

Urán és transzurán elemek meghatározása kis és közepes aktivitású atomerőművi radioaktív hulladékmintákból.

Ph.D. ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Készítette: Tölgyesi Sándor

okl. vegyészmérnök

Témavezető: Dr. Gresits Iván

okl. vegyészmérnök

kémia tudomány kandidátusa

Készült a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Kémiai Technológia Tanszékén

2002

Bevezetés

A nukleáris alapon történő villamos energiatermelés elkerülhetetlen melléktermékei a radioaktív hulladékok, amelyek kezeléséről, átmeneti és végleges tárolásáról úgy kell gondoskodni, hogy ezek az anyagok a környezettől oly mértékben legyenek elszigetelve, hogy sem most, sem a jövőben ne jelentsenek elfogadhatatlan mértékű kockázatot az emberre és a természeti környezetre.

Ezen cél megvalósítása érdekében az elhelyezésre, vagy környezetbe történő kibocsátásra szánt hulladékokat szigorú minősítésnek vetik alá, ezért ismerni kell a tárolt hulladék izotóp-összetételét, valamint az egyes radionuklidok aktivitás-koncentrációját. A meghatározás alapfeltétele a megbízható, kellő érzékenységgű és jó reprodukálhatóságot biztosító analitikai és mérési módszerek alkalmazása.

A Ph.D. értekezés témája

Új analitikai eljárás kidolgozása a PA Rt. kis és közepes aktivitású folyékony radioaktív hulladékai (bepárlási maradékok, elhasznált ioncserélő gyanták, aktív iszapok, és egyéb elszennyeződött technológiai oldatok), valamint a környezeti kibocsátásra kerülő hulladék-vizek urán és transzurán tartalmának alfa-spektrometriás radioanalitikai módszerrel történő vizsgálatára.

A téma aktualitásának szempontjai

- A PA Rt. VVER - 440 típusú atomreaktora üzemeltetése során a primerköri hőhordozóba - a fűtőelemek felületi szennyeződései, burkolatszivárgás és/vagy sérülés következtében, valamint aktiválási termékek révén - α -bomló izotópok kerülhetnek, amely radionuklidok szervezett és véletlen szivárgásokkal eljuthatnak a primerköri víztisztítók regenerálási hulladékaiba, valamint más erőművi hulladékokba is.
- A különböző reaktortípusok által keletkezett radioaktív hulladékok reaktor-specifikus minta-mátrixszal rendelkeznek, így az egyes reaktortípusok eltérő sajátosságai miatt az alfa-sugárzó radioizotópok mérésére eltérő analitikai eljárások szükségesek.

A probléma megfogalmazása

Az atomerőművi eredetű alfa-bomló izotópok az urán izotópjaiból, azok aktiválási és bomlási termékeiből állnak. Uránbázisú fűtőelemek alkalmazása esetében a hulladékba kerülő alfa-sugárzó izotópok mennyiségének többségét az urán és plutónium, kisebb hányadát pedig amerícium és kúrrium izotópok teszik ki. Ezek a radionuklidok elsősorban mennyiségüktől, kémiai formátumuk determinálta oldhatóságuktól függően jelennek meg a primerkörü víztisztítók regenerálási hulladékaiban.

Kutatási munkám során a kitűzött analitikai feladat, rutinszerűen alkalmazható urán és transzurán elemzési eljárások kidolgozása a PA Rt. VVER-440 típusú reaktora által keletkezett, és végleges tárolásra szánt különböző halmazállapotú és mátrixú radioaktív hulladék-csoportjaira, valamint a környezeti kibocsátásra kerülő hulladékvizekre.

Az alfa-sugárzó izotópok analízise atomerőművi radioaktív hulladékokban mérés technikailag nem egyszerű feladat, hiszen egyes esetben a kis radiokémiai koncentráció (hulladék vizekben ^{238}U esetén 0,5-1,0 $\mu\text{g/l}$) más esetben a mátrixkörnyezet (ioncserélő gyanta, iszap) elkerülhetetlenné teszi a nagymértékű dúsítást, illetve a bonyolult kémiai szeparáció használatát, tehát az alkalmazandó analitikai eljárás Achilles-sarkát a minta-előkészítés adja.

A szakirodalom által ismertetett koncentrálnálási és szeparálási módszereket többnyire a fűtőelemek reprocessálására, illetve a reprocessálási hulladékok feldolgozására fejlesztették ki, ahol az α -sugárzó izotópok radiokémiai koncentrációja viszonylag nagy. A környezeti és hulladékminták sok nagyságrenddel kisebb aktivitás-koncentrációjának meghatározására ezen analitikai eljárások adaptált változatai használatosak, így a hulladékanalízisre alkalmazott eljárás sikeres, vagy kevésbé sikeres volta a választott minta-előkészítési módszertől nagymértékben függ. A transzurán analízis másik sarkalatos pontja az energiaszelektív alfa-spektrometriás mérésre vékonyrétegű preparátum elkészítése. A preparátumkészítés nehéz feladatát az jelenti, hogy az előzetesen feldúsított kis mennyiségű mintát egyenletes rétegvastagságban, jól tapadó formában, az α -sugárzás áthatolóképességére nézve, végtelen vékony rétegben kell felvinni a mintatartó lemezre. A felvitt anyagmennyiséget a mintafelület nagyságára és a rétegvastagságra tett szigorú követelmények behatárolják. A mintában nem léphet fel számottevő öneltelődés, ezért a mérendő minta vastagsága csak néhány μm lehet. A legcélszerűbb, de egyben a legnehezebben megvalósítható eljárás, hogy a mérendő radionuklid a mintapreparátum felületén helyezkedjen el. Ilyen ideális vékony rétegű preparátum elkészítési módjainak közös jellemzője, hogy általában időigényes, bonyolult műveleteket tartalmaz, jó technikai felszereltséget és nagy gyakorlatot kíván.

A kutatómunka során elért eredmények összefoglalása

Új analitikai módszert dolgoztam ki a paksi atomerőmű VVER-440-es reaktora üzemelése során keletkezett, kis és közepes aktivitású folyékony radioaktív hulladékait alkotó kimerült ioncserélő gyanták, iszapok, bepárlási maradékok, valamint a technológiai szándék szerint inaktív, kibocsátásra kerülő vizek, urán (^{238}U , ^{235}U , ^{234}U) és transzurán ($^{239+240}\text{Pu}$, ^{244}Cm ,) tartalmának alfa-spektrometriás meghatározására.

A kidolgozott kémiai elválasztások és analitikai módszerek alkalmazásával kapott mérési eredmények pontosságát az U.S. Department of Energy Environmental Measurements Laboratory (U.S. DOE EML) által szervezett környezetvédelmi radiológiai mérési eredmények értékelését végző nemzetközi minőségértékelő program (QUALITY ASSESSMENT PROGRAM (QAP)) keretében teszteltem.

A nemzetközi kontrolmérésben, ahol 139 laboratórium minősítette mérési módszereit, három alkalommal (QAP-49, QAP-50 illetve QAP-51 program) vettem részt.

Talaj (hasonlít az iszapmintához) és vízminta (hasonlatos az atomerőművi folyadék fázisokhoz) analízist végeztem, amely közegekben ^{238}U ; ^{234}U ; ^{239}Pu radionuklidok kémiai koncentrációját, valamint azok aktivitás-koncentráció értékeit határoztam meg a dolgozatban ismertetett analitikai módszerek alkalmazásával.

A minősítés eredményei azt mutatják, hogy az általam kifejlesztett eljárásokkal kapott analitikai adatok pontossága a QAP program szigorú követelményeinek megfelelően, eléri a nemzetközi színvonalat.

A QAP program minősítési eredményeinek táblázatos összefoglalása.

QAP talajminták mérési, és az EML értékelési adatai

Minta megnevezése (száma)	Analizált radionuklid	Elküldött mérési érték	Elküldött mérési érték becsült hibája	EML mérési érték	EML mérési érték becsült hibája	EML értékelés
QAP-50 (9903SOHT)	U kémiai koncentráció	12,0 ($\mu\text{g/g}$)	$\pm 1,0$	11,8 ($\mu\text{g/g}$)	$\pm 0,3$	A
QAP-50 (9903SOHT)	U aktivitás-koncentráció	293,2 (Bq/Kg)	$\pm 21,0$	291,0 (Bq/Kg)	$\pm 3,0$	A
QAP-50 (9903SOHT)	²³⁸ U	148,0 (Bq/Kg)	$\pm 10,0$	145,0 (Bq/Kg)	$\pm 1,732$	A
QAP-50 (9903SOHT)	²³⁴ U	145,0 (Bq/Kg)	$\pm 10,0$	140,67 (Bq/Kg)	$\pm 1,155$	A
QAP-51 (9909SOHT)	²³⁹ Pu	2,34 Bq/Kg)	$\pm 0,2$	3,2 (Bq/Kg)	$\pm 0,5$	W

QAP vízminták mérési, és az EML értékelési adatai

Minta megnevezése (száma)	Analizált radionuklid	Elküldött mérési érték	Elküldött mérési érték becsült hibája	EML mérési érték	EML mérési érték becsült hibája	EML értékelés
QAP-50 (9903WAHT)	U kémiai koncentráció	0,0191 ($\mu\text{g/ml}$)	$\pm 0,002$	0,0212 ($\mu\text{g/ml}$)	$\pm 0,001$	A
QAP-50 (9903WAHT)	U aktivitás-koncentráció	0,47 (Bq/L)	$\pm 0,05$	0,541 (Bq/L)	$\pm 0,0246$	W
QAP-50 (9903WAHT)	²³⁸ U	0,236 (Bq/L)	$\pm 0,02$	0,262 (Bq/L)	$\pm 0,016$	A
QAP-50 (9903WAHT)	²³⁴ U	0,225 (Bq/L)	$\pm 0,020$	0,269 (Bq/L)	$\pm 0,015$	W
QAP-49 (9809WAHT)	²³⁹ Pu	1,1 Bq/L)	$\pm 0,15$	1,41 (Bq/L)	$\pm 0,04$	N

EML értékelés: A=Acceptable, W = Acceptable with Warning, N= Not Acceptable

Az értekezés új tudományos eredményei

Az atomerőművi folyékony radioaktív hulladékok α -spektrometriás analízisére kidolgozott minta-előkészítési módszerek új tudományos eredményeit az alábbiakban foglalom össze:

- A gyantaminták feltárására először alkalmaztam túlnyomósos oxigénatmoszférában és zárt rendszerű kaloriméterbombában történő roncsolásos eljárást. A radioaktív hulladék-analízis szakirodalmában nem található utalás a módszer mások által történő alkalmazására.
- A radioaktív iszapminták szilárd fázisa feldolgozását, a feltárást követő extrakciós-reextrakciós eljárással, apoláros oldószeralapú extrahálószer (tributil-foszfát) alkalmazásával végeztem. Bár a tributil-foszfát alkalmazása szakirodalomban ismert módszer, de mint reaktor-specifikus elválasztási eljárást, én dolgoztam ki először a paksi atomerőmű közepes aktivitású folyékony radioaktív hulladékát alkotó iszapminták urán és plutónium tartalmának meghatározására.
- Új szelektív analitikai eljárást dolgoztam ki a szerves és szervetlen komponenseket egyaránt tartalmazó, bórsavra telített bepárlási maradékok alfa-emitter komponenseinek elemzésére.
- A radioaktív iszapok, bepárlási maradékok, valamint kibocsátásra kerülő vizek szerves komponensei roncsolását, az általam módosított Erdey-Jankovits féle roncsoló berendezés alkalmazásával végeztem. A roncsoló készülék – amelyben a kémiai elválasztáson alapuló minta-előkészítés teljes folyamata elvégezhető – univerzálisan alkalmazható az atomerőműben keletkező bármely kis és közepes aktivitású folyékony radioaktív hulladék alfa-sugárzó izotópjai meghatározására szolgáló minta-előkészítési eljárás során.
- A paksi atomerőmű radioaktív hulladékáramainak alfa-spektrometriás analíziséhez kifejlesztettem és először alkalmaztam elektrodepozíciós technikával történő vékonyrétegű preparátumkészítési módszert. Az urán és transzurán izotópok elektrolízis elvén alapuló leválasztását egy - szakirodalmi adatok felhasználásával készített - saját tervezésű és egyedi gyártású, termosztálható, aktuálisan beállított katódpotenciál által vezérelt elektro-lizáló berendezésben végeztem.

Az α -spektrumanalízis és hulladékminősítés alkalmazástechnikai kérdéseinek új elemei

- A radioaktív hulladékok α -spektrometriás analíziséhez egyszerű, könnyen kezelhető, EXCEL munkafüzetben szerkesztett sablonnal működő, automatikus spektrumkiértékelő programot készítettem. A Turbo Pascal 7 nyelven írt program jelentősége, hogy a sokcsatornás analizátor által felvett MCA kiterjesztésű fájlokat PRN kiterjesztésű text-fájlokká konvertálja, amelyet EXCEL táblázatkezelőbe beolvasva, annak szolgáltatásai (számolás, beépített függvények, diagramrajzolás) az alfa-spektruskópiában gyakori átlapoló csúcsok spektrumainak kiértékelésére felhasználhatók
- A PA Rt. radioaktív hulladékaiban, a disszertációban ismertetett analitikai módszerekkel meghatározott urán és transzurán aktivitás-koncentrációk mérési adataiból scaling-faktor és korrelációs analízisszámítást végeztem. A számítások azt mutatják, hogy az atomerőmű technológiai ágaiban keletkező, és adott hulladékáramokra jellemző egyes végtermékekben (bepárlási maradékok, ioncserélő gyanták, egyéb folyékony radioaktív hulladékok), a transzuránokra számolt scaling-faktor értékek általában egyezést mutatnak a nemzetközileg ismert értékekkel, de a transzurán-koncentráció meghatározására vonatkozóan a módszer nem ad egzakt analitikai információt. A scaling-faktor vizsgálatok rámutatnak arra, hogy az α -spektrometria nem váltható ki matematikai modellszámítással. A radioaktív hulladékok transzurán radionuklidjai aktivitás-koncentrációjának meghatározására jelenleg legmegbízhatóbb eljárás az alfa-spektrometria.

Gyakorlati alkalmazás

- A kidolgozott új analitikai módszerekkel rendszeresen mérjük a paksi atomerőmű folyékony radioaktív hulladékai, a kibocsátási vizek, valamint az erőművet övező biztonsági és ellenőrző fűrt kutak urán és transzurán radionuklid tartalmát.
- A kifejlesztett módszereket és azok hazai mérés technikai tapasztalatait felhasználva, folyamatosan részt veszünk a szlovák atomerőművek radioaktív hulladékminősítését szolgáló kutatási és fejlesztési munkáiban.

Közlemények és előadások

A Ph.D értekezés alapját képező közlemények

1. Nagy Lajos György, Solymosi József, Gresits Iván, Gujgiczer Árpád, Hartmann Péter, Illés Zsolt, Plachtovics György, Simoncsics László, Soós János, Tölgyesi Sándor, Vincze Árpád, Zsille Ottó: Ipari nukleáris eljárások és berendezések fejlesztése a Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén. Izotóptechnika, Diagnosztika 35. évf. 4. (1992)
2. Gresits Iván, Szabó Levente, Tölgyesi Sándor, Solymosi József, Nagy Lajos György: Tórium és urán bomlástermékeinek alfa-spektrometriás meghatározása levegőmintákból. Izotóptechnika, Diagnosztika 36. évf. 3-4. sz. (1993)
3. Bódizs D., Csongor J., Gresits I., Gulyás J., Fritz A., Hertelendi E., Miketz P., Molnár Zs., Ormai P., Pintér T., Solymosi J., Svingor É., Szűcs Z., Tölgyesi S., Vajda N., Zagyvai P.: Reliability of Methods Used for Characterisation of Radioactive Waste, Atomki Annual Report 1995 (1996), p.80.
4. I.Gresits, S. Tölgyesi, J. Solymosi, R. Chobola, L. Gy. Nagy, T. Past, L. Szabó and P. Ormai: Determination of Transuranium Elements in Nuclear Power Plant Wastes. J.Radioanal. Nucl.Chem.,Articles,Vol. 203. No.1 pp 135-141.(1996)
5. S. Tölgyesi, I. Gresits, J. Solymosi, T. Past, L. Szabó, P. Ormai: Separation and Measurement of Alpha Emitters from Nuclear Power Plant Complex Wastes of Paks. A CH-Models in Chemistry. Vol 134. No.(2-3), pp 317-324 (1997)
6. I.Gresits, S. Tölgyesi, Zs. Sándor, J. Solymosi, P. Ormai, A. Fritz, G.Volent: Determination of Soft X-ray Emitting Isotopes in Radioactive Liquid Wastes of NPP at High Beta and Gamma Background. A CH-Models in Chemistry. Vol 134. No.(2-3), pp 325-335 (1997)
7. Á.Vincze, I.Gresits, S.Tölgyesi, E.Erdős, J.Solymosi, P.Ormai,A. Fritz: Application of the Technique for the Characterisation of Different Radioactive Waste at NPP Paks. Proceedings of the IRPA Regional Symposium on Radiation Protection 1997 sept.8 –12 Prága. 474-476 (1997)
8. S.Tölgyesi, I.Gresits,T. Past L.,Szabó,G.Volent,T.Pintér: Determination of Alpha-emitting Isotopes in Radioactive Wastes of Nuclear Power Plant Paks. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 254, No.2 (2002)

A Ph.D értekezés témaköréből készült előadások, poszterek

1. Gresits Iván, Szabó Levente, Tölgyesi Sándor, Volent Gábor, Solymosi József, Nagy Lajos György: Tórium bomlástermékeinek alfa-spektrometriás meghatározása levegő-mintákból. Eötvös Loránd Fizikai Társulat Sugárvédelmi Konferencia. Balatonkenese 1993. máj. 12-14.
2. Gresits Iván, Solymosi József, Tölgyesi Sándor, Ormai Péter, Past Tibor, Szabó Levente: Alfa-sugárzó izotópok szelektív kémiai elválasztása a PA Rt. folyékony hulladékaiból. Eötvös Loránd Fizikai Társulat Sugárvédelmi Konferencia. Balatonkenese 1994. május 3
3. Gresits Iván, Tölgyesi Sándor, Solymosi József, Past Tibor, Szabó Levente, Ormai Péter, Volent Gábor: Transzuránok elválasztása atomerőművi hulladékokból és kibocsátásokból. Magyar Kémikusok Egyesülete Analitikai Napok. 1995. január 18.
4. Gresits I., Tölgyesi S., Solymosi J., Nagy L. Gy., Past T., Szabó L., Ormai P.: Quantitative Determination of the Alpha-emitting Isotopes from Evaporating Tailings and Purified Water Discharges of Nuclear Power Plant Paks. 3rd Symposium on Instrumental Analysis 2-5. May 1995. Pécs.
5. Csongor J., Gresits I., Gulyás J., Fritz A., Hertelendi E., Mikecz P., Ormai P., Pintér T., Solymosi J., Svingor É., Szűcs Z., Tölgyesi S.: Methods and Results of Measurement of ¹²⁹I, ⁹⁹Tc, ¹⁴C, ⁵⁵Fe, and ⁵⁹Ni in Evaporator Concentrate and Used Ionexchange Resin.: Workshop on CEC Contract No. F1-2W-CT-0034-0109. "Inventory and Characterisation of Important Radionuclides for Safety and Storage". Cadarache, France, 20-21 Sept. 1995.
6. Gresits I., Tölgyesi S., Solymosi J., Nagy L.Gy., Past T., Szabo L.,Ormai P.:Transzuránok mérése atomerőművi hulladékokból. Őszi Radiokémiai Napok MKKE Radioanalitikai Szakcsoportja. Szeged, 1995.október 25-27.
7. Bódizs D., Csongor J., Gresits I., Gulyás J., Fritz A., Hertelendi E., Miketz P., Molnár Zs., Ormai P., Pintér T., Solymosi J., Svingor É., Szűcs Z., Tölgyesi S., Vajda N. ,Zagyvai P: A scaling módszer alkalmazhatósága atomerőművi eredetű hulladék nehezen mérhető izotópjainak koncentráció becslésére. Magyar intézmények mérési pontosságának nemzetközi kontrolja. Őszi Radiokémiai Napok MKKE Radioanalitikai Szakcsoportja. Szeged, 1995. október 25-27.
8. Solymosi J.,Tölgyesi S. ,Gresits I., Szabó L.,Past T .,Ormai P.,Pintér T.,Fritz A.:A PA Rt. Kis és közepes aktivitású folyékony radioaktív hulladékaik transzurán és lágú röntgen-sugárzó komponenseinek elemzése. MKKE Vegyészkonferencia. Eger 1996. jul.2-4

