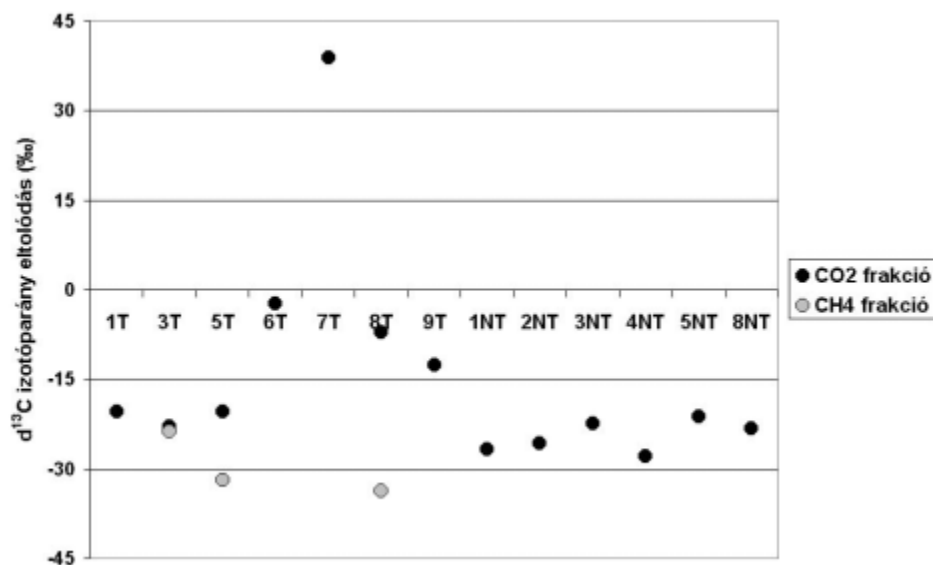
kódja	átlagos cc. (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) (PDB)	átlagos cc. (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) (PDB)
1T	6,3	$-20,40 \pm 0,05$	-	-	
2T	3,9	$\sim 112^*$	-	-	
3T	3,3	$-22,96 \pm 0,04$	$-5,80 \pm 0,09$	0,1	$-23,71 \pm 0,03$
4T	0,8	-*	-*	-	
5T	12,7	$-20,50 \pm 0,15$	$-7,37 \pm 0,14$	3,8	$-31,80 \pm 0,07$
6T	17,2	$-2,32 \pm 0,14$	$-3,93 \pm 0,03$	-	
7T	8,8	$38,81 \pm 0,31$	$-4,79 \pm 0,03$	1,5	-*
8T	8,6	$-5,05 \pm 0,08$	$-9,15 \pm 0,04$	8,1	$-33,74 \pm 0,08$
9T	2,8	$-12,64 \pm 0,05$	$-6,51 \pm 0,04$	-	
1NT	13,2	$-26,69 \pm 0,05$	$-7,87 \pm 0,03$	-	
2NT	17,5	$-25,79 \pm 0,01$	$-9,71 \pm 0,08$	-	
3NT	0,2	$-22,39 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,04$	-	
4NT	9,1	$-27,94 \pm 0,10$	$-9,76 \pm 0,07$	-	
5NT	0,3	$-21,28 \pm 0,37$	$-4,43 \pm 0,12$	-	
8NT	0,1	$-23,32 \pm 0,06$	$4,19 \pm 0,09$	-	
1S	37,8	$0,55 \pm 0,03$	-	59,8	$-48,37 \pm 0,05$
2S	5,7	$-9,60 \pm 0,03$	$-12,89 \pm 0,10$	31,9	$-38,27 \pm 0,05$
3S	0,4	$-31,28 \pm 0,02$	$-9,68 \pm 0,04$	-	
4S	26,9	$-0,36 \pm 0,06$	$-10,07 \pm 0,10$	59,4	$-50,30 \pm 0,05$
5S	37,8	$2,27 \pm 0,13$	$-11,49 \pm 0,11$	46,6	$-42,87 \pm 0,13$
6S	4,6	-*	-*	-	
7S	4,1	$42,89 \pm 0,20$	$-10,27 \pm 0,06$	40,2	$-55,41 \pm 0,04$
8S	0,8	$-4,16 \pm 0,15$	$-10,21 \pm 0,21$	5,0	$-68,03 \pm 0,05$

*nem sikerült megfelelően megtisztítani

Néhány esetben kissé pozitívabb értékeket mértem (3NT, 8NT), ami más (nem levegőből származó) oxigént tartalmazó anyagból termelődő CO_2 -ra utal.

A tömörített, illetve nem tömörített hulladékot tartalmazó hordók gázteréből kivont szén-dioxid frakció $\delta^{13}\text{C}$ értékei többnyire a -20‰ és -30‰

közötti tartományban mozognak. Ez az érték az atmoszférikus szén-dioxidra jellemző ~ -10 %-es értéknél negatívabb, ami cellulóz, vagy egyéb növényi, esetleg állati eredetre utal. A mért értékek eloszlását az 5.1.7.1. ábra mutatja.

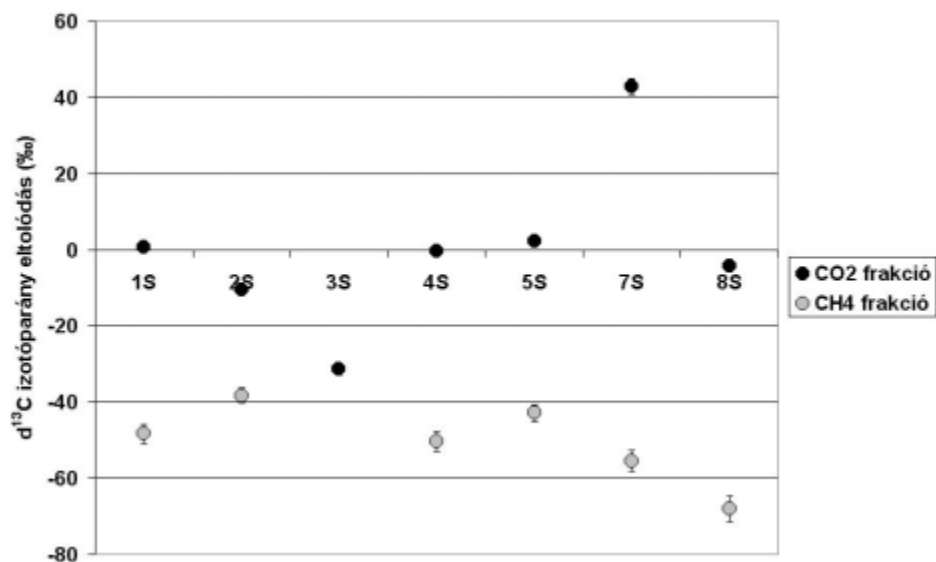


5.1.7.1. ábra: A T és NT hordók gázterének szén-dioxid (fekete), illetve metán (szürke) frakciójából mért $\delta^{13}\text{C}$ értékek

A frissen lezárt T jelű hordókban (5-9T) általában kissé pozitívabb delta értékek adódtak a szén-dioxid frakcióra, ami mellett metán is feltűnik, gyakran jóval negatívabb $\delta^{13}\text{C}$ eltolódási értékkel.

A tömegspektrométer rendkívül érzékeny a nyomokban jelen lévő szennyezőkre is. Gyakran nem sikerült megtisztítani a tárolók gázteréből kinyert szén-dioxidot annyira, hogy az izotóparány méréshez megfelelő legyen. A 7T hordóban talált metán mérését ez teljesen megghiúsította, így az erősen pozitív szén-dioxid $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) értékhez csak feltételezni lehet a jóval negatívabb metán társulását. A 2T hordóban lévő szén-dioxidot többszöri próbálkozással sem sikerült tökéletesen megtisztítani, ezért az ismételt mérések erősen szórtak, de határozottan pozitív értéket adtak. Ez a szén-dioxid valamilyen vegyszerből származhat.

Tipikusan bakteriális folyamatra utal a metánt is tartalmazó hordókban a szén-dioxid és metán delta értéke: a szén-dioxidban a nehezebb (pozitívabb delta értékek), a metánban a könnyebb szénizotóp dúsul (negatívabb delta értékek). A magas metántartalmú gázterekkel jellemezhető sűrítmenyes hulladékokat tartalmazó hordókban talált frakciók $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) értékeinek eloszlását az 5.1.7.2. ábra mutatja.



5.1.7.2. ábra: Az S hordók gázteréből mért $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) értékek

5.1.8 Hélium koncentráció és $\delta^3\text{He}$ izotóp-arány mérések

A He koncentráció értékek a tömörített hulladékokat tartalmazó hordókban általában levegő-közeli maradtak. Az NT hordókban néhol kicsit több héliumot találtam, mint a levegő irodalmi értéke. Az S hordókból viszont az erőteljes gázképződés miatt általában a hélium kiszorul a gáztérből. A mért értékeket az 5.1.8.1. táblázat tartalmazza .

. 5.1.8.1. táblázat: A He vizsgálatok eredményei

Kód	He koncentráció (ppm)	$\delta^3\text{He}$ (%) (levegőre)

levegő	5,24	0
1T	5,50 ± 0,55	1,4 ± 1,1
2T	7,66 ± 0,71	6,8 ± 5,0
3T	5,30 ± 0,56	1,0 ± 0,9
4T	5,10 ± 0,51	4,2 ± 2,6
5T	7,36 ± 0,74	12,8 ± 16,0
6T	4,74 ± 0,48	2,6 ± 2,7
7T	6,16 ± 0,62	16,0 ± 12,5
8T	4,51 ± 0,45	-0,1 ± 2,0
9T	5,36 ± 0,54	45,9 ± 31,8
1NT	33,66 ± 0,34	-69,9 ± 45,5
2NT	10,12 ± 0,10	1,4 ± 1,0
3NT	5,10 ± 0,51	1,4 ± 0,9
4NT	8,92 ± 0,90	4,4 ± 3,2
6NT	12,64 ± 1,1	7,6 ± 4,8
7NT	4,83 ± 0,50	0,1 ± 1,8
8NT	5,17 ± 0,52	414 ± 45
1S	0,56 ± 0,07	4,6 ± 2,6
2S	2,30 ± 0,3	5,3 ± 2,0
3S	5,45 ± 0,61	1,3 ± 0,9
4S	1,55 ± 0,16	5390 ± 125
5S	0,62 ± 0,07	23,5 ± 14,6
6S	4,66 ± 0,50	2,3 ± 2,1
7S	2,50 ± 0,26	2020 ± 150
8S	4,74 ± 0,45	57,1 ± 33,3

A tömörített (T) hulladékokat tartalmazó hordók He koncentrációi a levegőben mérhető érték körül mozognak. A levegőre vonatkoztatott $^3\text{He}/^4\text{He}$ izotóparányeltolódás értékek is többnyire nulla közeliek, ami szintén az atmoszférikus eredetet támasztja alá. A pozitívabb delta értékek a hulladékokban jelen lévő trícium bomlásából származó ^3He feldúsulására utalnak.

A nem tömörített (NT) hulladékokat tartalmazó hordók között volt az egyetlen (1NT), amelyikben a nagyon negatív delta érték a ^4He feldúsulására, azaz alfa-bomló izotópok jelenlétére utal. A többi NT hordóban néhol szintén nagyobb koncentrációkat mértem, mint a levegő értéke, de az erősen pozitív $\delta^3\text{He}$ értékek alapján ez a többlet csak a trícium bomlásából származhat.

A sűrítményes (S) hulladékokat tartalmazó hordók szinte mindegyike a levegőnél kisebb hélium koncentrációjú gázt tartalmazott a mintázások idején. Ennek oka az ezekre a hordókra jellemző erőteljes gáztermelődés, ami kiszorítja a levegőt és vele együtt a héliumot is a hordóból. Két hordóban (4S, 7S) a gáztermelődés mellett is csak kevésbé csökkent le a He koncentráció. Az ezekben mért extrém nagy pozitív delta értékek alapján a trícium bomlásából származó többlet ^3He is jelentősen hozzájárul a gázterükben kialakuló He koncentrációhoz.

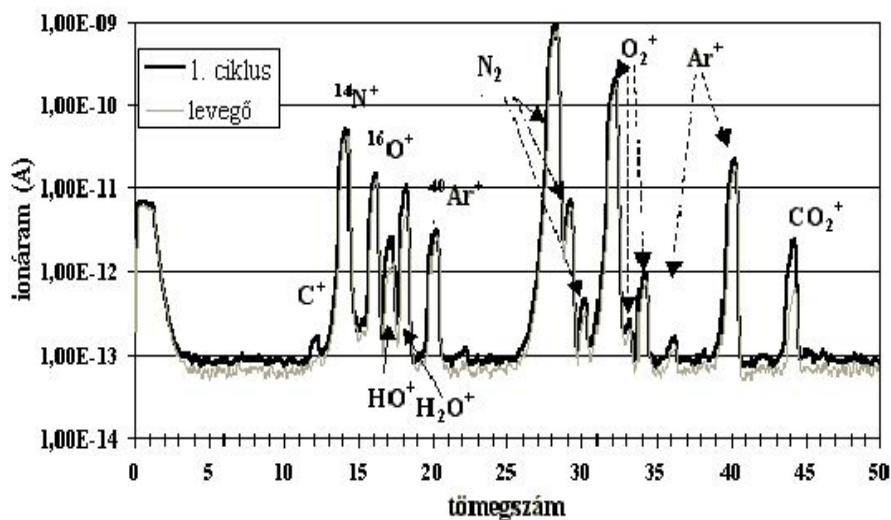
5.2 A püspökszilágyi radiaotív hulladék-tároló cellák gáztere

5.2.1 A gáztér elemzése a főbb összetevők szerint

Az A6 cella gázterének mérése során 40 perc alatt több mint 90 tömegspektrumot rögzítettem, miközben a gázteréből folyamatosan szívtunk ki a gázt, argon vivőgáz adagolása mellett. Az 1. ciklusban felvett tömegspektrumot az 5.2.1.1. ábra mutatja.

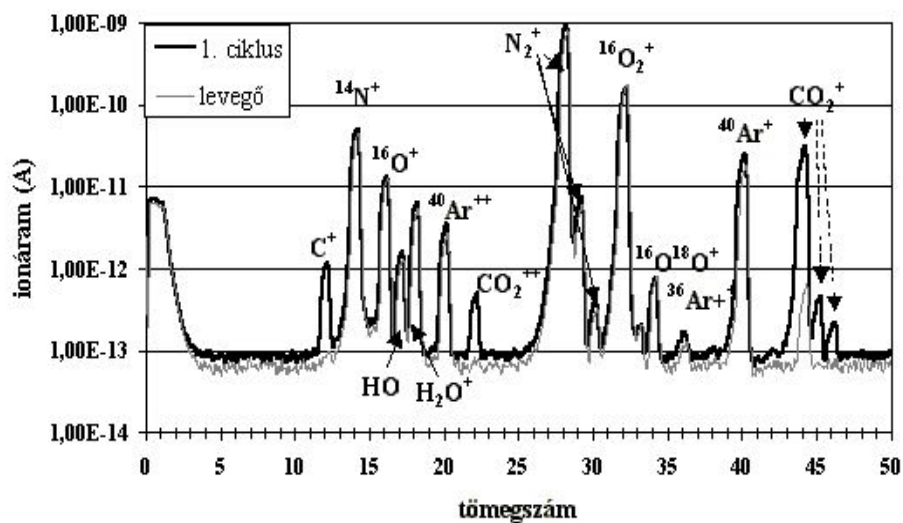
A természetes levegő spektrumával összehasonlítva a cella gázterének spektrumait, a meglehetősen kis változások is észrevehetőek.

A CO_2 mintegy háromszorosa, a vízgőz kevesebb, mint kétszerese az atmoszférikus értéknek. A további ciklusokban nyomon követhető volt az argon vivőgáz megjelenése és koncentrációjának folyamatos emelkedése.



5.2.1.1. ábra: Az A6 kódú tárolócella gázterének tömegspektruma

Az A5 cellánál a gázterének mérése során fölvett 1. ciklus és a külső levegő spektruma látható az 5.2.1.2 ábrán.



5.2.1.2. ábra: Az A5 kódú tárolócella gázterének tömegspektruma

Jól látszik a levegőhöz képest megemelkedett CO₂ csúcs a 44-es tömegszámmal, és megjelennek a ¹²C, ¹³C, ¹⁶O és ¹⁸O különböző kombinációból kialakult 45 (¹³C¹⁶O¹⁶O) és 46 (¹²C¹⁶O¹⁸O) tömegszámú csúcsok, a kétszer ionizált CO₂ (¹²C¹⁶O¹⁶O =44) a 22-es tömegszám helyén és a lehasadt C is. A CO₂ mennyisége kb. hatvanszorosa a levegőben lévő szén-dioxid mennyiségének. A cellában keletkezett többlet vízgőz jelenlétét nem észleltük [Sz01].

Az irodalomban talált becslések alapján a gáztérben a CO₂ koncentrációt hosszú tárolás után az 0,1-1,0 % közötti tartományra vártam. Vizsgálataim során két cella esetében 0,05 és 2,0 % értékeket találtam, ami jó egyezésben van a fenti prognosztizált értékekkel [Yim96]. Sem az A5, sem az A6 cella esetében nem észlelhető csökkenés az oxigén tartalomban és nem találtam hidrogén gáz termelődés nyomait sem a cellák felnyitását megelőző méréseim során.

5.2.2 A gáztér trícium és ¹⁴C aktivitása

A cellák gáztéréből gyűjtött minták izotópanalitikai vizsgálatait az ATOMKI KAL-ban végeztem. A gázminták térfogata standard állapotban ~7 liter volt [Mol02b].

A mérési eredményeket az 5.2.2.1. táblázat tartalmazza. Összehasonlításként feltüntettem az izotópleltár alapján a cellákban tárolt anyagok összes ¹⁴C és trícium aktivitását, valamint a levegő átlagos természetes trícium és ¹⁴C aktivitását [Izo99], [Moo00].

5.2.2.1. táblázat: A ¹⁴C és a trícium aktivitáskoncentrációja a cellák gáztérben

Cella	Az elhelyezett hulladék aktivitása		Gáztérben mért aktivitáskoncentráció	
	³ H (GBq)	¹⁴ C (GBq)	³ H (Bq/l)	¹⁴ C (Bq/l)
A5	181,3	4,27	8,8 ± 0,6	61,8 ± 0,6
A6	0,465	4,96	0,04 ± 0,01	2,88 ± 0,07
levegő			10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁵	~5·10 ⁻⁵

A levegő értékeihez viszonyítva, mindkét cella gáztere tríciumra és radiokarbonra nézve is több nagyságrenddel aktívabb. A gáztérben talált párából mért trícium aktivitáskoncentráció értékek és az izotópleltár alapján az adott cellákban tárolt ^3H mennyiségek egyértelműen arányban állnak egymással. A radiokarbon mérésekből látható, hogy az A6 cellában, a cementált kondicionálás hatására egy nagyságrenddel kevesebb ^{14}C jut a gáztérbe [Sz02c].

Az általam vizsgált radioaktív hulladéktároló cellákhoz hasonló típusú cellák gázterére 20 éves tárolási idő esetén a más szerzők által jósolt 0,1-10 Bq/liter közötti ^{14}C aktivitáskoncentráció tartományt a méréseim nagyságrendileg alátámasztják [Yim96].

5.2.3 Stabilizotóp-arány mérések

A cellákban észlelt CO_2 többlet eredetének megállapítása céljából stabilizotóp-arány mérést végeztem a gázmintákon. Az 5.2.3.1. táblázat mutatja a mért izotóparányokat. Az atmoszférikusnál lényegesen negatívabb értékek mindkét cella esetében alátámasztják, hogy a gáztérben észlelt CO_2 nagy valószínűséggel a hulladékban lévő szerves anyagok bomlásából származik [Moo00], [Sz02b].

5.2.3.1. táblázat: Stabilizotóp-arány mérések eredménye

	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB) ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (PDB) ‰
A5	$-25,94 \pm 0,04$	$-8,19 \pm 0,09$
A6	$-26,74 \pm 0,03$	$-13,97 \pm 0,08$
Kőolajszármazékok, műanyagok	-20 - -40	
Szerves anyagok	-10 - -30	
Légköri CO_2	-7 - -9	+1~ -1
Légköri O_2		~-7

5.2.4 A hélium izotóparánya és koncentrációja

Mindkét cella esetében megfigyelhető volt a trícium bomlásából eredő ^3He izotóp bedúsulása: az A6 cella esetében kb. 180-szorosára, az A5 esetében 25000-szeresére nőtt az atmoszférára jellemző (természetes) értékhez képest (5.2.4.1. táblázat). (Az A5 cella összes trícium aktivitása 181,3 GBq, az A6 celláé 0,465 GBq, 5.2.2.1. táblázat) Az 5.2.4.1. táblázatban feltüntettem a gáztérben mért és összehasonlításként a levegő héliumának izotóparányait és az ebből számított ^3He koncentráció értékeket [Sz01], [Jea89].

5.2.4.1. táblázat: A gázterekben mért He izotóparányok és koncentrációk

	$^3\text{He}/^4\text{He}$	He (ppm)	$\frac{^3\text{He}(\text{cella})}{^3\text{He}(\text{levegő})}$
A5	$(2,528 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$(1,31 \pm 0,16) \cdot 10^5$	25000 ± 400
A6	$(1,847 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	$(9,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$	183 ± 30
Levegő	$1,399 \cdot 10^{-6}$	5,24	

6 ÖSSZEFOGLALÁS

A Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének Környezetanalitikai Laboratóriumában végzett munkám során a Paksi Atomerőműben és a püspökszilágyi Radioaktív Hulladékkezelő és Feldolgozó Kht. területén található kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék-tárolók gázterét vizsgáltam.

Kutatómunkám során a következő új tudományos eredményeket értem el:

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 gázmintavételezést 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 [Mol00], [Sz01].

2. Elvégeztem az alkalmazott kvadrupól tömegspektrométer kalibrálását a tárolók gázterében kialakult gázösszetételek mennyiségi analíziséhez. A kalibrált kvadrupól tömegspektrométerrel meghatároztam a tároló egységekből származó gázminták minőségi és mennyiségi összetételét. A vizsgált felszínközeli tárolócellákban csak kis mennyiségű többlet szén-dioxidot találtam. Megállapítottam, hogy a vizsgált hordók egy részében hidrogén, metán és szén-dioxid 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 H₂ 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 [Mol01], [Mol02a], [Mol02b]. A valós hulladéktárolókból származó gázminták mért adatai alapot teremtenek az adott tárolótípusokra vonatkozó későbbi modellszámításokhoz és szimulációs kísérletekhez.

3. A tárolókból származó gázminták izotópanalitikai méréseihez minta-előkészítési eljárást és mintafeldolgozó 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 szén-dioxid frakciójából megfelelő preparált minták állíthatók elő a ^3H és ^{14}C aktivitás, illetve a $\delta^{13}\text{C}$ és $\delta^{18}\text{O}$ stabilizotóp-arány eltolódás értékek méréséhez [Her99], [Mag01], [Sz02a].

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 [Mol02c].

5. A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék-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 gáztérből,
- a termelődő szén-dioxid és metán forrásának típusát [Mol01], [Sz02b].

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 nem tömörített hulladékot tartalmazó hordó esetében különösen nagy (~2700 Bq / liter gáz) radiokarbon aktivitáskonzentráció értéket mértem, de a tipikus érték 100Bq/L alatti volt. A tárolócellákra a mért maximális ^{14}C aktivitáskonzentráció érték: 61,8 Bq /L volt [Mol01], [Mol02b]. Ezen kísérleti adatok alapján szolgálhatnak a tárolókból gáz formájában távozó radioaktív izotópok mennyiségének és az általuk képviselt sugárterhelésnek a becsléséhez [Sz02c].

7 SUMMARY

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 isotopes ^3H and ^{14}C 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 for the first case successfully repeated sampling and measurements of twenty-five L/ILW drums of Paks NPP for wide range storage period [Mol00]. 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) [Sz 01].

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 [Mol01], [Mol02a], [Mol02b]. 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 $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ stable isotope ratio measurements [Her99], [Mag01], [Sz02a].

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, depending on the type of the waste [Mol02c].

5. On the basis of $\delta^3\text{He}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ 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 [Mol01], [Sz02b].

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 ~2700Bq/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 [Mol01], [Mol02b]. These experimental data could be applied for further calculations of radioactive gas release from different facilities in the course of their safety assessments [Szá02c].

IRODALOMJEGYZÉK

- [Agg93a] Agg, P.J.; Moreton, A.D.; Rees, J.H.; Rodwell, W.R. and Summer, P.J. 1993. NSARP Reference Document, Gas generation and migration, January 1992, Nirex Report NSS/G120.
- [Agg93b] Agg, P.J. 1993. Modelling gas generation in radioactive waste repositories. *Nuclear Energy*, 32/2 (1993) 81-87.
- [Agg95] Agg, P.J.; Nash, P.J.; Rodwell, W.R.; Lineham, T.R. 1995. Gas generation and migration from radioactive waste repositories. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII. Symposium*. Eds.: Murakami, T. and Ewing, R.C. Vol.1. pp 564-74.
- [Agg97] Agg, P.J.; Arcus, A.; Blackwood, D.; Fitzgerald, P.; Holtom, G.J.; Rosevear, A. 1997. Gas generation from low level radioactive waste: a comparison of model derived and experimental data. In: *Microbial Degradation Processes in Radioactive Waste Repository and in Nuclear Fuel Storage Areas*. Eds.: JH Wolfram, RD Rogers and LG Gazso. NATO ASI Series. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1997. 247-253.
- [Ash92] Ashby EC.; Barefield, EK.; Liotta, CL.; Neumann, HM.; Doctorovich, F.; Konda, A.; Zhang, K.; Hurley, J.; Boatwright, D.; Annis, DA.; Pansino, G.; Dawson, M.; Juliao, M. 1992. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 554:249.
- [Ash93] Ashby EC.; Doctorovich, R.; Liotta, CL.; Neuman, HM.; Barefield, EK.; Konda, A.; Zhang, K.; Hurley, J.; Siemer, DD. 1993. Concerning the Formation of Hydrogen in Nuclear Waste. Quantitative Generation of Hydrogen via a Cannizzaro Intermediate. *J. American Chemical Society* 115, 1171.
- [Ash94] Ashby EC.; Annis, DA.; Barefield, EK.; Boatwright, D.; Doctorovich, F.; Liotta, CL.; Neumann, HM.; Konda, A.; Yao, CF.; Zhang, K.; McDuffie, NG. 1994. *Synthetic Waste Chemical Mechanism Studies*. WHC-EP-0823, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington.

- [Bar95] Barefield EK.; Boatwright, D.; Deshpande, A.; Doctorovich, F.; Liotta, CL.; Neumann, HM.; Seymore, S. 1995. Mechanisms of Gas Generation from Simulated SY Tank Farm Wastes: FY 1994 Progress Report. PNL-10822, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- [Bar96] Barefield, EK.; Boatwright, D.; Deshpande, A.; Doctorovich, F.; Liotta, CL.; Neumann, HM.; and Seymore. S. 1996. Mechanisms of Gas Generation from Simulated SY Tank Farm Wastes: FY 1994 Progress Report. PNL-11247, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington.
- [Bar87] Barlaz, MA.; Milke, MW.; Ham, RK. 1987. Gas production parameters in sanitary landfill simulators. Waste Management and Research, Vol. 5, p. 27.
- [Bid87] Biddle, P.; McGahan, D.; Rees, JH.; Rushbrook, PE. 1987. Gas generation in repositories. UKAEA Report AERE-R12291.
- [Bry94] Bryan, SA.; Pederson, LR. 1994. Composition, Preparation, and Gas Generation Results from Simulated Wastes of Tank 241-SY-101. PNL-10075. Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- [Bry95] Bryan, SA.; Pederson, LR. 1995. Thermal and Combined Thermal and Radiolytic Reactions Involving Nitrous Oxide, Hydrogen, and Nitrogen in the Gas Phase; Comparison of Gas Generation Rates in Supernate and Solid Fractions of Tank 241-SY-101 Simulated Wastes. PNL-10490, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- [Bry92] Bryan, SA.; Pederson, LR.; Ryan, JL.; Scheele, RD.; Tingey, JM. 1992. Slurry Growth, Gas Retention, and Flammable Gas Generation by Hanford Radioactive Waste Tanks. PNL-8169, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- [Bry96a] Bryan, SA.; Pederson, LR. 1996. Thermal and Combined Thermal and Radiolytic Reactions Involving Nitrous Oxide, Hydrogen, Nitrogen, and Ammonia in the Gas Phase, PNNL-10748, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.

- [Bry96b] Bryan, SA.; King, CM.; Pederson, LR.; Forbes, SV.; Sell, RL. 1996. Gas Generation from Tank 241-SY-103 Waste. PNNL-10978, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington.
- [Cam95] Camaioni, DM.; Samuels, WD.; Clauss, SA.; Lenihan, BD.; Wahl, KL.; Campbell, JA.; Shaw, WJ. 1995. FY95 Waste Aging Studies. PNL-10794, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- [Cha96] Chan Hee Cho, Chang Lak Kim, Myung Chan Lee, Heui Joo Choi, Agg, PJ. 1996. Assessment of gas generation in underground repository of low-level waste. J. Korean Nuclear Society, Vol. 28, pp 79-92.
- [Cson86] Csongor, É.; Hertelendi, E. 1986. Low level counting facility for ¹⁴C dating, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research „B”, 17, p.493
- [Del80] Delegard, C. 1980. Laboratory Studies of Complexed Waste Slurry Volume Growth in Tank 241-SY-101. RHO-LD-124, Rockwell International, Richland, Washington.
- [Dra71] Draganic, IV.; Draganic, ZD. 1971. The Radiation Chemistry of Water. Academic Press, New York, pp. 123-162.
- [Ede95] Eder, W.; Lierse, CH. 1995. Gas formation in low and medium level radioactive waste packages. Proc. of the Fifth Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. ICM'95. Eds.: Slate, S, Feizollahi, F and Creer, J. Vol. 2, 925-927.
- [Fut01] Futó, I; Molnár, M.; Palsu, L.; Svingor, É.; Szántó, Zs. 2001. Application of a noble gas mass spectrometric system in environmental studies. Vacuum, Vol. 61, 441-445.
- [Gra94] Graves, RD. 1994. Topical Report on Flammable Gases in Non-Burping Waste Tanks. WHC-SD-WM-SARR-015, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington.
- [Gre90] Greenfield, BF.; Rosevear, A.; Williams, SJ. 1990. Review of microbial, chemical and radiolytic degradation of organic material likely to be present in a radioactive waste repository. UK DoE Report No. DOE/HMIP/90/002.

- [Hal83] Halvadakis, CP. 1983. Methanogenesis in solid-waste landfill bioreactors. PhD Thesis, Stanford University, Department of Civil Engineering.
- [Han96] Hanlon, BM. 1996. Waste Tank Summary Report for Month Ending April 30, 1996, WHC-EP-0182-97, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington.
- [Har56] Harteck, P.; Dondes, S. 1956. A Nitrous Oxide Dosimeter for High Levels of Betas, Gammas, and Thermal Neutrons. *Nucleonics I*, 14(3): 66-72.
- [Har82] Harris, J.C. 1982. Rate of Hydrolysis, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds*, W.J. Lyman, W.F. Reehl, and D.H. Rosenblatt, Eds., McGraw-Hill Book Company, New York.
- [Her86] Hertelendi, E.; Gál, J.; Paál, A.; Fekete, S.; Györffi, M.; Gál, I.; Kertész, Zs.; Nagy, S. 1986. Stable isotope mass spectrometer, Fourth Working Meeting *Isotopes in Nature*, ed. Wand U., Strauch G., Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Isotopen und Strahlenforschung, Leipzig, p. 323
- [Her90] Hertelendi, E. 1990. Izotópanalitikai célú műszer és módszerfejlesztések és azok alkalmazásainak eredményei. Kandidátusi értekezés, MTA Atommag Kutató Intézete, Debrecen.
- [Her99] 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, Magyarország, 1999. augusztus 30 - szeptember 03, 81-88.
- [Hod95] Hodgson, KM.; Anantamula, RP.; Barker, SA.; Fowler, KD.; Hopkins, JD.; Lechelt, JA.; Reynolds, DA. 1995. Evaluation of Hanford Tanks for Trapped Gas. WHC-SD-WM-ER-526 Rev. 0, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington.

- [Hoe83] Hoeck, J. 1983. Significance of biogas production in waste tips. *Waste Management*, 1, 323-335.
- [Hum97] Humphreys, PN.; Kelly, EJ.; Binks, P.; Howarth, DC. 1997. Microbial aspects of LLW disposal at the UK low level radioactive waste disposal site. In: *Microbial Degradation Processes in Radioactive Waste Repository and in Nuclear Fuel Storage Areas*. Eds.: JH Wolfram, RD Rogers and LG Gazso. NATO ASI Series. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 1997. 217-232.
- [Izo99] A Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló biztonsági elemzéséhez szükséges vizsgálatok elvégzése. Rendelési szám: P400V-4-06/99. Izotópleltár összeállítása. Részjelentés. Dokumentumszám: P400V4069-180991029-O0004.
- [Jea89] Jean-Baptiste, P. 1989. Helium-3 distribution in the deep world ocean - Its relation to hydrothermal fluxes and to terrestrial heat budget, *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*, Proc. of a Consultant Meeting, Vienna 29 May - 2 June 1989.
- [Jef90] Jefferies, NL. 1990. The evolution of carbon-14 and tritium containing gases in a radioactive waste repository. UK Nirex Ltd Report NSS/R198.
- [Kaz76] Kazanjian, AR. 1976. Radiolytic gas generation in plutonium contaminated waste materials. Report RFP, UC-70 Nuclear Waste Management, TID-4500-R64.
- [Mag01] Magyari, E.; Sümegei, 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.
- [Mar88] Marsh, GP. 1988. Progress in the assessment of the corrosion of low and intermediate level waste canisters under repository conditions. UK Nirex Ltd Report NSS/R126.

- [Mei91a] Meisel, D.; Diamond, H.; Horowitz, EP.; Jonah, CD.; Matheson, MS.; Sauer, MC. Jr.; Sullivan, JC. 1991. Radiation Chemistry of Synthetic Waste. ANL-91/40, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.
- [Mei91b] Meisel, D.; Diamond, H.; Horowitz, EP.; Jonah, CD.; Matheson, MS.; Sauer, MC. Jr.; Sullivan, JC.; Barnabas, F.; Cerny, E.; Cheng, YD. 1991. Radiolytic Generation of Gases from Synthetic Waste: Annual Report 1991. ANL-91/41, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.
- [Mei93] Meisel, D.; Jonah, CD.; Kapoor, S.; Matheson, MS.; Sauer, MC. 1993. Radiolytic and Radiolytically Induced Generation of Gases from Synthetic Wastes. ANL-93/43, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.
- [Mol00] Molnár, M.; Palcsu, L.; Svingor, É.; Szántó, Zs.; Futó, I.; Ormai, P. 2000. Gas formation in drum waste packages of Paks NPP. Proc. of International Conference, Nuclear Energy in Central Europe 2000. Bled, Slovenia, 11-14 Sept., 2000 (CD-ROM)
- [Mol01] 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. Proc. of International Conference, Nuclear Energy in Central Europe 2001. Portoroz, Slovenia, 10-13 Sept., 2001 (CD-ROM)
- [Mol02a] Molnár, M.; Palcsu, L.; Pintér, T.; Patek, G.; Svingor, É.; Szántó, Zs.; Futó, I. 2002. Application of a portable quadrupole mass spectrometer in Paks Nuclear Power Plant for control of steam generator chemical cleaning. Journal of Mass Spectrometry Vol. 37/2, 230-231.
- [Mol02b] 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)
- [Mol02c] 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)
- [Moo00] UNESCO/IAEA Series on Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications. Vol. 2.: Atmospheric Water. Edited by Mook, W.G. Vienna/Paris, March 2000
- [Nai93] Naish, P.J. 1993. The anaerobic corrosion of carbon steel in concrete. UK Nirex Ltd Report NSS/R273.
- [Nor94] Norton, J.D.; Pederson, L.R. 1994. Ammonia in Simulated Hanford Double-Shell Tank Wastes: Solubility and Effects on Surface Tension. PNL-10173, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- [Nor95] Norton, J.D.; Pederson, L.R. 1995. Solubilities of Gases in Simulated Tank 241-SY-101 Wastes. PNL10785, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- [Pak99] A Paksi Atomerőmű radioaktív hulladékainak kezelése, tárolása és elhelyezése, 1999. Éves jelentés 1999., Paksi Atomerőmű Rt., Paks.
- [Pal98] Palcsu, L. 1998. Módszerfejlesztés trícium bomlásából származó hélium tömegspektrométeres mérése céljából. Diplomamunka, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen.
- [Pal02] 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
- [Per96] Person, J.C. 1996. Effects of Oxygen Cover Gas and NaOH Dilution on Gas Generation in Tank 241-SY-101 Waste. WHC-SD-WM-DTR-043. Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington.
- [Ree88] Rees, J.H.; Rodwell, W.R. 1988. Gas evolution and migration in repositories: current status. Nirex Report NSS/G104.
- [Ree89] Rees, J.H. 1989. Gas evolution and migration in repositories: current status. Nirex Report NSS/G112.

- [Sha89] Sharland, SM.; Newton, CJ. 1989. The long-term prediction of corrosion of stainless steel nuclear waste containers. UK Nirex Ltd Report NSS/R136.
- [Sim88] Simpson, JP.; Weber, J. 1988. Hydrogen evolution from corrosion in nuclear waste repositories. UK Corrosion'88. Brighton UK. Proceedings, 2. 1988. 33-46.
- [Sor90] Sorensen, B.; Jensen, PB.; Maahn, E. 1990. The corrosion properties of stainless steel reinforcement. In: Corrosion of reinforcement in concrete. Elsevier, 1990. 601-610.
- [Sor64] Sorokin, YA.; Pshezhetskii, SY. 1964. A Decomposition of Ammonia by Gamma Radiation. Russian J. Physical Chemistry 38(3):434-436.
- [Sz01] Szántó, Zs.; Svingor, É.; Palcsu, L.; Molnár, M.; Futó, I. 2001. Near-field issues - Investigation of gas generation in situ. Proc. of Int. Conf. on Radioactive Waste from Non-power Applications, Malta, Nov. 5-9, 2001.(in press)
- [Sz02a] 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.
- [Sz02b] 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)
- [Sz02c] 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, Dec.9-13, 2002. (CD-ROM) (submitted)
- [Wat93] Watkiss, PR.; Holtom, GJ.; Rosevear, A.; Holmes, R. 1993. The microbial degradation of low level waste simulant in shallow trenches and engineered concrete lined vaults. Proc. Int. Symposium on Subsurface Microbiology, Bath U.K. 19-24 Sept. 1993.

- [Wil93] Wilkins, NE. 1993. Summary of Vapor Analysis from Flammable Gas Watchlist Tanks. WHC-SD-WM-TI-548 Rev. 0, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington.
- [Wil95] Wilkins, NE. 1995. Tank 241-SY-103 Core Sample: Interpretation of Results. WHC-SD-WM-TI-712, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington.
- [Yim96] Yim, MS.; Simonson, SA.; Sullivan, TM. 1996. Investigation of ¹⁴C release in an engineered low-level waste disposal facility. Nuclear Technology, 114, 254-271.

KÖZLEMÉNYEK

Az értekezés témakörében megjelent közlemények

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. 2002. *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. (IAEA-CSP-15/CD), 397-404.
5. Magyar, 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 Püspökszilág RWTF*, 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-Gömörzölös-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 Babes-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. Portorz, 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)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Dolgozatommal tisztelgek Dr. Hertelendi Ede emléke előtt, aki tragikus haláláig az MTA ATOMKI tudományos főmunkatársa, a Környezet és Földtudományi Osztály osztályvezetője volt. Kutatói habitusa, lényeglátó problémamegoldó készsége és páratlan munkabírása olyan példaként szolgál számomra, amely nagyban elősegítette dolgozatom elkészítését.

Köszönöm témavezetőmnek Dr. Kiss Árpád Zoltánnak, hogy fáradhatatlanul buzdított és segített dolgozatom elkészítése során. Külön köszönettel tartozom a publikációim szerkesztésében nyújtott hathatós segítségéért.

Köszönettel tartozom Dr. Szántó Andrea Zsuzsanna tudományos munkatársnak, az MTA ATOMKI Környezetanalitikai Laboratóriuma vezetőjének támogatásáért és segítségéért, valamint hogy munkámhoz mindvégig biztosította a szükséges feltételeket.

Hálás köszönettel tartozom Dr. Svingor Éva tudományos főmunkatársnak a dolgozatom elméleti megalapozásához, valamint az eredmények értelmezéséhez nyújtott pótolhatatlan segítségéért és hogy bármikor önzetlen, segítő támogatást nyújtott szakmai kérdésekben.

Külön hálás köszönettel tartozom Mogyorósi Magdolna technikusnak és Palcsu László tudományos segédmunkatársnak a kísérleti fejlesztések és mérések kivitelezésében nyújtott fáradhatatlan és önzetlen segítségükért, valamint érzelmi támogatásukért, mely nagyban elősegítette munkámat.

Köszönettel tartozom Dr. Futó István tudományos munkatársnak a stabilizotóp-arány mérések során nyújtott önzetlen segítségéért.

Külön köszönet illeti Túri Ferenc üvegtechnikust és Barna Istvánné laborasszisztenst, valamint az ATOMKI Műszaki Osztályának munkatársait a kísérleti munkámhoz és a fejlesztett eszközök létrehozásához nyújtott fáradhatatlan segítségükért.

Köszönettel tartozom a Paksi Atomerőmű Rt. részéről Dr. Pintér Tamásnak, a Radioaktív Hulladékokat Kezelő Kht. részéről Dr. Ormai Péternek és Fritz Andrásnak és az ERŐTERV Rt. részéről Bérci Károlynak az értékes konzultációkért.

Hálával tartozom szüleimnek, akik gyakran önfeláldozásukkal is lehetővé tették, hogy tanulmányaimat végezhessem. Külön köszönöm feleségemnek kutatói munkám mindvégig önzetlen és megértő támogatását.

TARTALOMJEGYZÉK

1	BEVEZETÉS	1
2	A GÁZKÉPZŐDÉSI FOLYAMATOK VIZSGÁLATAINAK IRODALMI ÁTTEKINTÉSE	3
2.1	GÁZKÉPZŐDÉSHEZ VEZETŐ REAKCIÓK	4
2.1.1	<i>Szimulált hulladékokon végzett laboratóriumi kísérletek</i>	<i>4</i>
2.1.2	<i>Korrózió</i>	<i>7</i>
2.1.3	<i>Biodegradáció</i>	<i>8</i>
2.2	GÁZFÁZISBAN LEJÁTSZÓDÓ REAKCIÓK	11
2.3	LABORATÓRIUMI VIZSGÁLATOK VALÓDI HULLADÉKON	13
2.3.1	<i>Gázképződés hőmérsékletfüggése.....</i>	<i>14</i>
2.3.2	<i>Gázképződés gamma-sugárzás hatására.....</i>	<i>14</i>
2.3.3	<i>További paraméterek vizsgálata</i>	<i>15</i>
2.4	TÁROLÓKBÓL VETT GÁZMINTÁK VIZSGÁLATA	15
2.4.1	<i>A fedőgázok összetétele</i>	<i>15</i>
2.4.2	<i>A hulladék belsejében visszatartott gázok összetétele</i>	<i>17</i>
2.5	GÁZÖSSZETÉTEL MÉRÉSE HORDÓS HULLADÉKOKBÓL	17
2.6	AZ IRODALOMBAN KÖZÖLT GÁZTERMELŐDÉSI REAKCIÓK ÖSSZEFOGLALÁSA .	18
2.7	RADIOAKTÍV GÁZOK KELETKEZÉSE	19
3	A VIZSGÁLT RADIOAKTÍV HULLADÉK-TÁROLÓK ÁTTEKINTÉSE ..	21
3.1	A PAKSI ATOMERŐMŰBEN KELETKEZETT HORDÓS TÁROLÁSÚ HULLADÉKOK .	21
3.1.1	<i>A hulladékok forrásai és általános összetétele.....</i>	<i>22</i>
3.1.2	<i>Általános aktivitásértékek.....</i>	<i>23</i>
3.1.3	<i>A mérésre kiválasztott hordók</i>	<i>23</i>
3.2	A PÜSPÖKSZILÁGYI HULLADÉKTÁROLÓ CELLÁK	25
4	AZ ALKALMAZOTT MINTAVÉTELI ÉS MÉRÉSI MÓDSZEREK	28
4.1	MINTAVÉTELEZÉS	28
4.1.1	<i>Mintavétel a hordókból</i>	<i>28</i>
4.1.2	<i>Mintavétel a cellákból</i>	<i>29</i>
4.1.3	<i>Gázmintavevő rendszer</i>	<i>30</i>
4.2	A GÁZMINTÁK FŐ KOMPONENSEINEK MINŐSÉGI- ÉS MENNYISÉGI ANALÍZISE ..	31
4.2.1	<i>A gázminták minőségi analízise</i>	<i>32</i>
4.2.2	<i>A gázminták mennyiségi analízise.....</i>	<i>32</i>
4.3	IZOTÓPANALITIKAI MÉRÉSEK	35
4.3.1	<i>A mintaszeparáló és égető rendszer</i>	<i>36</i>
4.3.2	<i>Stabilizotóp-arány mérések</i>	<i>38</i>
4.3.3	<i>Trícium mérések</i>	<i>39</i>
4.3.4	<i>Radiokarbon mérések.....</i>	<i>40</i>
5	EREDMÉNYEK.....	41
5.1	A PAKSI RADIOAKTÍV HULLADÉK-TÁROLÓ HORDÓK GÁZTERE	41
5.1.1	<i>Levegőeredetű komponensek változásai.....</i>	<i>42</i>
5.1.2	<i>Az oxigénfogyás sebességének becslése</i>	<i>49</i>
5.1.3	<i>Termelődő gázok</i>	<i>52</i>
5.1.4	<i>Gázképződési sebességek becslése</i>	<i>58</i>

5.1.5	Tríciumtartalom.....	62
5.1.6	Radiokarbon-tartalom.....	64
5.1.7	Szén és oxigén stabilizotóp-arány mérések.....	65
5.1.8	Hélium koncentráció és $\delta^3\text{He}$ izotóp-arány mérések.....	68
5.2	A PÜSPÖKSZILÁGYI RADIAOKTÍVHULLADÉK-TÁROLÓ CELLÁK GÁZTERE.....	70
5.2.1	A gáztér elemzése a főbb összetevők szerint.....	70
5.2.2	A gáztér trícium és ^{14}C aktivitása.....	72
5.2.3	Stabilizotóp-arány mérések.....	73
5.2.4	A hélium izotóparánya és koncentrációja.....	74
6	ÖSSZEFOGLALÁS.....	75
7	SUMMARY.....	78
	IRODALOMJEGYZÉK.....	83
	KÖZLEMÉNYEK.....	92
	AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK.....	92
	EGYÉB KÖZLEMÉNYEK.....	94
	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	96