

C-14 vapautuminen loppusijoituksessa (HILI-14)

**C-14 vapautuminen aktivoituneesta metallijätteestä
loppusijoituksessa**

Kaija Ollila, VTT

C-14 pidättyminen kalsiittiin

Jukka Lehto, HY Radiokemian laboratorio

C-14 vapautuminen aktivoituneesta metallijätteestä (VTT)

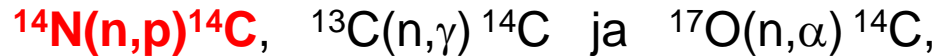
Tavoite:

- selvittää voimalaitosjätteen aktiivisissa metallikomponenteissa olevan ^{14}C -isotoopin vapautumista pohjaveteen loppusijoitusolosuhteissa
 - ^{14}C vapautumisnopeus
 - ^{14}C spesiaatio pohjavedessä; veteen muodostuvat liuenneet ja kaasumaiset kemialliset olomuodot, erityisesti jakautuminen orgaanisiin ja epäorgaanisiin muotoihin
- eluutiokokeita säteilyttämättömällä teräksellä; tavoitteena selvittää koemenetelmiä, hiilispesiesten analysointimenetelmiä, reaktioaikoja
 - simuloitu pohjavesi
- eluutiokokeita säteilytetyllä teräksellä (sydänritilä, TVO)

^{14}C aktivoituneessa käytöstäpoistojätteessä

Aktiivisuusinventaarin mukaan pääosa ^{14}C on erilaisiin metallikomponentteihin sitoutuneena.

^{14}C muodostuu kolmessa aktivoitumisreaktiossa;



^{14}C – Miksi merkittävä?

- pitkä puoliintumisaika (5730v)
- epävarmuudet koskien jätteestä vapautuvan radiohiilen spesiaatiota epäorgaaninen / orgaaninen hiili?

⇒ orgaanisena kulkeutuvaa hiiltä ei voida jättää huomioimatta turvallisuusanalyysissä

⇒ ***dominoi ympäristön säteilyaltistusta***

^{14}C pidättyminen kalsiittiin (HY, Radiokemian laboratorio)

- käytetystä polttoaineesta vapautunut ^{14}C voi hapettua karbonaattihiileksi, $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$
- mahdollinen pidättymismekanismi:
 - ^{14}C :n isotooppivaihto kalsiitin (CaCO_3) kanssa
$$\text{H}^{14}\text{CO}_3^- \rightleftharpoons {}^{14}\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$$
$$\text{CaCO}_3 + {}^{14}\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{14}\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$$
- vaikuttavat tekijät:
 - isotooppivaihdon nopeus
 - pohjaveden koostumus ja virtausnopeus
 - kalsiitin pinta-ala
- **Posterit aiheesta**

C-14 vapautuminen aktivoituneesta metallijätteestä

Kirjallisuusselvitys (1)

Kahdenlaisia tutkimuksia löytyi

1. ^{14}C aktivoituneissa metallikomponenteissa

- yleisimmin määritetty vain kokonaispitoisuus inventaaria varten
- muutama japanilaistutkimus, joissa tutkittu ^{14}C -spesiaatiota eluutiokokeen vesi- ja kaasufaasissa
=> havaittiin orgaanisia hiilen spesieksiä

2. Hiilispesiesten muodostuminen metalli/vesi systeemeissä

- hiiltä sisältävien jauhemaisten materiaalien (esim. ZrC, Fe_3C) eluutiokokeet (pH 8 ja 12,5)
=> havaittiin orgaanisten hiilispesiesten muodostumista
- erilaisten rautamateriaalien eluutiokokeet (simuloiduissa pohjavesissä)
=> havaittiin hiilivetyjen muodostumista

Kirjallisuusselvitys (2)

Orgaanisten hiilispesiesten muodostumisen edellytyksenä on esitetty seuraavaa

- rautakarbidin läsnäolo; pääasiallinen lähde Fe/H₂O systeemissä muodostuville hiilivedyille
- metallissa olevat karbidit; orgaanisten spesiesten tuottoa lisää korkeampi pH
- muiden alkuaineiden (esim. Cu, K, Al ja Ni) katalyyttinen vaikutus
- liuenneen CO₂:n läsnäolo; pelkistymisreaktio tuottaa orgaanisia spesieksiä

Yhtenevää käsitystä orgaanisten hiilispesiesten muodostumismekanismeista ei ole esitetty.

/Ulla Vuorinen 2012. ¹⁴C aktivoituneessa metallijätteessä - kirjallisuusselvitys. VTT-R-05446-12/

Simuloidut pohjavedet

- Perustuvat Loviisan LPVA5:n pohjavesianalyysiin
- Mallilaskennan avulla suunniteltiin reseptit kahdentyyppisille vesille hapettomia olosuhteita (Ar) varten;
 - liuennutta CO₂:ta sisältävät ja sitä ilman olevat
 - pH 8,5
 - korkea pH 12,5 (sementin vaikutus)

		CA85	CA125	HC85	HC125
pH		8,5	12,5	8,5	12,5
Na ⁺	mg/L	2680	2730	3440	3440
Ca ²⁺	mg/L	630	590	-	-
K ⁺	mg/L	25	25	25	25
HCO ₃ ⁻	mg/L	-	-	104	104
SO ₄ ²⁻	mg/L	560	560	560	560
Cl ⁻	mg/L	4840	4840	4840	4840
Br ⁻	mg/L	18	18	18	18

Teräsmateriaalit

- **Loviisan ruostumaton teräs** (putki 91452)
 - koostumus analysoitu
 - **0,08% C**, 31,1% muita komponentteja raudan lisäksi

 - **Japanilainen ylihiiliteräs**
 - **1,2% C**
 - puhtain myynnissä oleva hiiliteräs (S < 0,004 %, P < 0,025%, Si: 0,1-0,2 %)
- teräsmateriaali sahattiin pieneksi terässilpuksi tiheähampaisella vannesahalla, ongelmana kontaminoituminen (koneöljy)
- terässilppu puhdistettiin isopropanolilla ja asetonilla
⇒ partikkelikokoa ei pystytä varioimaan
- testataan vielä jyrsinkoneella murskaamista

Käynnissä olevat eluutiokokeet (1. sarja)

Koe	Kiinteä faasi	Vesi-faasi	Kiinteä faasi/ vesi suhde	pH alku
LT - CA 85 (1)	Lovisan teräs	CA 85	0.5 g/ml	8.5
LT - CA 85 (2)	Lovisan teräs	CA 85	0.25 g/ml	8.5
LT - CA 125 (1)	Lovisan teräs	CA 125	0.5 g/ml	12.5
LT - CA 125 (2)	Lovisan teräs	CA 125	0.25 g/ml	12.5
YHT - CA 85 (1)	Ylihiiliteräs	CA 85	0.5 g/ml	8.5
YHT - CA 85 (2)	Ylihiiliteräs	CA 85	0.15 g/ml	8.5

- suljettu koeastia (PP)
- hapeton kaappi (Ar), $O_2 < 1$ ppm, ei CO_2
- T 25 °C (24 - 26 °C)

- nollakokeita ilman kiinteää faasia taustapitoisuuksien selvittämiseksi

Käynnissä olevat eluutiokokeet (2. sarja)

Koe	Kiinteä faasi	Vesi-faasi	Kiinteä faasi/ vesi suhde	pH alku
LT - CA 85 (1)	Lovisan teräs	CA 85	0.25 g/ml	8.5
LT - CA 85 (2)	Lovisan teräs	CA 85	0.25 g/ml	8.5
LT - CA 125 (1)	Lovisan teräs	CA 125	0.25 g/ml	12.5
LT - CA 125 (2)	Lovisan teräs	CA 125	0.25 g/ml	12.5

- koeastia: **lasipullo suljettu septumikorkilla, mahdollistaa kaasuanalyysin**
- hapeton kaappi (Ar)
- T 25 °C (24 - 26 °C)

- nollakokeita ilman kiinteää faasia

Hapeton kaappi (Ar)



- Ar kaasuatmosfääri ($< 1 \text{ ppm O}_2$)

-Koeastiat pidetään hapettomassa kaapissa suljetussa teräsastiassa

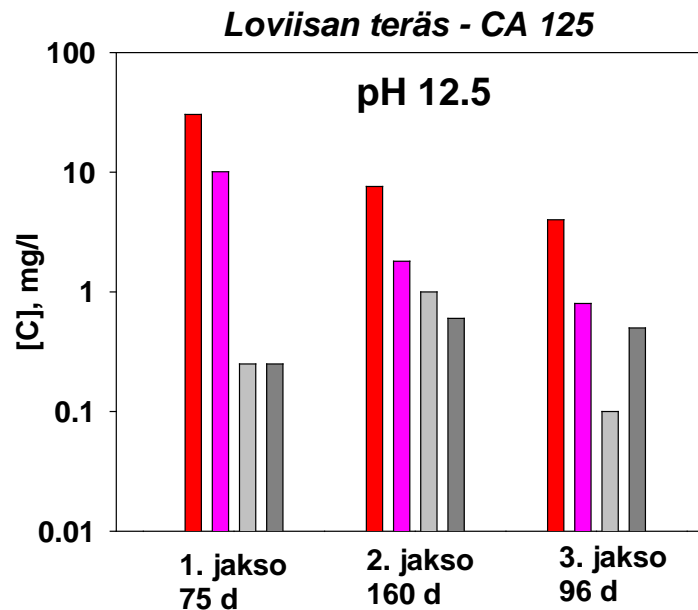
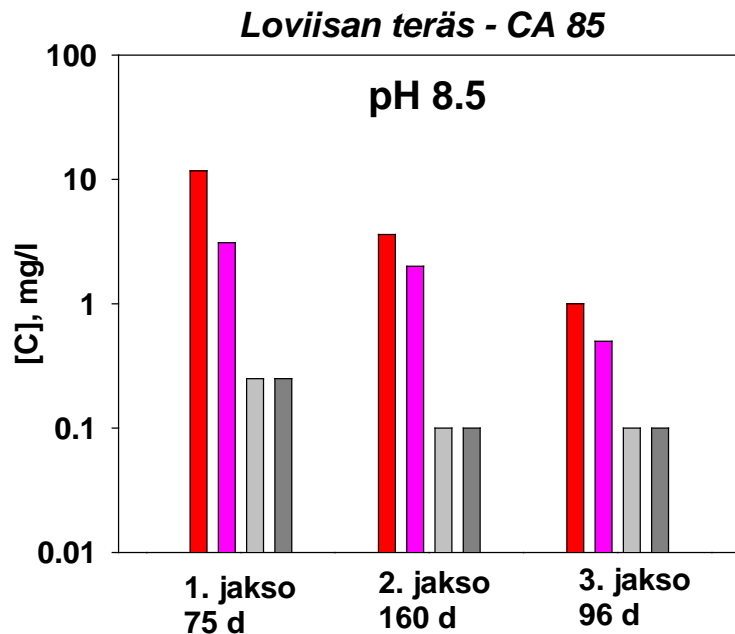


Koeolosuhteet; pH-, redox-mittauksia

Koe	Kiinteä faasi	Vesi-faasi	pH alku	pH 70 d	Redox, E _h (mV) 70 d
LT - CA 85 (1)	Loviisan teräs	CA 85	8.5	10.0	-223
LT - CA 85 (2)	Loviisan teräs	CA 85	8.5	9.7	-209
LT - CA 125 (1)	Loviisan teräs	CA 125	12.5	12.1	-231
LT - CA 125 (2)	Loviisan teräs	CA 125	12.5	12.2	-228
YHT - CA 85 (1)	Ylihiilliteräs	CA 85	8.5	9.9	-413
YHT - CA 85 (2)	Ylihiilliteräs	CA 85	8.5	9.4	-483

⇒ ylihiilliteräs aiheuttaa vesifaasiin liian pelkistävät olosuhteet

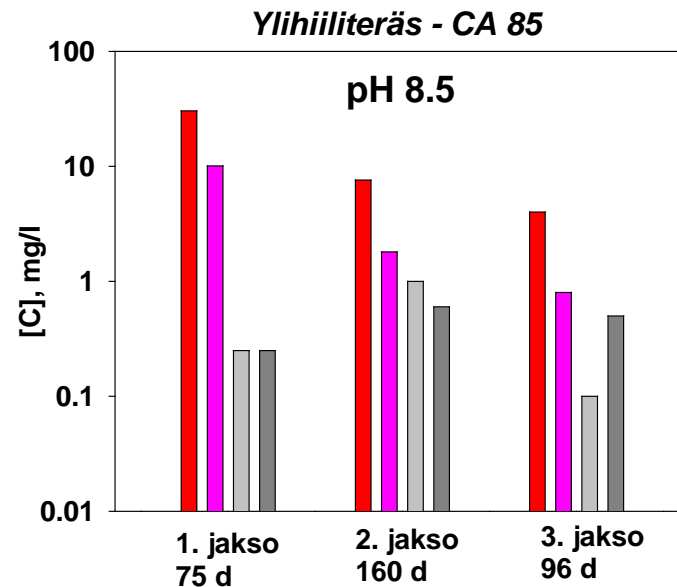
Loviisan teräksen eluutiokokeet (1. sarja) simuloidussa pohjavedessä TOC ja TIC - pitoisuudet (mg/l) eluutiojaksojen lopussa



- 2 eluutiokoetta (0.5 g/ml ja 0.25 g/ml) kummassakin pH:ssa, 3 peräkkäistä eluutiojaksoa
- TOC: orgaaninen hiili \Rightarrow pitoisuus korkeampi, kasvaa pH:n funktiona
- TIC: epäorgaaninen hiili \Rightarrow pitoisuudet lähellä määrittärajaa (0.25 - 0.1 mg/l)

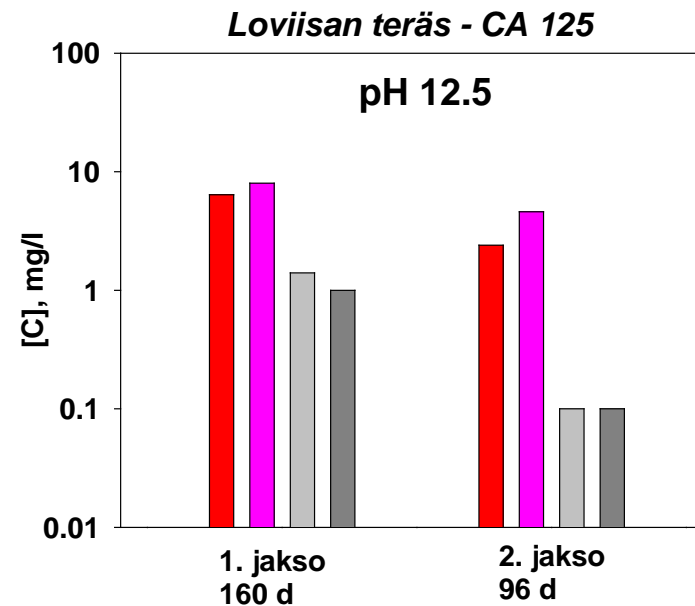
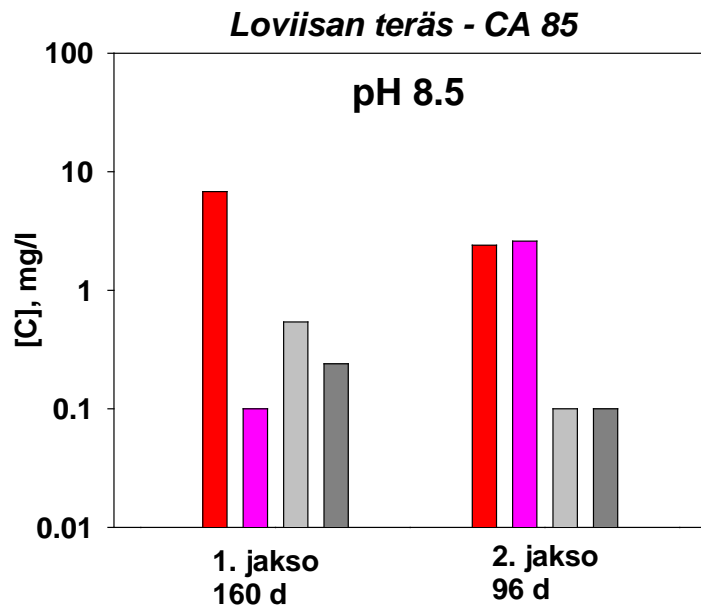
Ylihiiliteräksen eluutiokokeet (1. sarja) simuloidussa pohjavedessä

TOC ja TIC - pitoisuudet (mg/l) eluutiojaksojen lopussa



- 2 eluutiokoetta, 0.5 g/ml ja 0.15 g/ml
- TOC pitoisuudet korkeampia

Loviisan teräksen eluutiokokeet (2. sarja, septumikorkit) simuloidussa pohjavedessä TOC ja TIC - pitoisuudet, mg/l



- 2 eluutiokoetta kummassakin pH:ssa, 0.25 g/ml
- tavoitteena jatkossa kaasufaasin analysointi

Alustavia johtopäätöksiä

- *orgaanista hiiltä havaitaan kokeissa*
- *orgaanisen hiilen osuus korkeampi kuin epäorgaanisen hiilen*
- *epävarmuutta kokeissa aiheuttaa lähtömateriaalin puhtaus ja mahdollinen kontaminaatio kokeiden ja analysoinnin aikana*
- *kiinteän faasin puhdistusmenetelmät vaativat kehittämistä*
- *jatkossa on tarkoitus testata teräksen murskaamista jyrsimen avulla*
- *orgaanisten spesiesten eli kemiallisten muotojen analysointi on järkevää vasta kun kiinteän faasin puhtaudesta on varmistuttu*

Jatkosuunnitelmia

1. Loviisan teräksen eluutiokokeet jatkuvat

2. Rautakarbidiin liukenemiskokeita (esim. rauta(III)karbidi)

'Säteilytetyssä teräksessä typestä lähtöisin olevan ^{14}C :n odotetaan olevan karbidina' /Nagra Interner Bericht, 2004/

- simuloitu pohjavesi
- orgaanisen hiilen osuus ja kemialliset muodot (TIC/TOC, HPLC/MS, kaasukromatografia)

Jatkossa kokeet ovat osa EU-projektia:

CAST (CARbon-14 source term), WP: Steels (2013-2017),
projekti alkaa todennäköisesti 1.6.2013.