

RADIOAKTÍV HULLADÉKOK KOMPLEXKÉPZŐ TARTALMÁNAK HATÁSA A KÖTŐANYAG SZERKEZETÉRE ÉS KIOLDHATÓSÁGÁRA

Papp Vanda^{1,2,3}, Papp István^{2,3}, Janovics Róbert³, Nemes Zoltán³, Kéri Mónika¹

¹ Debreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

² Debreceni Egyetem, Kémia Tudományok Doktori Iskola

³ Isotoptech Zrt.

papp.vanda@science.unideb.hu

A kézirat beérkezett: 2024. február 13.

Közlésre elfogadva: 2024. február.22.

Investigation of the structure of cement stone matrices related to the final disposal of radioactive waste – One of the most common conditioning methods for low and intermediate level radioactive waste is cementation, in which the waste is immobilized in a solid matrix. The macroscopic properties of the matrix materials are directly related to their porous structure, the slightest change of which can significantly influence the applicability possibilities. In our study, we investigated the structural changes during the interaction of cement binders of different compositions with water by liquid phase nuclear magnetic resonance (NMR) methods and the sorption properties of the binders by leaching experiments.

Keywords - NMR, cement, rehydration, diffusion, pore structure, leaching

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok egyik leggyakoribb kondicionálási eljárása a cementezés, mely során egy szilárd mátrixban immobilizálják a hulladékot. A mátrixanyagok makroszkopikus tulajdonságai közvetlen összefüggésben állnak a pórusszerkezetükkel, melynek már kisfokú megváltozása is jelentősen befolyásolhatja az alkalmazhatóságot. Munkánk során különböző összetételű cement alapú kötőanyagok vízzel való kölcsönhatására bekövetkező szerkezetváltozását vizsgáltuk folyékony közegű mágneses magrezonanciás (NMR) módszerekkel, valamint a kötőanyagok szorpciós tulajdonságát szabványszerinti kioldhatósági vizsgálatokkal.

Kulcsszavak – NMR, cement, rehidratáció, diffúzió, pórusszerkezet, kioldhatóság

IRODALMI BEVEZETŐ

Napjainkban az egyre növekvő energiaigényeknek legfeljebb csak 20 százalékát képesek fedezni a környezetbarát megújuló energiaforrások, valamint az intenzív energiatakarékossági irányzatok. A nukleáris energiatermelés nagyrészt mentes a jelenleg elterjedt hagyományos energiatermelési módok káros hatásaitól és alkalmas nagymennyiségű energia előállítására. Az energiatermelés során az atomerőmű működése, leszerelése közben, magában az atomerőmű üzemben, sőt a radioaktív izotópok különböző egyéb felhasználási területén is számos hulladék keletkezik [1-3]. A radioaktív hulladékokat veszélyességi szintjüktől függően kis, közepes és

nagy aktivitású hulladékokként csoportosíthatjuk, melyek kezelése és elhelyezése ennek megfelelően különböző módon valósítható meg. A kis és közepes aktivitású hulladékok leggyakoribb kondicionálási eljárása a cementezés, mely során egy szilárd mátrixban immobilizálják a radionuklidokat úgy, hogy azok kijutását a környezetbe hosszútávon megakadályozzák [2-6]. A technológia alapanyaga a portlandcement, mely szervesetlen kristályos anyagok keveréke [4]. A száraz cement vízzel keverése során különböző hidratációs termékek keletkeznek, melyek közt a fő fázisok a kristályos portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) és az amorf kalcium- szilikát-hidrát gél (CSH gél, $1,7 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$) [2,4]. Ezek teszik ki a cementkő tömegének közel 80%-át, melyek mellett kisebb mennyiségben alumínium-, vas- és szulfáttartalmú fázisok is kialakulnak [4]. A hidratációt követően az elpárolgó víz helyén egy heterogén pórusos szerkezet marad vissza, melyben a következő pórusok különíthetők el: intra CSH réteg pórus ($d= 0,5\text{-} 1,8 \text{ nm}$), inter CSH gél pórus ($d= 2\text{-} 10 \text{ nm}$), kapilláris pórus ($d= 20 \text{ nm-} 1 \text{ }\mu\text{m}$) és légpórus ($\mu\text{m- mm-es}$ nagyságrend) [8-10]. A cementkő hidratált fázisai számos lehetőséget biztosítanak az oldott formában jelenlévő radionuklidok megkötődési reakcióihoz, többek közt a felületi adszorpcióhoz, beépüléshez vagy a szilárd oldat képződéshez [4-6]. A leghatékonyabb szorpciós tulajdonsággal a CSH gél rendelkezik, mely nagy fajlagos felületének ($\sim 148 \text{ m}^2/\text{g}$) köszönhetően lehetőséget ad mind a kationok, mind az anionok megkötésére [4]. A portlandit fajlagos felülete ($\sim 6 \text{ m}^2/\text{g}$) bár sokkal kisebb a CSH géléhez képest, azonban a felületén található hidroxilcsoportoknak köszönhetően képes az erősen kötődő fémionok vagy anionok szorpciójára. [4] A radioaktív hulladékok több típusa is tartalmaz ^{137}Cs izotópot, mely egyik legjelentősebb közepesen hosszú felezési idejű hasadási termék. A cézium szorpciója főként a cement CSH gél fázisán megy végbe, amit jelentősen befolyásol a kompetitív ionok jelenléte (pl.: Ca, Na, K) és a cement összetétele (Ca/ Si aránya) [4-6].

A cement hulladék-kondicionálásra való felhasználása szempontjából fontos a szorpciós tulajdonságok javítása, amely különböző adalékanyagok (pl. mesterséges szilikátok, komplexképző anyagok) hozzáadásával érhető el. A metakaolin, mint mesterséges szilikát, puccolános és hidraulikus tulajdonságainak köszönhetően képes a cement hidratációja során a portlandittal reagálni és a CSH gélhez hasonló hidratációs terméket képezni, mely egyrészt javítja a cement szerkezetét, kedvezően változtatja a CSH gél Ca/ Si arányát, továbbá képes semlegesíteni a radioaktív hulladékok savas komponenseit [6,7]. A dekontaminálás során gyakran alkalmaznak komplexképző anyagokat (pl. citromsav, oxálsav, $\text{Na}_2\text{-EDTA}$), melyek így a radioaktív hulladékban is jelen lesznek. Ezek az adalékok és a képződött komplexek kémiai kölcsönhatásba léphetnek a cementhidratációs termékekkel, és így módosíthatják a kialakult cementkompozit felületi tulajdonságait és szerkezetét [11]. A kötőanyag összetételének akár kismértékű változtatása is jelentős hatással lehet annak pórusos szerkezetére, mely szignifikánsan befolyásolhatja többek közt a kötőanyag permeabilitását, szorpciós és mechanikai tulajdonságait. Ezek a paraméterek lényegesek a kötőanyag alkalmazásának szempontjából, ezért a szerkezet jellemzése, a cement vizes közegű viselkedésének vizsgálata elengedhetetlen.

A pórusos anyagok vízzel való kölcsönhatásának egyik leghatékonyabb vizsgálati módja a mágneses magrezonancián (NMR) alapuló módszerek, melyek a standard kioldódás vizsgálatokat sikeresen kiegészíthetik a víz mozgékonyságának és a hidratáció hatására kialakult szerkezetnek a jellemzésével. A módszerek alapja, hogy a vízmolekulákban található,

mágneses dipólusmomentummal rendelkező hidrogén atommagok (protonok) degenerált energiaszintjei mágneses térben felhasadnak, és elektromágneses sugárzással (rádiófrekvencia tartomány) gerjeszthetők (Zeeman-hatás). [12] Az NMR relaxometriás mérések során a mintában lévő protonok mágneses spinjeinek a gerjesztést követően az eredeti állapot felé való e-ad résznyi visszatérésnek az idejét, az ún. relaxációs időállandóját (T_1 vagy T_2) határozzuk meg. Ezen időállandók ismeretében megkülönböztethetők a mintában található eltérő mobilitású víztípusok, meghatározható adott víztartalomnál a felületi és póruskitöltő víz aránya, ennek változása a víztartalommal, vagy akár a pórusméret is a nm-es mérettartományban [11-14]. A relaxációs időállandók időbeli változásának követése pedig lehetőséget ad olyan folyamatok vizsgálatára, mint a cement érésének, vagy rehidratációjának követése [15]. Az NMR diffúziometria segítségével meghatározható a víz saját diffúziós (Brown-mozgás) együtthatója, melynek értéke jelentősen függ a folyadék rendszeren belüli elhelyezkedésétől, hiszen egy zárt térben a részecskék diffúziója gátolt lehet. Mágneses inhomogenitást tartalmazó minták esetén a paramágneses részecskék relaxáló hatása miatt a hagyományos módon nem vizsgálható a diffúzió. Ilyen rendszerek jellemzésére alkalmas az úgynevezett H_2O – D_2O csere diffúziós technika, mely alapja az, hogy a könnyű vízzel (H_2O) telített mintát nehézvízbe (D_2O) helyezve követjük a protonjel intenzitásának változását a mintán belül, ebből következtetve a folyadék mozgására a pórusrendszerben [16-19].

Munkánk célja, hogy különböző NMR relaxometriás technikák és az ICP-MS elemanalitikai módszer együttes alkalmazásával megállapítsuk a modell cementált hulladéksomagokban található komplexképző ágens koncentrációjának (0-20 g/l) hatását a ^{133}Cs modellion kioldhatóságára, valamint a kötőanyag szerkezetére. A kisterű NMR módszerek segítségével a cement próbatestek szerkezetét vizsgáljuk: láthatjuk a komplexképzők hatását pórusszerkezetre, képet kaphatunk a kioldódás folyamán bekövetkező szerkezeti változásokról és meghatározhatjuk a víz saját diffúziós együtthatóját is a cementmátrixban. A minták ASTM C 1308-08 szabvány szerinti gyorsított kioldódás vizsgálata és a kioldott fázis ICP-MS elemanalízise pedig a ^{133}Cs modellion kötőanyagon belüli mozgásáról és a komplexképzők kioldódást befolyásoló hatásáról adnak információt. Az NMR vizsgálatok során meghatározott szerkezeti jellemzők ismeretében pedig komplex módon értelmezhetők a vizsgálat során kapott elemkioldódási profilok.

KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

Mintakészítés

A cement próbatestek 80% portlandcement (CEM I 42.5 N), 20% metakaolin (KM60) és ~0,5 víz/cement (V/C) tényezőnek megfelelő mennyiségű folyadék adagolásával készültek. A folyadék a víztípusok azonosítása és a diffúziós mérések esetén desztillált víz volt, míg a többi vizsgálathoz a próbatestek az alkalmazás körülményeit modellező savas kémhatású modelloldat felhasználásával készültek. A modelloldat 0,5:0,5:3,5:3,3 molarányban tartalmazott HNO_3 -t (65%, VWR, a.r.), KOH -t (Molar, a.r.), NaOH -t (Molar a.r.) és bórsavat (Molar, a.r.). Különböző koncentrációban (2 – 20 g/l) komplexképzőket is adtunk az oldathoz 1:1:1 tömegarányban: citromsavat (VWR, Reag. Ph. Eur.), oxálsavat (Molar, a.r.spec.), $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ -t (Molar, puriss). Ezek mellett radioaktív izotópokat modellező ionok (2,45 mmol/l CsNO_3 , 5,47 mmol/l $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2,24 mmol/l $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,53 mmol/l KI , 90,61 mmol/l

KCl, 0,19 mmol/l NH_4ReO_4) is kerültek az oldatba. A homogenizált cement pasztát hengeres öntőformákba (2*0,6 cm) öntöttük, majd 28 napon keresztül 20°C-on, 100%-os páratartalom mellett érleltük. A megszilárdult mintákat a vizsgálatokhoz monolit vagy tört formában használtuk.

NMR Relaxometria

Az NMR relaxometriás vizsgálatokhoz a cement mintákat legalább három napon keresztül áztattuk ioncserélt vízben, majd egy 10 mm-es NMR csőbe helyeztük. A mérések egy 20 MHz-es kisterű NMR készülékkel (Minispec Bruker mq20) szobahőmérsékleten (25°C-on) történtek, CPMG impulzus szekvencia alkalmazásával. A vizsgálatokhoz 0,08 ms-os ekhóidőt és 0,5- 1 s-os várakozási időt alkalmaztunk. A kapott exponenciális görbéket inverz Laplace transzformációval, a Matlab szoftver alatt futó MERA (Multi Exponenciális Relaxációs Analízis) programmal, valamint a legkisebb négyzetek módszerén alapuló Origin programmal illesztettük. A kötőanyag áztatás hatására bekövetkező szerkezetváltozását repetitív relaxometriás mérésekkel követtük 368 órán keresztül, mely során a fentiekben leírt módon adott időközönként meghatároztuk a transzverzális relaxációs időállandókat (T_2).

H₂O – D₂O cserediffúzió

Az NMR diffúziometriás méréshez egy hengeres geometriájú, vízzel készült portlandcement mintát és egy 20% metakaolin tartalmú kompozitot választottunk (~20 mm magasságú, 6 mm átmérőjű). A mintákat több napon keresztül desztillált vízben áztattuk, majd 10-szeres ($\alpha = 10$) feleslegű nehézvízbe helyeztük, melynek a kémhatását ($pD \sim 13,8$) előtte *cc. NaOD* segítségével a cement pórusait kitöltő víz *pH*-jának megfelelően beállítottuk. A mérés során az idő függvényében FID méréseket végeztünk 500 scan felvételével és regisztráltuk a mintán belül elhelyezkedő víz mennyiségét, melyhez az egyes scan-ek közötti várakozási időt ~0,1 s-ra állítottuk. Az eredményként kapott multiexponenciális görbét a *J. Crank* által levezetett matematikai modellel illesztettük [4].

Gyorsított kioldódás-vizsgálat

A bevitt modellionok közül a ^{137}Cs -t modellező inaktív ^{133}Cs kioldhatóságát az ASTM C 1308-08 szabvány szerinti gyorsított kioldódási kísérlettel vizsgáltuk: a megszilárdult, hengeres geometriájú, 0-20 g/l komplexképző tartalmú cement testeket 90 ml desztillált vízbe áztattuk 11 napon keresztül ($T = 25^\circ\text{C}$). Az áztatás során 14 alkalommal, meghatározott időközönként cseréltük az áztató közeget (2, 5, 17, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 216, 240, 264 óra). Az oldatok egy részét kivettük elemanalitikai célra és HNO_3 -val tartósítottuk. Az elemanalitikai vizsgálat előtt az oldatokat 0,45 μm -es cellulóz- acetát szűrőmembránon szűrtük. A kioldott ^{133}Cs mennyiségének meghatározása Agilent 7500 ICP-MS készülékkel történt. Belső standardként 200 $\mu\text{g/l}$ In oldatot használtunk. A mintákból kioldott cézium mennyiségét a tiszta cementből kioldott mennyiség figyelembevételével határoztuk meg. A mintakészítés során bevitt cézium mennyiségének ismeretében meghatároztuk a cézium inkrementális (*IFL*) és kumulatív kioldódási arányait (*CFL*) a komplexképzők koncentrációjának függvényében. A kumulatív kioldódási arány időfüggéséből az ASTM C 1308-08 szabvány szerint kiszámítható a modellion effektív diffúziós együtthatója. A kioldódás-görbéket a legkisebb négyzetek módszerével illesztettük (Origin, Excel).

EREDMÉNYEK

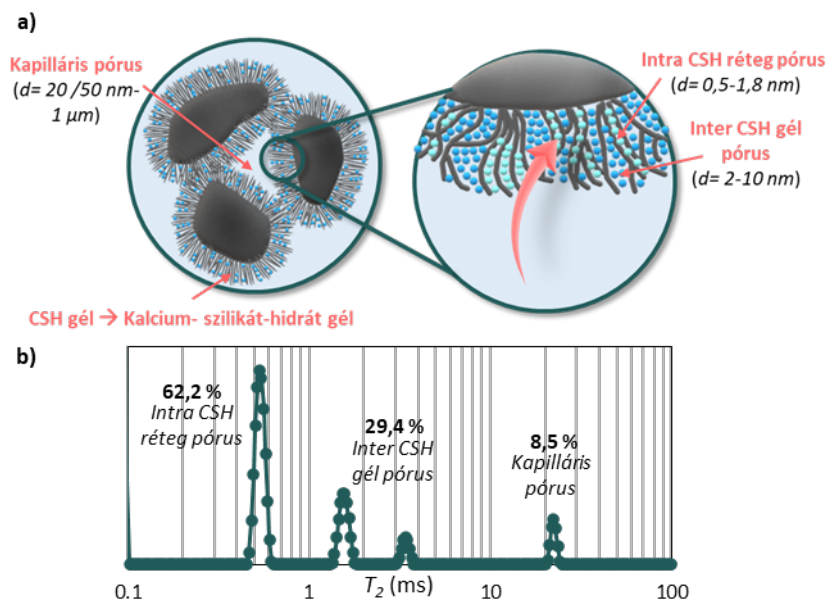
1. Kötőanyagok szerkezeti jellemzése – NMR relaxometria

1.1. Víz típusok azonosítása portlandcement esetén

A cementkő vízzel való kölcsönhatásainak vizsgálatához szükséges tisztában lennünk azzal, hogy a víz milyen formában van jelen a szilárd szerkezetben. A víztípusok azonosítására alkalmas módszer az NMR relaxometria, mellyel a porózus struktúrában elhelyezkedő víz transzverzális relaxációs idejét (T_2) mérjük [14,15]. Ha a vízmolekula a szilárd részecske felületéhez, vagy a pórusok falához kötődik, akkor a mozgása korlátozottabb lesz, a szilárd felület felgyorsítja a vízmolekula protonjainak mágneses relaxációját, így rövidebb relaxációs időt (T_{2s}) mérhetünk. Ha a víz a pórus falától távolabb helyezkedik el, esetleg tömbfázisban van, akkor relaxációs ideje hosszabb lesz (T_{2b}), értéke közelíthet a szabad víz relaxációs idejéhez [13]. Gyors cserefolyamat esetén a rendszer teljes relaxációja a következő egyenlettel írható le:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{V_s}{V} \times \frac{1}{T_{2s}} + \frac{V_b}{V} \times \frac{1}{T_{2b}} \quad (1)$$

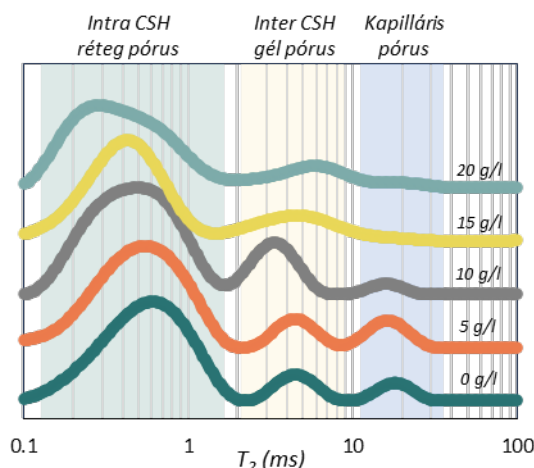
ahol V_s a felületi víz térfogata, V_b a tömbfázisban lévő víz térfogata, V a teljes térfogat, T_{2s} a felületi víz, T_{2b} a tömbfázisban lévő víz relaxációs ideje [13]. Amennyiben a rendszerünkben több különböző víztípus található, akkor a kapott csökkenő görbe több exponenciális tag összegeként értelmezhető. A cementkő minták esetén ezeket a transzverzális relaxációs időket (T_2) mértük, és a primer adatok inverz Laplace-transzformációjával T_2 eloszlásgörbékét kaptunk. Az 1. Ábra a tiszta cementkő minta eloszlásgörbéjét mutatja, amely készítésekor komplexképzőt és modellionokat nem alkalmaztunk. Ezt használtuk a víztípusok azonosítására és azok mennyiségi arányainak meghatározására [15]. A görbék maximumaiból látható, hogy négy különböző relaxációs tartományt tudtunk elkülöníteni, melyek négy víztípusnak felelnek meg: kis T_2 értéknél a kötöttebb vizet láthatjuk, míg a nagyobb T_2 relaxációs idő a mobilisabb víztípusokhoz tartozik. A maximumok területének aránya jól tükrözte az irodalmi térfogatarányokat, így ez alapján be tudtuk azonosítani az egyes térrészeket kitöltő víztípusokat: intra CSH réteg víz ($T_2 = 0,5-0,6$ ms), inter CSH gél víz ($T_2 = 1-5$ ms), kapilláris víz ($T_2 \sim 20$ ms) [9,13,14]. A cementre jellemző nagyméretű légpórusokat ezzel a módszerrel nem látjuk. A víztípusok ismeretében könnyebbé vált a további eredményeink értelmezése, valamint az összetételükben eltérő cementkövek összehasonlítása és a bekövetkező változások vizsgálata.



1. Ábra: A hidratált portlandcement szerkezetének sematikus ábrázolása (a) és a vizsgált tiszta portlandcement T_2 relaxációs idő eloszlása (b)

1.2. A hozzáadott komponensek hatása a cement alapú kötőanyagok relaxációs tulajdonságaira

Vizsgáltuk a kötőanyagokhoz hozzáadott komplexképzők, valamint a modellionok jelenlétének hatását a cement relaxációs tulajdonságaira, melyből következtettünk a szerkezetben végbemenő változásokra. A 2. Ábrán láthatók a tiszta cement esetén bemutatott víztípusok: intra CSH réteg víz ($T_2 = 0,1-1 \text{ ms}$, zöld), inter CSH gél víz ($T_2 = 2-10 \text{ ms}$, sárga), kapillaris víz ($T_2 \sim 20 \text{ ms}$, kék). A tiszta cement mintához képest a komplexképző tartalmú minták esetén a relaxációs domének pozíciója minimálisan változik, míg az egyes doménekhez rendelhető csúcsok szélesebb relaxációs idő tartományt fednek le. Az inter CSH gél pórús tartományban a tiszta cement esetén látott két relaxációs domén összeolvad. Ezek a változások valószínűleg a paramágneses tulajdonságú ionok relaxációt gyorsító hatásának, valamint a 20%-ban hozzáadott metakaolin szerkezetjavító, tömörítő hatásának tudható be. A komplexképzők koncentrációjának növelésével az egyes domének egyre inkább összeolvadnak, a kapillaris pórúsokhoz rendelhető csúcs relatív mennyisége lecsökken a másik kettőhöz képest. Összegezve azt mondhatjuk, hogy a hozzáadott komponensek nem okoznak jelentős változást, károsodást a kötőanyag pórusszerkezetében.

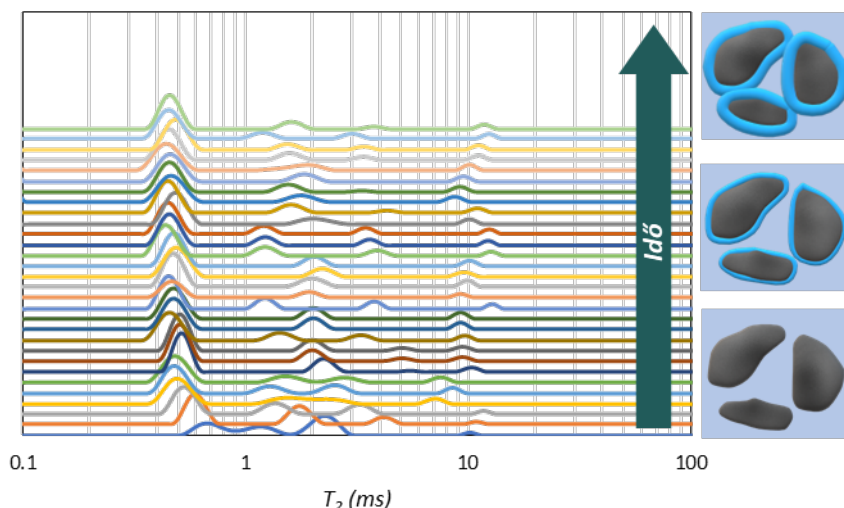


2. Ábra: Különböző komplexképző koncentráció mellett készült cement alapú kötőanyag T_2 relaxációs idő eloszlásai, az egyes pórusokhoz rendelhető víztípusok jelölésével.

2. A cement alapú kötőanyagok kioldhatósági tulajdonságai

2.1. A kioldódás során bekövetkező szerkezeti változások - a rehidratáció

A radionuklidok kioldhatósága egy hulladékmátrixból jelentősen függ az izotóp és a kötőanyag közötti kölcsönhatásokon túl a kötőanyag pórusos szerkezetétől is, hiszen az izotóp kioldódását, diffúzióját jelentősen befolyásolja a szerkezet komplexitása. A cement alapú kötőanyagok érdekesnek bizonyulnak ilyen szempontból, mert a megszilárdult cement széles mérettartományú, összetett pórusszerkezettel rendelkezik. Ráadásul ez a szerkezet minimálisan változhat, ha a kötőanyag vízzel érintkezik, mely folyamatot rehidratációnak nevezünk [15]. A mérések során észrevettük, hogy a T_2 relaxációs időeloszlások változást mutatnak attól függően, hogy a cementminta hány napja áll vízben, így ezt a folyamatot is vizsgáltuk egy 10 g/l komplexképző koncentráció mellett készült minta esetén 15 napon keresztül, 12 óránként (3. Ábra). Azt tapasztaltuk, hogy 2 nap alatt töltődnek fel a száradás hatására vizet veszített CSH réteg pórusok, melyhez tartozó T_2 relaxációs időérték ezt követően stabilizálódik. A CSH gél pórusokhoz rendelhető tartományban a jellemző T_2 domének pozíciójukat tekintve a folyamat során szórnak. A kapilláris pórusokhoz rendelhető T_2 értékek minimálisan nőnek. A domének szórását egyrészt magyarázhatja az áztatás hatására bekövetkező modellionok kioldódása, melyek relaxációt befolyásoló hatása a folyamat során eltérő lehet. Másrészt pedig a rehidratáció hatására feltöltődő és megduzzadó CSH gél változása, valamint a CSH gélt és a kapilláris pórusokat kitöltő vízdomének közötti csere okozhatja.



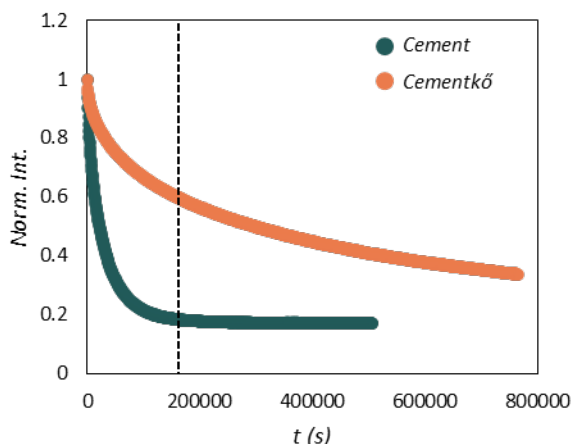
3. Ábra: T_2 relaxációs idő eloszlásának változása az áztatás idejének növelésével

2.2. Víz mozgása a kioldódás során – NMR diffúziometria

A víz kötőanyagban belüli mozgásának vizsgálatát számos tényező megnehezíti, melyeket az úgynevezett H_2O - D_2O csere diffúziós technika segítségével kiküszöbölhetünk, így meghatározhatóvá válik a víz diffúziós együtthatója akár egy 3 (m/m)% vasat tartalmazó mintában is. A mérés során egy „relaxációs szűrő” segítségével csak a cement mátrixban lévő, rövid relaxációs idejű H_2O protonjait detektáljuk [15,16]. A mért jel intenzitása időben folyamatosan csökken a cementkővet körülvevő nehézvízzel történő cserefolyamat következtében. A kapott exponenciális görbét az alábbi matematikai modellel illesztettük, ahol a henger palástja (C_{cyl}) és alaplapja (C_{ps}) menti diffúziós folyamatok több exponenciális szorzataként szerepelnek:

$$C^* = C_{ps}C_{cyl} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 p_n^2} \exp\left(-D_p p_n^2 \frac{t}{l^2}\right) \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 p_n^2} \exp\left(-D_p p_n^2 \frac{t}{r^2}\right) \quad (2)$$

C^* a könnyű víz koncentrációjának változása, α a könnyű víz- nehézvíz térfogataránya, p_n a hibafüggvény négyzetgyök értékei, D_p a víz diffúziós együtthatója, t a mérés időtartama, r a henger sugara, l a henger magassága. [15-17] A H_2O - D_2O csere diffúziós módszerrel egy tiszta portlandcement minta és egy 20% metakaolint tartalmazó minta esetén határoztuk meg a víz kötőanyagokon belüli diffúziós együtthatóját. A minták kiválasztását az indokolja, hogy a modell hulladékcsomagokban a cement mellé adagolt komponensek közül a metakaolinnak van a legjelentősebb szerkezetbefolyásoló hatása, illetve a cementben lévő vas mellé nem szerettünk volna további paramágneses „szennyezőt” bevinni. A 4. Ábrán láthatók a H_2O - D_2O cseréből származó jelintenzitás csökkenést mutató görbék a cement és a metakaolin tartalmú kompozit esetén. A két görbe összehasonlítása alapján jelentős eltérések figyelhetők meg: a jelintenzitás értéke az első két nap alatt (szaggatott vonallal jelölve) a tiszta cement esetén a kezdeti érték 17%-ára csökkent, majd a mérés során tovább nem változott. Ezzel szemben a metakaolinos mintánál két nap alatt csak közel 59%-os jelintenzitás csökkenést tapasztaltunk és a mérés végére sem csökkent a kiindulási érték 34%-a alá.



4. Ábra: A H_2O - D_2O csere diffúziós módszerrel mért jelintenzitás csökkenés tiszta Portland cement (zöld) és egy 20%-ban metakaolint tartalmazó kompozit esetén (narancs).

A fent említett modellel történő illesztés (illesztési hiba $<10\%$) során három különböző diffúziós folyamatot tudtunk elkülöníteni, melyek jóval lassabbak voltak, mint a szabad víz diffúziója ($D = 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$), tehát a rendszerünkben erősen gátolt a víz mozgása [15]. A leglassabb diffúziót mutató tagot ($D_{\text{cement}} = 3,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_{\text{cement}+20\%\text{metakaolin}} = 8,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) a CSH gél rétegben elhelyezkedő vízhez rendeltük, minthogy a duzzadt gél rétegben a víz diffúziója akadályozott. Ehhez képest a kapilláris pórusok méretükből adódóan szabadabb mozgást tesznek lehetővé a víz számára, így ezekhez a pórusokhoz rendeltük a második diffúziós együtthatót ($D_{\text{cement}} = 2,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ és $9,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_{\text{cement}+20\%\text{metakaolin}} = 2,3$ - $2,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$). [15] Látható, hogy a metakaolin hatására a víz diffúziós együtthatójára egy nagyságrenddel kisebb értéket kaptunk a nagyobb pórusok esetén a tiszta cementhez képest, mely a metakaolin szerkezetjavító hatásával magyarázható.

2.3. Cézium kioldódása cement alapú kötőanyagokból – a komplexképző ágens koncentrációjának hatása

A cézium-137 az egyik legveszélyesebb radionuklid a természetre és az emberi egészségre nézve, hosszú felezési ideje és magas radioaktivitása miatt. Azonban számos radioaktív hulladéktípusban megtalálható [4]. A hulladék kondicionálása során a kötőanyag egy fontos tulajdonsága a radionuklid-visszatartó képesség, melyet jelentősen befolyásolhat a szilárdítandó hulladék összetétele, komplexképző tartalma. A komplexképző ágens hatással lehetnek a komplexképzésre hajlamos radionuklidok kioldhatóságára [11]. A cézium csak kevésbé hajlamos a komplexképzésre, azonban vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy a komplexképző koncentrációja befolyásolja a cézium (esetünkben a radioaktív ^{137}Cs -t modellező ^{133}Cs -ét) kioldódását a cement kompozitokból.

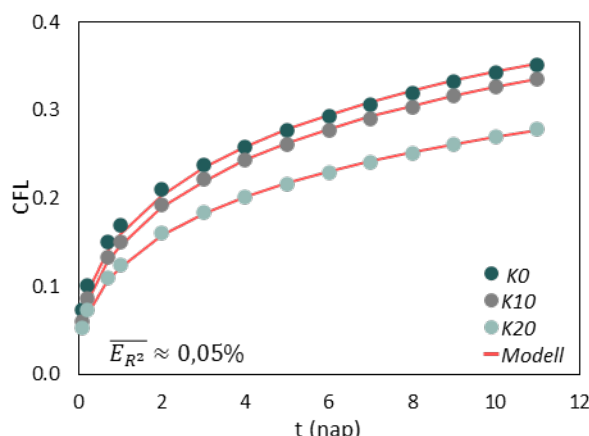
A ICP- MS analízis során meghatározott koncentrációk ($i a_n$) és a mintakészítés során bevitt cézium koncentráció ($i a_0$) hányadából meghatároztuk az inkrementális kioldódási arányt (IFL), a következő képlet szerint [19]:

$$IFL = \frac{i a_n}{i a_0} \quad (3)$$

Az egyes kioldási időintervallumokra (j) számított IFL értékek összegzéséből pedig a kumulatív kioldódás arányokat (CFL) határoztuk meg:

$$CFL_j = \frac{\sum_{n=1}^j ia_n}{ia_0} = \sum_{n=1}^j IFL_j \quad (4)$$

Az 5. Ábrán különböző komplexképző koncentráció esetén láthatók a számított kumulatív kioldódás arányok az áztatási/ kioldási idők függvényében. A telítésszerű görbék lefutásai alapján azt láthatjuk, hogy a komplexképző tartalom növelésével arányosan csökken a kioldott cézium aránya. Míg 0 g/l komplexképző tartalom esetén a 35,2%-a oldódott ki a bevitt cézium mennyiségének, addig 10 g/l esetén 33,6%, míg 20 g/l esetén csak a 27,8%-a, vagyis a komplexképző tartalom valamelyest hatással volt a kötőanyag szorpciós tulajdonságára.



5. Ábra: A ^{133}Cs kioldódási profilja (jelölők) különböző komplexképző tartalmú cement mátrixok esetén és két diffúziós taggal modellezett kioldódás görbék (piros vonal).

Az ASTM C 1308-08 szabvány szerint a cézium effektív diffúziós együttható értéke meghatározható a különböző komplexképző tartalmú minták esetén, a kumulatív kioldódási arányok (CFL) időfüggéséből:

$$CFL = \frac{\sum a_n}{A_0} = 2 \frac{S}{V} \left[\frac{D_e t}{\pi} \right]^{1/2} \quad (5)$$

ahol S a próbatest felszíne [cm^2], V a próbatest térfogata [cm^3], D_e az effektív diffúziós együttható [cm^2/nap], t pedig a kumulatív kioldódás arány meghatározásnak időpontja [nap] [19]. Ez a modell azonban csak $CFL < 0,2$ -nél esetén alkalmazható: ekkor a próbatest félgig végtelen közegnek tekinthető a diffúziós folyamat szempontjából. Esetünkben azonban a kisméretű cementmintákból ($r = 0,3$ cm, $h = 2$ cm) ennél nagyobb mértékű cézium kioldódást tapasztaltunk. Amennyiben a $CFL > 0,2$, akkor a próbatest véges közegnek számít és figyelembe kell venni a szilárd anyag kimosódás miatti kimerülését [19]. Ez esetben a kumulatív kioldódási arányt (CFL) kettős sorozatú kifejezésként számítjuk ki:

$$CFL = \frac{\sum a_n}{A_0} = 1 - \frac{32}{\pi^2} S_p(t) S_c(t) \quad (6)$$

ahol S_p és S_c tagok a henger alapján és palástján keresztül történő diffúziót írják le. Ezeket a tagokat Pescatore zárt formában definiálta egy maximális abszolút hibafüggvény (E) bevezetése mellett:

$$S_p(t) = S_{p,N}(t) + E_{p,N}(t) \quad (7)$$

ahol $S_{p,N}$ tovább definiálható egy N tagszámú diffúziós folyamat minden n -edik tagjára, ahol az adott ionhoz eltérő effektív diffúziós együttható rendelhető (D_e), a henger magasságának (H) ismeretében [19,20].

$$S_{p,N}(t) = \sum_{n=1}^{N-1} \frac{\exp(-(2n-1)^2 \gamma^2(t))}{(2n-1)^2} + \frac{N}{(2N-1)^2} \exp[-(2N-1)^2 \gamma^2(t)] - \left(\frac{\pi^{1/2}}{2}\right) \gamma(t) \operatorname{erfc}[(2N-1)\gamma(t)] \quad (8)$$

$$\gamma(t) = \frac{\pi(D_e t)^{1/2}}{H} \quad (9)$$

Az alaplapokon (S_p) keresztül történő diffúziós folyamatokhoz tartozó maximális abszolút hiba ($E_{p,N}$) a következőképp számítható:

$$0 < E_{p,N}(t) < \frac{1}{6(2N-1)} \left[\gamma^2(t) + \frac{2}{(2N-1)^2} \right] \exp[-(2N-1)^2 \gamma^2(t)] \quad (10)$$

A henger palástján (S_c) keresztül történő diffúzió is az előzőhöz hasonlóan két tagra bontható:

$$S_c(t) = S_{c,M}(t) + E_{c,M}(t) \quad (11)$$

ahol $S_{c,M}$ kiszámítható egy M tagszámú diffúziós folyamat ($M \gg 1$) minden m -edik tagjára a henger sugarának (R) és az adott taghoz rendelhető effektív diffúziós együttható ismeretében a következőképp:

$$S_{c,M}(t) = \sum_{m=1}^{M-1} \frac{\exp(-\beta_m^2 \theta^2(t))}{\beta_m^2} + \left[\frac{1}{\beta_M f_M} + \frac{1}{2\beta_M^2} \right] \exp[-\beta_M^2 \theta^2(t)] - \frac{\pi^{1/2} \theta(t)}{f_M} \operatorname{erfc}[\beta_M \theta(t)] \quad (12)$$

$$f_M = \pi - \frac{1}{8\pi M^2} \quad (13)$$

$$\theta(t) = \frac{(D_e t)^{1/2}}{R} \quad (14)$$

ahol β_m a nulladrendű hengeres Bessel-függvény m -edik nullapontját jelenti [19,20]. A paláston (S_c) keresztül történő diffúziós folyamatokhoz tartozó maximális abszolút hiba ($E_{c,M}$):

$$E_{c,M}(t) < \frac{f_M}{6\beta_M} \left[\theta^2(t) + \frac{1}{\beta_M^2} \right] \exp[-\beta_M^2 \theta^2(t)] \quad (15)$$

A primer adatsort ezzel a komplex modellel illesztettük a legkisebb négyzetek módszerével, mely során 1-3 diffúziós folyamatot feltételeztünk. A meghatározott diffúziós együttható értékeket a modellbe helyettesítve vizsgáltuk az optimalizált modellegörbe CFL-értéke és a mért érték közötti eltérést, melyből meghatároztuk az illesztés relatív hibáját:

$$E_{R^2} = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^N (CFL_{i,model} - CFL_{i,mért})^2}{CFL_{N,mért}} \quad (16)$$

ahol N a mérési pontok száma. Amennyiben az így meghatározott hibaérték $E_{R^2} \leq 0,5\%$, akkor a modell precízen reprezentálja az adatsort [19]. Az illesztések során a két- és háromtagú diffúziós folyamatot leíró modellel sikerült ezt az illesztési hibát elérnünk, melyek közül a háromtagú modell esetén meghatározott értékekből kettő azonos nagyságrendű érték volt. Jelenlegi eredményeink alapján azt mondhatjuk, hogy a cézium cementből való kioldódását legalább két eltérő nagyságrendű effektív diffúziós együtthatóval jellemezhetjük. A komplexképző tartalom növelésével az effektív diffúziós együtthatók (D_1 - D_3) értékének csökkenését figyeltük meg, melyek az 1. Táblázatban láthatók összegezve. A céziumra

meghatározott effektív diffúziós együtthatók legnagyobb értékű tagjai jó egyezést mutatnak az irodalomban is fellelhető értékekkel (6.0×10^{-13} - 1.0×10^{-14} m²/s) [21,22].

1. Táblázat: A cementhez hozzáadott komplexképző ágensek mennyiségének hatása a ¹³³Cs cementből való kioldódását jellemző effektív diffúziós együtthatóira.

Kód	Komplexképző tartalom (g/l)	D_1 (m ² /s)	D_2 (m ² /s)	D_3 (m ² /s)	E_{R^2}
K0	0	1.37×10^{-13}	5.98×10^{-15}	3.21×10^{-15}	0.10
K10	10	1.30×10^{-13}	5.29×10^{-15}	2.82×10^{-15}	0.03
K20	20	1.16×10^{-13}	1.74×10^{-15}	5.41×10^{-16}	0.03

3. Komplexképző ágensek koncentrációjának hatása a cézium cement mátrixból való kioldhatóságára – összegzés

Munkánk során a kisterű NMR relaxometriás technika és az ICP-MS elemanalitikai módszer együttes alkalmazásával követtük a ¹³³Cs modellion kioldhatóságát különböző komplexképző tartalmú cementalapú kötőanyagból. A komplexképző tartalom hatását nem csak a modellion kioldásának, hanem a cement szerkezetének szempontjából is vizsgáltuk. A kötőanyagok T_2 relaxációs idő eloszlásai alapján nem láttunk szignifikáns különbséget a komplexképzők koncentrációjának növelésével. A cement szerkezetét jellemző intra CSH réteg pórusok dominanciája nőtt, míg a kapilláris pórusoké csökkent kissé a komplexképző tartalom növelésével, mely nagy valószínűséggel a keletkező csapadékok jelenlétével magyarázható. A H₂O – D₂O cserediffúziós technika segítségével két diffúziós folyamatot tudtunk elkülöníteni a komplexképzőt nem tartalmazó minta esetén, melyben az adalékanyagként hozzáadott mesterséges szilikát (metakaolin) lassította a víz kötőanyagon belüli mozgását a tiszta cementhez képest ($D_1 = 8,2 \times 10^{-12}$ m²/s; $D_2 = 2,3-2,4 \times 10^{-11}$ m²/s). A kötőanyagokon két módszerrel végeztünk kioldhatósági kísérletet: NMR relaxometriásan a szerkezetben bekövetkező változást, a CSH gél duzzadását követtük, míg a kioldódási kísérlettel és a kioldott fázisok ICP- MS analízisével a ¹³³Cs kioldott mennyiségét határoztuk meg. A cézium nem hajlamos komplexképzésre, és kioldódását nem kellene befolyásolnia a komplexképzők koncentrációjának, azonban azt tapasztaltuk, hogy a komplexképző koncentrációjának növelésével csökkent a kioldódott cézium mennyisége (35,2%-ról 27,8%-ra 20 g/l komplexképző esetén). Ezentúl a kumulatív kioldódás arányok időbeli változásának modellezése során meghatározott effektív diffúziós együtthatók értéke is csökkent a komplexképző-koncentráció növelésének hatására. A vízre kapott diffúziós együtthatókhoz képest a cézium esetén lassabb diffúziós folyamatokat találtunk, mely a komplexképzők és modellionok jelenlétében levált kémiai csapadékok mozgást gátló hatásához, illetve a cézium mozgását lassító szorpciós folyamatokhoz is köthető. Ezen megfigyelések, miszerint a komplexképző koncentrációja kismértékben változtatja a kötőanyag szerkezetét, valamint csökkenti a Cs kioldhatóságát és diffúziós sebességét, a cézium szorpciójáért felelős CSH gél összetételének és/vagy szerkezetének változásával magyarázhatók. A bevezető részben leírtak szerint a cézium megkötését jelentősen befolyásolhatja a CSH gélen belül a Ca/Si arány, melynek csökkenésével nő a cézium szorpciója [4,7]. Amennyiben a Ca/Si arány alacsony, úgy

a pórusvízben is alacsony lesz a Ca^{2+} koncentrációja, mely a CSH gélben található rétegek felületi töltését befolyásolja. Alacsony Ca^{2+} koncentráció esetén a magas pH hatására deprotonálódik a CSH rétegek felülete, mely így több kedvező szorpciós helyet biztosít a cézium számára [4]. Másrészt a kalcium koncentrációjának csökkenése megváltoztathatja a CSH gél összetételét oly módon, hogy a metakaolin alumíniumtartalma is jelentősebb szerepet játszik a CSH gélhez hasonló kalcium-alumínium-szilikát-hidrát (CASH) képzésében [4]. Ez utóbbi is kedvező szorpciós helyet biztosít a cézium számára. De miért is csökkenne a kalcium koncentrációja a komplexképzők koncentrációjának növelésével? Azért, mert a kalcium képes a komplexképző ágensekkel komplexet és csapadékot képezni, mely így megváltoztatja a CSH gél képződéséhez elérhető oldott kalciumtartalmat. Az oxálsav a kalciummal kalcium-oxalát-hidrát csapadékot képezhet [2,11]. A hozzáférhető kalcium koncentrációjában történő változás így molekuláris szinten befolyásolhatja a CSH gél szerkezetét, mely bár NMR relaxometriásan kevésbé látható szerkezeti változáshoz vezethet, de így is lassíthatja a cézium rendszeren belüli diffúzióját. Összegezve tehát a komplexképzők koncentrációja közvetett módon a kötőanyag szerkezetének molekuláris szintű megváltoztatása által képes befolyásolni a cézium kioldhatóságát.

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során több kisterű NMR technika, gyorsított kioldódás vizsgálat és ICP-MS analízis komplex alkalmazásával sikerült jellemeznünk a komplexképző ágensek koncentrációjának hatását a vizsgált kötőanyagok szerkezetére és a ^{133}Cs kioldódására. A minták relaxometriás összehasonlításával látható volt a komplexképzők minimális hatása a kötőanyag pórusszerkezetére, mely a kioldódás során bekövetkező rehidratációs folyamatok hatására kismértékben duzzadhat. A komplexképzők koncentrációjának növelése főként a cézium kioldódását lassította, mivel a komplexképző ágensek csapadékképzés során csökkenthették a cement pórusvízének kalcium tartalmát, ezzel befolyásolva a cézium szorpcióban domináns CSH gél molekuláris szintű szerkezetét. Eredményeink fontos bemenő adatokat szolgáltathatnak a radioaktív hulladéktárolók biztonságnövelő intézkedéseikhez szorosan kapcsolódó terjedési modellszámításokhoz, továbbá a szilárdításra használt kötőanyagok fejlesztésével kapcsolatos kutatásokhoz.

IRODALOM

- [1] Zagyvai P és munkatársai, A nukleáris üzemanyagciklus radioaktív hulladékai, Egyetemi jegyzet, 2013, Letöltve: https://www.energia.mta.hu/~osan/SH_7_2_11/Nuklearis_uzemanyagciklus_radioaktiv_hulladekai_MTA_EK.pdf
- [2] F.P. Glasser, Cements in Radioactive Waste Disposal, International Atomic Energy Agency (IAEA), (2013) 30.
- [3] J. Kořátková, J. Zatloukal, P. Reiterman, K. Kolář, Concrete and cement composites used for radioactive waste deposition, Journal of Environmental Radioactivity (2017) 178-179 147.
- [4] M. Ochs, D. Mallants, L. Wang, in: M. Ochs, D. Mallants, L. Wang (Eds.), Radionuclide and Metal Sorption on Cement and Concrete, Springer International Publishing, Cham, (2016) 5-76.

- [5] M.L.D. Gougar, B.E. Scheetz, D.M. Roy, Ettringite and CSH Portland cement phases for waste ion immobilization: A review, *Waste Management* 16 (1996) 295
- [6] B. Batchelor, Overview of waste stabilization with cement, *Waste Management*, V. 26, (2006) 689-698.
- [7] J. Ambroise, S. Maximilien, J. Pera, Properties of Metakaolin blended cements, *Advanced Cement Based Materials*, Vol. 1, Iss. 4, (1994) 161-168.
- [8] P.-C. Aïtcin, R.J. Flatt (Eds.), *Science and Technology of Concrete Admixtures*, Woodhead Publishing (2016)
- [9] R.F. Feldman, P.J. Sereda, A new model for hydrated portland cement and its practical implications, *Engineering Journal*. 53 (1970) 53.
- [10] O. M. Jensen, P. F. Hansen, Water-entrained cement-based materials: I. Principles and theoretical background, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, Iss. 4, (2001) 647-654,
- [11] S. Smillie and F. P. Glasser, Reaction of EDTA, oxalic acid and citric acid with Portland cement, *Advances in Cement Research* (1999) 11:2, 97-101
- [12] R. Kimmich, *NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (1997), 116-124.
- [13] S. G. Allen, P. C. L. Stephenson, J. H. Strange; Morphology of porous media studied by nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics* (1997) 106 (18): 7802–7809.
- [14] A. Bede, A. Scurtu, I. Ardelean, NMR relaxation of molecules confined inside the cement paste pores under partially saturated conditions, *Cement and Concrete Research* 89 (2016) 56.
- [15] V. Papp, R. Janovics, T. P. Kertész, Z. Nemes, T. Fodor, I. Bányai, M. Kéri, State and role of water confined in cement and composites modified with metakaolin and additives, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 388, (2023) 122716.
- [16] M. Fleury, G. Berthe, T. Chevalier, Diffusion of water in industrial cement and concrete, *Magn Reson Imaging* 56 (2019) 32.
- [17] M. Fleury, T. Chevalier, G. Berthe, W. Dridi, M. Adadji, Water diffusion measurements in cement paste, mortar and concrete using a fast NMR based technique, *Construction and Building Materials* 259 (2020) 119843.
- [18] C. J., *Mathematics of diffusion*. 2nd edn. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [19] Standard Test Method for Accelerated Leach Test for Diffusive Releases from Solidified Waste and a Computer Program to Model Diffusive, Fractional Leaching from Cylindrical Waste Forms, ASTM C1308-08 Standard (2017)
- [20] C. Pescatore, Improved expressions for modeling diffusive, fractional cumulative leaching from finite-size waste forms, *Waste Management*, Vol. 10, Iss. 2, (1990) 155-159.
- [21] M. García-Gutiérrez, T. Missana, M. Mingarro, J. Morejón, J.L. Cormenzana, Cesium diffusion in mortars from different cements used in radioactive waste repositories, *Applied Geochemistry*, Vol. 98, (2018) 10-16.
- [22] I. Sato, K. Maeda, M. Suto, M. Osaka, T. Usuki & S.Koyama, Penetration behavior of water solution containing radioactive species into dried concrete/mortar and epoxy resin materials, *Journal of Nuclear Science and Technology*, (2015) 52:4, 580-587.

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Készült a SOMOS Alapítvány támogatásával. A RH/322-2/2022 (Papp V.) és RH/527-14/2021 (Papp I.) számú projektek a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2021 és KDP-2020 pályázati program finanszírozásában valósult meg. A kutatás az RHK szerződésének keretében valósult meg.