

TDK dolgozat

Radioaktív hulladékok kondicionálására alkalmas kötőanyagok és kompozitjaik NMR relaxometriás vizsgálata

Kertész Tamás Péter

Kémia Bsc

III.évfolyam



Témavezetők:

Dr. Kéri Mónika (egyetemi adjunktus)

Papp Vanda (PhD hallgató)

Debreceni Egyetem, TTK Fizikai Kémia Tanszék

2022

Tartalom

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi előzmények.....	2
2.1. Radioaktív hulladékok kezelése.....	2
2.2. A radioaktív hulladékok kondicionálása során alkalmazott kötőanyagok.....	4
a) Cement.....	4
b) Metakaolin.....	6
2.3. Mágneses magrezonancia (NMR): NMR relaxometria.....	9
3. Kísérletleírás.....	10
3.1. Kísérleti körülmények.....	10
a) Minták elkészítése.....	10
Felhasznált anyagok.....	10
A legjobb geopolimer recept kiválasztása.....	10
A víz–szilárd anyag (V/S) tényező vizsgálata metakaolin esetén.....	11
A metakaolin/cement arány vizsgálata cement kompozitok esetén.....	12
Kötőanyagok érési folyamatának vizsgálata.....	12
b) Mérési paraméterek.....	13
4. Eredmények.....	14
4.1. A metakaolin, mint kötőanyag.....	14
4.1.1. Geopolimer készítéséhez irodalomban talált receptúrák összehasonlítása.....	14
4.1.2. A legjobb recept módosítása víz-szilárd anyag tényező változtatásával.....	15
4.1.3. A készített mintákból a legjobbnak vélt kötőanyag próbatest érésének relaxometriás követése.....	18
4.2. A metakaolin, mint adalékanyag: metakaolin – cement kompozitok.....	20
4.2.1. Optimális metakaolin/cement arány meghatározása.....	20
4.2.2. A legjobb összetételű metakaolin – cement kompozit érésének vizsgálata relaxometrián.....	22
5. Összefoglalás.....	25
Köszönetnyilvánítás.....	26
Források.....	27

1. Bevezetés

Jelenlegi energiaellátásunk nagy hányadát leszünk kötelesek lecserélni a klímaváltozás már most észlelhető hatásainak enyhítése érdekében az elkövetkező 10-20 éven belül valamilyen fenntarthatóbb, kisebb ökológia lábnyommal rendelkező alternatívára. Az EU-ban 2022-től ilyen zöld energiaforrásként van számon tartva az atomenergia is, mely minimális üvegházhatású gáz kibocsátás mellett képes nagy mennyiségű energia termelésére.

Az atomerőművekben az atommagban lévő erős kölcsönhatás energiáját használják fel elektromos áram termelésére, ahol radioaktív hulladékok keletkezhetnek, melyek sugárzásuk által hatással lehetnek a környezetükben lévő egyéb anyagokra.

A radioaktív hulladékok potenciálisan veszélyes radionuklidokat tartalmazhatnak, melyeket meg kell kötni, el kell zárni az anyagkörforgásoktól. Erre a célra bevált módszer kis és közepes aktivitású hulladékok esetén a cementezés, mely során a hulladékot fém hordókba helyezve cementbe öntik, ezzel gátolva az ionok mozgását, kioldódását.¹ A cement alkalmazásának azonban vannak árnyoldalai. Egyrészt előállításuk nagy mennyiségű széndioxid kibocsátással jár²⁻⁴, mely így csökkentheti az energiatermelés zöld mivoltát, másrészt pedig bizonyos hulladékok, mint a savas vagy szerves karakterű anyagok, ioncserélő gyanták szilárdítására nehezen alkalmazható.

Ez utóbbi problémák megoldására, valamint a cementezett hulladékok kioldhatósági tulajdonságainak javítására napjainkban többféle adalékanyagot alkalmaznak, mint a mesterséges szilikátok, geopolimerek, például a metakaolin. Ezen hulladéktípusok kondicionálása esetén akár fel is válthatják a cementet.⁵

Munkám célja az, hogy megtaláljam a legkedvezőbb metakaolin alapú geopolimer kötőanyagokat, valamint metakaolin adalékanyagot tartalmazó cement kompozitokat, melyek nemcsak kedvező pórusos struktúrával rendelkeznek és képesek visszatartani a radioaktív nuklidokat, de egyben nagy mechanikai stabilitást is mutatnak. A radioaktív hulladék mind ideiglenes, mind pedig végleges elhelyezése szempontjából célszerű, ha a szilárd mátrix porozitása és a szerkezetben kötött víz mobilitása minél kisebb. Ennek eléréséhez munkám során optimalizáltam a kondicionálás során alkalmazott víz-szilárd anyag tényezőt és cement

– metakaolin arányt úgy, hogy a különböző módon készített kötőanyag mintákban a víz mobilitását NMR relaxometriásan vizsgáltam. Egyes minták érési folyamatait NMR relaxometriásan követtem, a szerkezet kialakulásának és a hozzáadott komponensek szerkezetbefolyásoló hatásának könnyebb megértése céljából. Ily módon a szerkezetbe beépülő kötöttebb, valamint a kialakuló pórusokat feltöltő mobilisabb vízdomének protonjainak T_2 transzverzális relaxációját vizsgáljuk. A mért proton jel intenzitás a relaxáció hatására exponenciálisan csökken, melynek multi-exponenciális illesztéséből meghatározhatók a jellemző T_2 relaxációs időállandók. Ez az állandó a kötöttebb vízmolekulák esetén rövidebb, míg a pórusokban elhelyezkedő mobilisabb vízdomének esetén hosszabb. Ezáltal információt kapunk a különböző mobilitású vízdoménekről, azok mennyiségi arányairól, valamint a hidratált szilárd mátrix szerkezetéről.^{5,6}A kötőanyagok fejlesztésének és alkalmazhatóságának szempontjából kiemelten fontos az anyag pórusos szerkezetének ismerete, valamint a szerkezet kiindulási paraméterekre való érzékenységeinek feltérképezése.

2. Irodalmi előzmények

2.1. Radioaktív hulladékok kezelése

Radioaktív hulladékok folyamatosan keletkeznek körülöttünk a legkülönbözőbb területekről, többek között atomenergia előállítás, egészségügyi vizsgálatok, tudományos kutatások, ipari tevékenységek vagy mezőgazdasági munkálatok során. Ezeket a hulladékokat számos tulajdonságuk alapján csoportosíthatjuk, mint izotóptartalmuk, koncentrációjuk vagy aktivitásuk.

Ezek közül két paraméter mérvadó a kezelés szempontjából, a radionuklidok felezési ideje és azok aktivitása. Az előbbi alapján a hulladékok két csoportba sorolhatók: a rövid felezési idejű vagy a hosszú felezési idejű hulladékok közé, mely a ^{137}Cs izotóp felezési idejéhez (30,17 év) viszonyítva adja meg azok élettartamát. Az International Atomic Energy Agency (röviden IAEA) által megfogalmazott nemzetközileg elismert egyezmény alapján 6 kategóriába sorolhatók a radioaktív hulladékok, többek között aktivitásuk alapján.⁷ Ezek a következők: Mentességet élvező hulladékok (Exempt waste – EW); Nagyon rövid felezési

idejű hulladékok (Very Short Lived Waste – VSLW); Nagyon alacsony aktivitású hulladékok (Very Low Level Waste – VLLW); Kis aktivitású hulladékok (Low Level Waste – LLW); Közepes aktivitású hulladékok (Intermediate Level Waste – ILW); Nagy aktivitású hulladékok (High Level Waste – HLW).

A keletkező hulladékok veszélyességi szintjüktől függően eltérő módon kezelendők, illetve különböző kondicionálási folyamatokon esnek keresztül végleges elhelyezésük előtt. A kis és közepes aktivitású hulladékoknál (LLW, ILW) ez a hulladék cementbe öntését jelenti, mely a radioaktív nuklidokat mind fizikailag, mind pedig kémiaiilag megköti. A megkötés szempontjából a cement úgynevezett CSH (kalcium-szilikát-hidrát) gél fázisa kiemelkedően fontos, viszonylag nagy fajlagos felületének ($50\text{--}200\text{ m}^2/\text{g}$) köszönhetően. A megkötés különböző mechanizmusoknak és azok kombinációjának tudható be, mint a szorpció a CSH gél felületén, anion- és kation-megkötődés, kicserélődés a cement kristályos komponenseiben, új fázisok, oxi-/hidroxi- csapadékok kialakulása.⁸

Vannak azonban olyan hulladékok, melyek szilárdítása nem lehetséges, vagy csak nagyon körülményes módon kivitelezhető. Ilyenek többek között a szerves, vagy nagy bórsav tartalmú hulladékok, ioncserélő gyanták, illetve a céziumban gazdag hulladékok. Előbbiek gátló hatással vannak a cement szerkezetének kialakulására, lassítják a cement kötését, míg a cézium tartalmú hulladék esetén a cement nem megfelelően tudja megkötni azt. Ezekben az esetekben alkalmazhatók olyan alternatív kötőanyagok, mint a geopolimerek, melyek az alkáli aktivált anyagok csoportjába tartoznak. Összetételüket magas SiO_2 és Al_2O_3 mellett alacsony CaO tartalom jellemzi és a szilárdulást követően a cementhez hasonló 3D amorf szerkezettel bírnak. Ilyen geopolimer kiindulási anyag lehet a metakaolin, kőszénpernye vagy akár más ipari hulladék is.¹

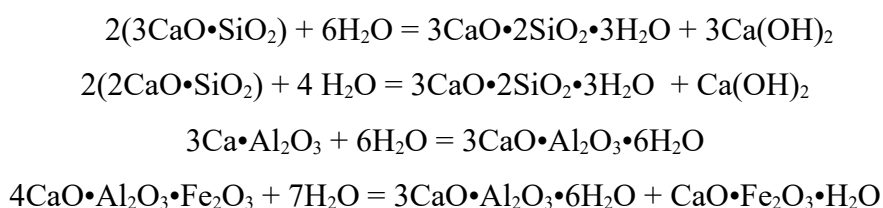
A kötőanyagok szerkezete és anyagösszetétele nagyban meghatározza az alkalmazhatóságukat, így ezek ismerete nagyon fontos a hosszú távú biztonságos hulladéktárolás szempontjából.

2.2. A radioaktív hulladékok kondicionálása során alkalmazott kötőanyagok

a) Cement

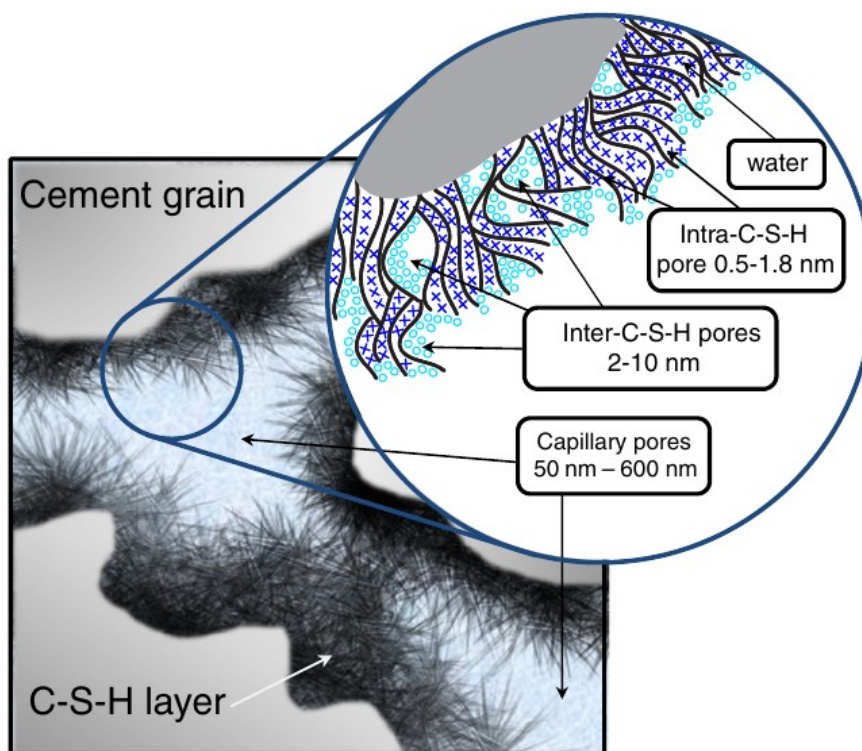
A cement egy az építőiparban már évtizedek óta használt hidraulikus kötőanyag, mely egy szervesetlen kristályos anyagokból álló keverék. A radioaktív hulladéktárolásban alkalmazott cementet Ordinary Portland Cement (OPC) -nek vagy szürke cementnek hívják, melyben nagyobb mennyiségben találhatók vas tartalmú szennyezők, mint fehér társában. A szürke cement előállítása 3 fő lépésből áll, melyek során a kiindulási mészkőből, agyagból és vasércből Portland Cementet kapunk. Első lépésben az alapanyagokat megfelelő arányban összeaprítva előkészítik azt a gyártáshoz, majd a második lépésben 1450 °C-on zsugorítják, kompaktálják ezt a klinker gyártásához. A klinkert, azaz a kompaktált adszorbenst, ezután különböző adalékokkal, őrlést segítő anyagokkal keverik össze, mint például mészkő vagy salak és meghatározott mennyiségű gipsz, majd egy újbóli aprítást követően kapjuk a végterméket, a Portland cementet.⁹

Az így keletkezett cementporból vízzel történő hidratáció során alakul ki a végleges szilárd szerkezet, mely alkalmassá teszi a cementet radioaktív hulladék megkötésére. A cement hidratációja egy ma már jól ismert folyamat, melyet az alábbi reakcióegyenletekkel tudunk leírni:



Az itt történő reakció sor azt szemlélteti, mikor a klinker szemcsék a vízmolekulák koordinációja után kémiaiilag oldódnak, melynek következtében új komponensek képződnek a rendszerben. Mindeközben hő szabadul fel és a képződő komponensek beoldódnak az oldat fázisba. Itt a keletkező szerkezet kisterű (Low-Field, LF) NMR, SEM vagy egyéb szerkezetvizsgáló módszerek segítségével jól vizsgálható, így irodalom alapján tudjuk, hogy a cement hidratációja során kristályos portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) és amorf szerkezetű kalcium-szilikát-hidrát (CSH) gél keletkezik fő hidratációs termékként, és kisebb mennyiségben

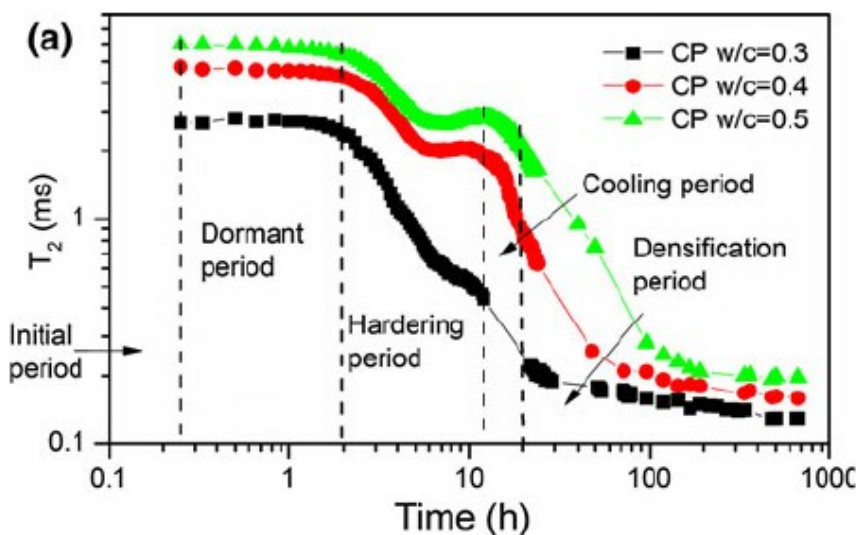
különböző alumínium tartalmú fázisok, mint például az ettringit.¹⁰⁻¹² A hidratáció során hozzáférhető víz mennyiségétől függően pedig különböző mennyiségben hidratálatlan cementszemcsék maradhatnak a szerkezetben. A hidratációban részt nem vevő víz elpárologtatása után pedig egy pórusos szerkezet marad vissza. A Feldman-Sereda modell szerint a cement megszilárdulása során a CSH gél részben az intra CSH réteg pórusok ($d = 0,5-1,8$ nm) és az inter CSH gél pórusok ($d = 2-10$ nm) alakulnak ki. Ezen kívül találunk a szerkezetben nagyobb kapillaris pórusokat ($d = 20/50$ nm- $1\text{ }\mu\text{m}$) és légpórusokat is ($\mu\text{m} - \text{mm}$)¹³. (1. Ábra)



1. Ábra: A cement szerkezetének sematikus ábrája¹³

A kialakult pórusos struktúrában a víz mobilitását jelentős mértékben meghatározza az, hogy az melyik pórusban helyezkedik el. Ez lehetőséget nyújt arra, hogy NMR relaxometriás mérésekkel elkülönülve detektálhassuk a víztípusokat a vízmolekulák eltérő transzverzális (T_2) relaxációs időállandója alapján. Az NMR relaxometriás módszer nem csak a szerkezetben lévő eltérő mobilitású víztípusok elkülönítésére és azonosítására, hanem az ezekben

bekövetkező időbeli változások vizsgálatára is alkalmas módszer. Ioan Ardelean és munkatársai¹⁴ cement minták esetén követték a hidratáció folyamatát, mely során a vízzel való összekeverést követően ~20 óráig találtak szignifikáns változást a mért T_2 transzverzális relaxációs időállandókban. Ezt az időintervallumot a relaxációs időkben látott változások alapján 5 részre osztották. (2. Ábra) Az I. kezdeti szakaszban (<15 perc) az alumínium tartalmú fázisok vízzel való reakciója során kialakul az ettringit fázis, majd a II. nyugalmi szakaszban (15 perc – 2 óra) megindul a szilárd klinker fázis oldódása, mely az oldat telítését követően a CSH gél rész kialakulását eredményezi a III. keményedési szakaszban (2-12 óra).



2. Ábra: Cementpaszták hidratációs görbéi¹⁴

A CSH gél képződésének sebessége a hűlési szakaszban (12-20 óra) csökken, majd ezt követően a CSH gél sűrűségének növekedése következik be a sűrűsödési szakaszban. A sűrűsödési szakasz végpontja vitatott kérdés kutatók körében, valószínűleg ez a cement degradációjának kezdetéig is tarthat. Ezen szakaszok a mért relaxációs idők alapján jól elkülöníthetők, így a módszer jól alkalmazható cementalapú anyagok érési folyamatainak vizsgálatára is.

b) Metakaolin

A metakaolin egy újkeletű építőipari alapanyag, melyet a kaolin agyagásványból állítanak elő. Maga a kaolin egy a porcelán gyártásban már ősidők óta alkalmazott kaolinit

ásványcsoportba tartozó, lágy, porózus agyag, melyből kerámiákat és egyéb tűzálló edényeket készítettek régen. Fő alkotó vegyülete a kaolinit, mely hő hatására metakaolinná alakul, így puccolános (cementhez hasonló kötőképeségű) tulajdonságra szert téve.^{3,15,16}

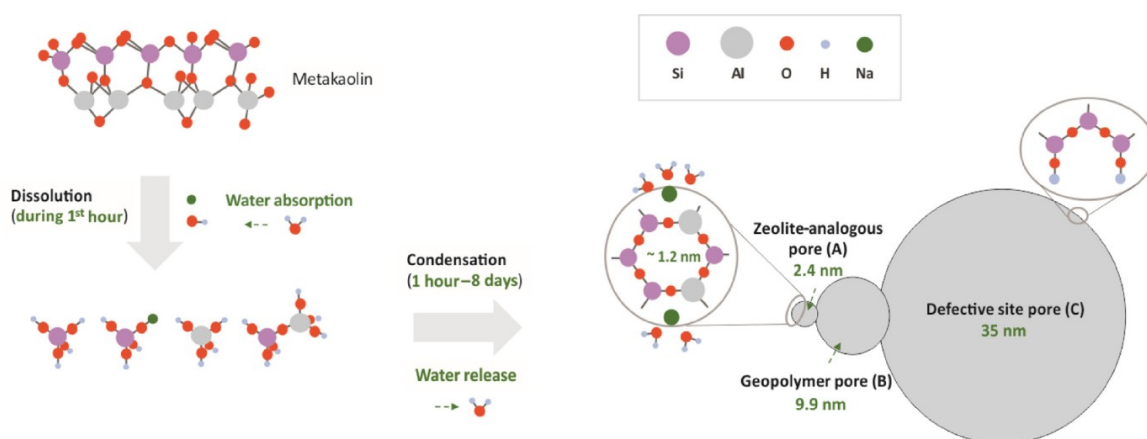
A kaolin metakaolinná történő átalakítása bányászati eljárások során keletkező iszap tisztításával, felesleges szennyezők eltávolításával kezdődik, melyet kalcinálnak, azaz termikusan kezelik. Ez azt jelenti, hogy a természetes agyagásványt először 100-200 °C között dehidratálják, ezzel eltávolítva az általa adszorbeált vizet, majd magas (1000 °C) körüli hőmérsékleten kiégetik, kalcinálják, mely eltávolítja a rétegek közötti -OH csoportokat is. Ezek eltávolítása a szerkezet összeomlásához vezet, melynek révén kialakul az amorf metakaolin fázis.^{3,4,16,17} A metakaolin olyan kötőanyag alapanyag, mely magas SiO_2 és Al_2O_3 , mellett alacsony CaO tartalommal rendelkezik és alkáli aktiválás hatására a cementhez hasonló 3D pórusos struktúrát alakít ki. Ezt a folyamatot az irodalomban geopolimerizációnak nevezik, ahol is egy szervesetlen polimer struktúra alakul ki az alumínium-szilikátok és alkálifém-hidroxidok vagy oldható szilikátok közötti reakció során.

A geopolimerekről és érési folyamataikról jóval kevesebb információt találhatunk szakirodalomban, hiszen ez egy újszerű téma. Irodalom alapján több elmélet is létezik arról, hogy a geopolimerizáció során hogyan is alakul ki a kiindulási anyagokból egy amorf 3D szerkezetű pórusos anyag. Ezt a folyamatot számos módszerrel vizsgálták többek között NMR relaxometrián.^{2,5,18-20} Telkki és munkatársai²⁰ átfogó kutatásuk során 4 különböző metakaolin alapú geopolimer esetén követték a víz mobilitásának, a pórusszerkezetnek és a víz felülethez való affinitásának változását a geopolimerizáció folyamata során, mellyel arra jutottak, hogy az eddig ismert modelleknek megfelelt a folyamat mechanizmusa. Egy másik kutatócsoportban Xia és társai²¹ a következő képen értelmezték ezt a folyamatot:

Az első szakaszban (I.), mely 0-15 perc alatt zajlik le egy indukciós periódus található. Ez idő alatt a metakaolin szemcsék hidratálódnak, így kölcsönhatásba kerülve az alkáli aktiváló oldattal. A második (II.) szakasz, mely 15 perc-2 óráig tart a gyorsulási periódus, ahol a metakaolin részecskék elkezdnek felbomlani és a képződő alumínát, szilikát egységek polymerizálni kezdenek. Itt alakul ki a nagy gél szerkezet is. Ezután egy lassulási időszak (III.) következik, körülbelül 2-5 óráig, melyben a lebomló metakaolin gátolni kezdi a gél szerkezet kialakulását, mely miatt a geopolimerizáció lassulni kezd. Az utolsó és leghosszabb szakasza

a geopolimerizációs lépésnek a stabilizációs időszak (IV.), mely 5-20 óráig tart körülbelül, ahol a metakaolin oldódása és gélstruktúra képződése egyensúlyba kerül, mely ezután át fog billenni a gélstruktúra-képződés irányába, azaz a térhálós szerkezet kialakulása felé.^{21,22} Ezt követően a geopolimer elkezd megkötni, száradni, mely a felesleges víz átrendeződésével jár együtt. (3. Ábra)

A kialakult pórusos szerkezetben 3 különböző pórustípust tudunk elkülöníteni. A zeolit-analóg pórusokat ($d = 2,4$ nm), a hibahelyeken kialakuló pórusokat ($d = 35$ nm) és az ezeket összekapcsoló geopolimer pórusokat ($d = 9,9$ nm).



3. Ábra: Geopolimer szerkezetének kialakulása⁵

A metakaolin nem csak mint önálló alternatív kötőanyag állja meg a helyét, hanem a kalcinálás során kialakult világos bézs színű porózus anyag egyből keverhető cementhez, geocement előállításához is. Ezt a szilikát terméket tudjuk felhasználni a cement szerkezetének javítása érdekében, mely a cement inter CSH rétegébe épül be, ezzel növelve annak mennyiségét, kitöltve az átjárható nagyobb méretű pórusokat^{3,4} A megfelelő metakaolin arány azonban egy fontos kérdés, hiszen csak egy adott mennyiségben képes a cement szerkezetét javítani, afelett pedig akár roncsolhatja is azt. A cementekhez adott különböző adalékok hatásait többen is vizsgálták már az irodalomban NMR relaxometrián, mint Ardelean és munkatársai¹⁴, akik cement mintákhoz kötésslassító anyagot (szuperfolyósító adalékszer) keverték, nagy teljesítésű cement előállítására. A kísérlet eredményeként felismerték azt, hogy a különböző kötésslassító anyagok meghosszabbították a nyugalmi szakasz hosszát, miközben a keményedési szakasz időtartamát csökkentették. Ilyen jellegű

drasztikus változás új irányt határoz meg a cement kompozitok előállításában.

2.3. Mágneses magrezonancia (NMR): NMR relaxometria

A mintáink vizsgálatához kisterű NMR relaxometriás módszert használtunk, hiszen ezzel követni tudjuk a cementkő mátrixban a víz mozgását, mobilitását és kötöttségét a szerkezet roncsolása nélkül. Ezt a T_2 transzverzális relaxációs időállandó mérésével végeztük, mely a vízmolekula protonok mágneses spinjeinek x-y tengelyű kibillentése után a makroszkopikus mágnesezettség koherenciájának elvesztéséhez szükséges idő. Ez azért lehetséges, mert a vízdomének kötöttségi szintjével arányosan a vízmolekulák mozgása egyre gátoltabbá válik, mely gyorsítja a relaxációt. A két hely modell szerint a mért transzverzális relaxációs idő gyors cserefolyamat esetén a felületi (T_{2s}) és a tömbfázisban mérhető (T_{2b}) relaxációs idő térfogattört szerinti átlaga az 1. egyenlet szerint:

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

ahol V_s a felületen adszorbeált víz térfogata, V_b a tömbfázisú folyadék térfogat, míg V az ösztérfogat. Pórusos rendszerekben lassú csere esetén több ilyen átlagos relaxációs idő is mérhető. A kapott exponenciális görbe (I intenzitás a t idő függvényében, 2. egyenlet) lecsengése több relaxációs domén esetén multi-exponenciális ($n > 1$), vagyis a görbe több komponens összegeként jelenik meg:

$$I(t) = I_\infty + \left(\sum_{i=1}^n I_i e^{-t \frac{1}{T_{2i}}} \right) \quad (2.)$$

Ennek szétválasztására egy Multi Exponenciális Relaxáció Analízist használunk (röviden MERA), mely egy Matlab környezetben íródott open source program egyedileg módosított változatával képes 1 dimenziós T_2 lecsengéseket analizálni, különböző paraméterek mellett. A MERA toolbox különböző statisztikai és tudományos összefüggések (például inverz Laplace) során kiválasztja azokat a konstans értékeket, melyekkel a kapott lecsengési görbe jó közelítéssel illeszthető, ezzel megtalálva adott komponensek relaxációs idejét, azaz azt az időtartamot, mely során az adott víz domén relaxációja érzékelhető.²³

3. Kísérletleírás

3.1. Kísérleti körülmények

a) Minták elkészítése

Felhasznált anyagok

A geopolimer minták elkészítése során a kiindulási anyagunk a metakaolin (KM 60) volt, melyet a Keramost, Plc-től szereztünk be és az összetétele a következő volt: 50-55% SiO_2 , min. 40% Al_2O_3 , max. 1,45% Fe_2O_3 , 0,05-0,5% CaO , 0,20-0,45% MgO és max. 1,5% $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$. Az aktiváló oldatok elkészítéséhez ioncserélt vizet (MilliQ), nátrium-hidroxid pelletet (VWR, Reag. Ph. Eur.), valamint szilícium-dioxidot használtunk. Egy esetben az aktiváló oldat Kittfort® vízüveg volt. A cement/metakaolin arány vizsgálatához öntött minták esetén a Portland cement (CEM I 42,5 N) a Duna-Dráva Cement Kft.-től származott. A relaxometriás mérésekhez a minták nedvesítéséhez ioncserélt vizet használtunk.

A legjobb geopolimer recept kiválasztása

Kutatásom első lépéseként 3 különböző recept alapján geopolimer próbatesteket készítettünk, melyeket 30 napos érlelést követően NMR relaxometriás módszerrel karakterizáltunk mind száraz és vízzel telített állapotukban.

Az első recept (**KM602**) melyet, kipróbáltunk, egy metakaolinon kívül egyéb szilika forrást nem tartalmazó alkáli lúgos (NaOH) aktivált mintát eredményezett. Ezt azért valósítottuk meg egyrészt, hogy lássuk milyen szerkezet alakul ki többlet szilika forrás nélkül, valamint hogy a továbbiakban vizsgálni tudjuk annak hatását. Így ez a recept lett viszonyítási pontunk a másik kettőhöz.

A második és harmadik⁵ recept összetevőit illetően metakaolinon kívül további szilícium-dioxidot is tartalmaznak vízüveg formájában. Különbség a két elkészítési mód között az, hogy a második recept (**KM603**) forgalomban lévő Kittfort® vízüeggel készült, míg a harmadikat (**KM604**) saját készítésű vízüeggel állítottuk elő.

Mindhárom recept esetén a hozzáadott víz mennyiségét $V/S \sim 0,6$ -ra (víz – szilárdanyag tényező) állítottuk be. A bemért mennyiségek a következő táblázatban találhatók:

1. Táblázat: A minta elkészítéséhez bemért mennyiségek

Minta kódja	Metakaolin (g)	NaOH (g)	SiO ₂ (g)	víz (g)	Kittfort vízűveg (cm ³)
KM602	5,9980	1,0800	-	4,0200	-
KM603	5,9969	-	-	-	5,70
KM604	5,9937	2,1705	3,1885	6,7150	-

A metakaolin pépeket 6 mm átmérőjű PVC öntőformába öntöttük, majd 30 napon keresztül 100%-os páratartalom mellett 25 °C-on érleltük, a hagyományos cement érlelési körülményeknek megfelelően.

Az érlelési időt követően kiszedtük a mintákat az öntőformákból, majd több héten keresztül szárítószekrényben szárítottuk őket tömegállandóságig.

A víz–szilárd anyag (*V/S*) tényező vizsgálata metakaolin esetén

A következő kísérleti lépésben a legjobbnak ítélt recept alapján (**KM604**: saját gyártású vízűveggel) újabb geopolimer minta sort készítettünk *V/S* ~ 0,3-0,7 tartományban 7 pontban történő változtatásával, a 3. egyenlet alapján. A minták elnevezéseit a „**Tk**” betűkombináció és az azt követő kéttagú számok alkotják, ahol a számrész a *V/S* arányt adja meg százalékosan.

$$\frac{m_{\text{víz}}}{(m_{\text{metakaolin}} + m_{\text{szilika}} + m_{\text{NaOH}})} \times 100 \quad (3.)$$

A különböző *V/S* arányú minták összetételét a 2. Táblázat szemlélteti:

2. Táblázat: Víz–szárazanyag tényező változtatásával készített mintákhoz bemért mennyiségek

Minta kódja	Metakaolin tömege (g)	SiO ₂ tömege (g)	NaOH tömege (g)	H ₂ O tömege (g)
Tk30	6,0029	3,2112	2,1469	3,4000
Tk40	5,9947	3,1790	2,1605	4,5000
Tk50	5,9702	3,1962	2,1073	5,6500
Tk55	5,9932	3,1792	2,1702	6,2000
Tk60	5,9937	3,1885	2,1705	6,7200
Tk65	6,0139	3,1881	2,1459	7,3000
Tk70	5,9936	3,1876	2,0969	7,9000

A metakaolin pépeket 6 mm átmérőjű PVC öntőformába öntöttük, majd 30 napon keresztül 100%-os páratartalom mellett 25 °C-on érleltük. A mintákat az érlelési idő leteltével kibontottuk, majd szintén szárítószekrénybe helyeztük azokat és tömegállandóságig

szárítottuk. A nedves állapotban történő mérésekhez a mintákat 1 napig áztattuk ioncserélt vízben, majd a mérést megelőzően vákuum alatt teljesen feltöltöttük azokat. A mintákat a vízből kivéve vizsgáltuk. A mintákat a relaxometriás méréshez minden esetben egy 10 mm-es üveg NMR csőbe helyeztük.

A metakaolin/cement arány vizsgálata cement kompozitok esetén

Ezután a cement szerkezetének javítása érdekében metakaolint kevertünk hozzá, mely képes a cement szerkezetébe beépülni, javítva ezzel a radionuklid-megkötő képességét és mechanikai stabilitását. Fontos azonban megemlíteni, hogy ezen tulajdonságok nagyon érzékenyek a metakaolin-cement arányának változására, amely akár a szerkezet degradációjához is vezethet. Emiatt ezen vizsgálattal azt az arányt próbáltuk meghatározni, mely még hozzájárul a szerkezet javításához.

A minták elkészítését 6,00g szilárd anyagból, 3,00cm³ víz hozzáadásával végeztük el, azaz 0,5-es víz – szilárdanyag tényezővel. A metakaolin – cement keverékben a metakaolin tömegszázalékos mennyiségét 10-50%-ig terjedő tartományában változtattuk a következőképpen:

3. Táblázat: Metakaolin – cement tényező változtatásával készített mintákhoz bemért mennyiségek

Minta kódja	Cement tömege (g)	Metakaolin tömege (g)	Víz térfogata (cm ³)
mc10	5,3981	0,6006	3,00
mc15	5,0957	0,9015	3,00
mc20	4,8014	1,2008	3,00
mc23	4,6189	1,3820	3,00
mc25	4,5006	1,5064	3,00
mc28	4,3213	1,6834	3,00
mc30	4,1993	1,7986	3,00
mc40	3,6029	2,4009	3,00
mc50	3,0028	2,9996	3,00

A mintákat keverés után a **Tk** sorozathoz hasonló módon érleltük, majd szárítottuk. A vízzel telített mérések is ennek megfelelően történtek.

Kötőanyagok érési folyamatának vizsgálata

A legjobbnak vélt geopolimer és geocement receptből, valamint a hagyományos Portland cementből ($V/C = 0,5$) készítettünk egy-egy mintát. Ezeket a mintákat 10 mm átmérőjű NMR csövekbe öntöttük, külön-külön több napon keresztül vizsgáltuk az érés folyamatát NMR

relaxometriásan. A kötőanyagok állandó 25 °C-os hőmérsékletre voltak termosztálva a műszer mintaterében. Ezeket a mintákat a következő táblázatban összefoglaltak szerint készítettük:

4. Táblázat: Az éréshez kevert minták összetétele

Minta kódja	Cement (g)	Metakaolin (g)	NaOH (g)	SiO ₂ (g)	H ₂ O (g)
<i>Tk60</i>	-	1,2294	0,4499	0,6540	1,4100
<i>mc20</i>	4,7983	1,2194	-	-	3,0000
<i>c50</i>	6,0000	-	-	-	3,0000

b) Mérési paraméterek

A méréseket egy asztali Bruker mq20 NF4047 műszeren végeztük, minden minta esetén a következők szerint optimalizálva a paramétereket. A mérések megkezdése előtt standard mintára napi kalibrációt végeztünk először, mely biztosította, hogy a műszer mérésre kész állapotban van a mágneses mező homogenitásának ellenőrzésével, a detektálási szög beállításával és a műszer mérőkörnyezetének ellenőrzésével. Ezek után a mintákra optimalizáltuk a mérési paramétereket, mint a 90°-os impulzus hossza, mely a T_2 transzverzális relaxációs idő meghatározására használt CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) impulzusszekvencia egy fontos paramétere. Ezentúl a jellevő egység erősítését és egy egyszerű T_1 relaxációs időméréssel az impulzusszekvencia egy másik fontos paraméterét, a késleltetési időt is meghatároztuk. A T_2 transzverzális relaxációs idők meghatározását 0,08 ms-os ekhóidő mellett végeztük, a teljes lecsengéshez szükséges ismétlésszám mellett. A konkrét paramétereket az 5. Táblázat táblázat szemlélteti. Az érési folyamat nyomonkövetése kezdetben 2 óránként történt, melyet az idő haladtával 4,8,12, majd 24 órára növeltünk, mivel a reakciósebesség lassulása hosszabbította a változások mértékét.

5. Táblázat: Mérési paraméterek a minták során

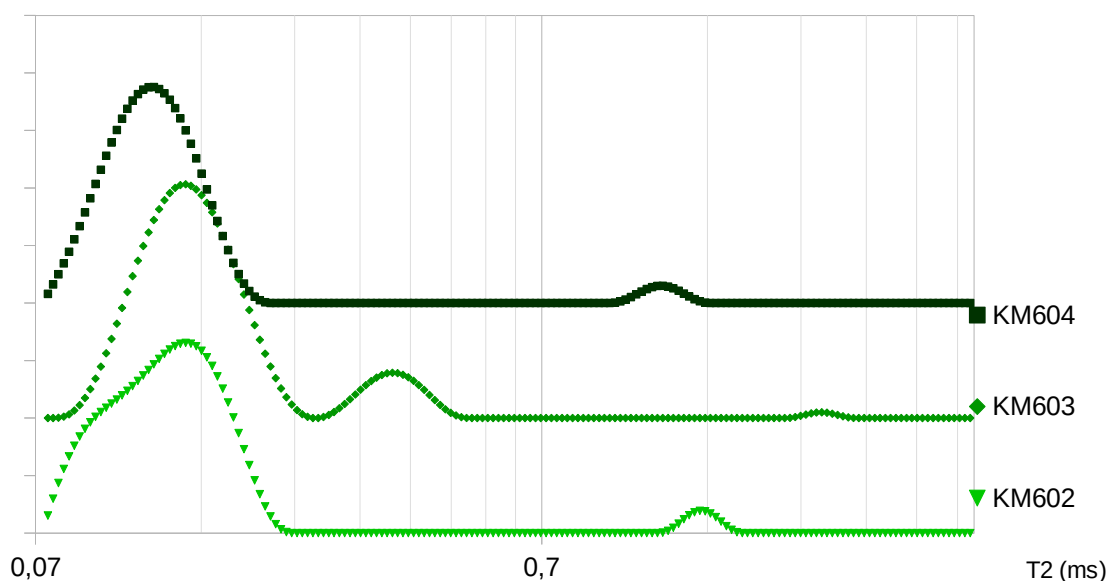
Mérési paraméter	Már érlelt minta mérése	Érési folyamat követése
90°-os impulzus hossza (μs)	2,1-2,5	2,8-3,6
Detektálások közti várakozási idő (s)	0,5-1	2
Jellevő egység erősítése (dB)	64-85	64-66
Scan szám	64-512	64
Echo idő /2 (μs)	0,04	0,04
Echo ismétlés száma	126-250	876-1250

4. Eredmények

4.1. A metakaolin, mint kötőanyag

4.1.1. Geopolimer készítéséhez irodalomban talált receptúrák összehasonlítása

Munkám elsődleges célja az volt, hogy az irodalomban fellelhető metakaolin alapú geopolimer receptek közül kiválasszam azt, mellyel a hulladéktárolás szempontjából legjobb próbatestet elő tudom állítani. Miután a próbatesteket a kísérleti részben említett módon elkészítettük, relaxométerrel száraz állapotában karakterizáltuk azokat. A mérési eredményeket MERA szoftverrel kiértékelve és összegezve a 4. ábrán látható T_2 relaxációs idő eloszlásokat kaptuk.



4. Ábra: Különböző receptek alapján készült geopolimer mintákban található víztípusok ábrázolása száraz állapotban

Mint ahogyan azt az ábra szemlélteti, mindhárom recept esetén a szárítással el nem távolítható, gyorsan relaxáló, kötöttebb víztípusokat láthatjuk. A legkötöttebb víztípus relaxációs ideje 0,12-0,14 ms között változik. Ez feltételezhetően az irodalmi részben kifejtett pórustípusok közül a zeolit-analóg pórusokhoz rendelhető. A kevésbé kötött vízdomén, melyet 1-3 ms között találhatunk meg a **KM602** és **KM604**-es minta esetén szinte azonos relaxációs időknél található meg (1,1-1,7 ms), míg a **KM603**-as mintáé 2,2-2,9 ms. Ez nem

nagy különbséget jelent, így a száraz állapotú T_2 relaxációs idők alapján nem tudunk különbséget tenni a receptek között. Azonban a minták öntőformákból való kivétele során azok mechanikai stabilitása a **KM604** esetében sokkal jobb volt, mint a másik kettő esetében.

Ez a minták keverése közben már érzékelhető volt viszkozitás- és állagbeli különbségeként. A **KM602**-es recept pár perces keverést követően folyadék jellegét jobban megőrizte mint a másik két recept, azaz egy kevésbé viszkózus keverékünk alakult ki, melyet az is bizonyít, hogy kiöntés során az öntésre kész minta szinte teljesen elvált a keverő edény falától, kifolyt belőle. A másik két recept (**KM603**, **KM604**) azonos idejű keverés alatt sűrűsödni kezdett, percek alatt megkezdődött a kötése, melyet abból vonhatunk le, hogy a pohárban maradt rész láthatóan elkezdett megszáradni, szilárdulni.

A minták nedves állapotban való mérését nem tudtuk kivitelezni, mivel a három mintából a vízbe helyezés során a **KM602** és **KM603**-as minták szétestek, elporladtak, ami így a potenciális felhasználásra alkalmatlanná tette őket. Mindemellett a **KM603** készítésénél használt Kittfort® vízüveg összetételét nem ismerjük elég pontosan, a gyártó honlapján hiányos az összetételi információ. Ezek alapján a **KM604**-es recept, vagyis a saját készítésű vízüveggel előállított geopolimer volt az, mellyel további méréseket folytattunk.

4.1.2. A legjobb recept módosítása víz-szilárd anyag tényező változtatásával

Az előzőleg meghatározott legjobbnak vélt receptúra (**KM604**) alapján újabb próbatesteket öntöttünk a víz-szilárd anyag tényező megváltoztatásával, hogy megtaláljuk a legkisebb permeabilitású arányt. Ez a lépés azért fontos a kutatás menetében, mert a sok különféle mechanikai szilárdságot és permeabilitást befolyásoló tényező közül az egyik legalapvetőbb a víz mennyisége a szilárd anyaghoz képest. A víz mennyiségének növekedésével fent áll annak a lehetősége, hogy több, nagyobb pórus alakul ki a rendszerben, melyek közötti transzportjelenség erőteljesen növeli a megkötött hulladék kioldódását.

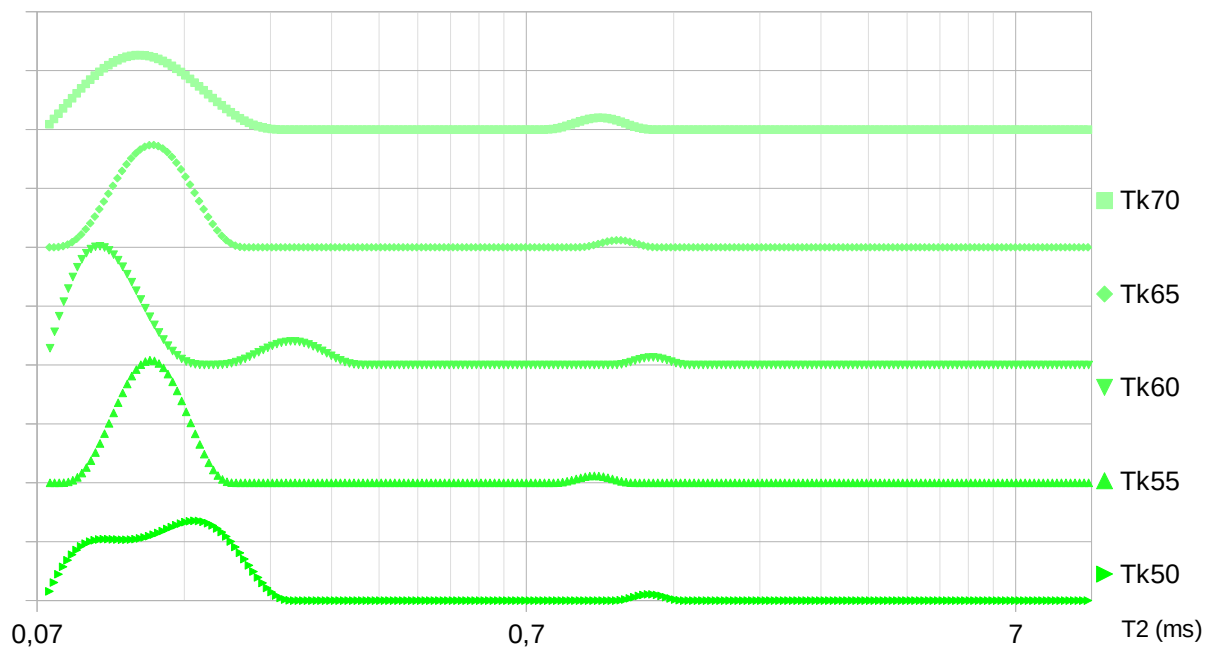
A $V/S \sim 0,3-0,7$ -es tényezőjű mintákat száraz és nedves állapotban NMR relaxometrián karakterizáltuk, ezt követően a mérési eredményeket az előzőhöz hasonlóan a MERA Toolbox segítségével értékeltük ki (5,6. Ábra). A **Tk30** és **Tk40**-es mintákat nem tudtuk lemérni, mert ezek nem szilárdultak meg, így kondicionálási célokra alkalmatlannak véltük őket.

A száraz és a nedves minták eloszlásait összehasonlítva láthatóvá váltak a nagyobb

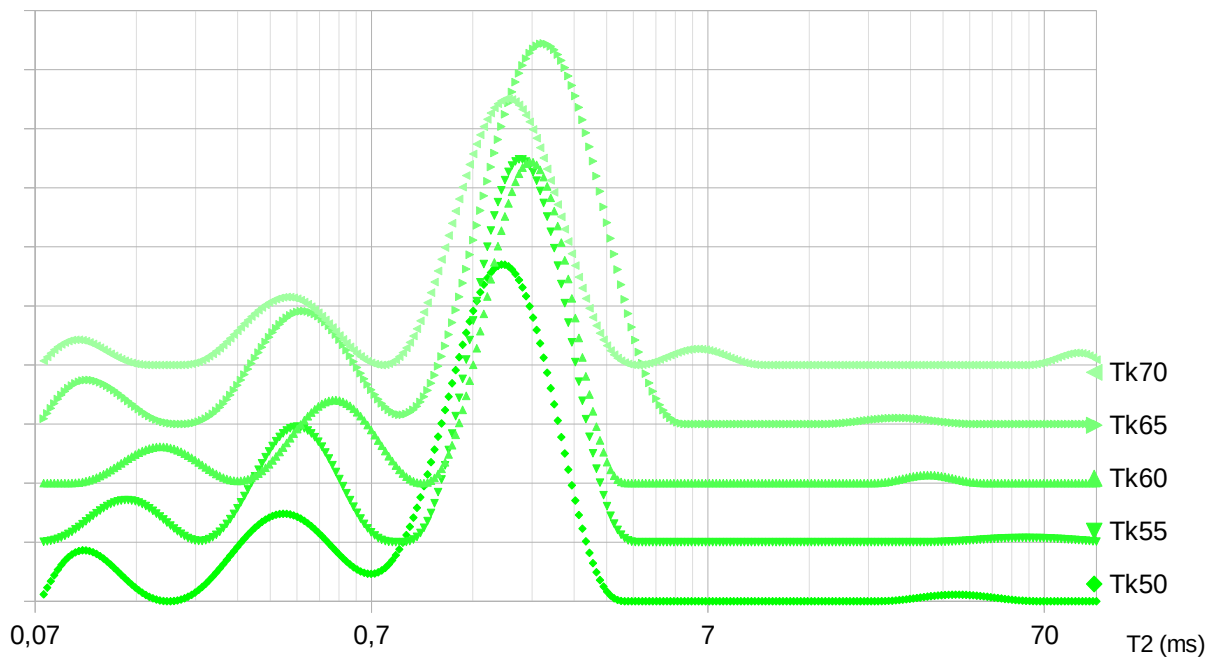
intenzitással megjelenő elpárologtatható, mobilisabb vízdomének is. Ezek alapján a mintákban 4 fő vízdomén különböztethető meg, melyek az irodalomból ismert 3 pórustípust (3. Ábra) a következőképpen tölthetik fel. A legkötöttebb, 0,1 ms – 0,4 ms T_2 relaxációs idővel rendelkező víztípusokat rendelhetjük a zeolit-analóg pórusokhoz, míg 1-2 ms környékén a geopolimer pórusokat kitöltő vizet és 20 ms felett a hibahelyeken kialakult pórusokat feltöltő vizet különíthetjük el. Összehasonlítva a vizes eloszlás doménjeinek mennyiségét megállapíthatjuk, hogy a geopolimer mintákban a geopolimer pórusok mennyisége dominál.

A vizes közegű T_2 eloszlások összehasonlításával nyerhetünk információt a víz – szilárdanyag tényező hatásáról a kialakult pórusszerkezetre, mivel ebben az esetben láthatjuk a rendszert jellemző összes pórustípust. A víztartalom mennyiségének növelésével azonban nem látunk jelentős változást a zeolit-analóg és geopolimer pórusok víz jelében. Ez jól egybevág az irodalomban olvasott eredményekkel, mivel a hozzáadott víz mennyisége főként a hibahelyeken kialakult pórusok méretére, mennyiségére volna hatással, mely esetünkben nagyon kis mennyiségben van jelen.⁵ Ezeket a kis mennyiségben jelenlévő, nagyobb méretű pórusokat és a hozzáadott vízmennyiség hatását ezekre valószínűleg NMR krioporozimetriásan tudnánk jellemezni. Egy másik lehetőség lehet a T_1 - T_2 korrelációs mérés, mellyel jobban tudjuk detektálni a hozzáadott vízmennyiség hatását, ahol is 2D ábrázolásban karakterisztikusabban elkülönülnek az egyes pórusokat kitöltő vizek. Így ezek megvalósítása további terveinkben szerepel.

Ezek alapján a vizsgált tartomány középső elemét választottuk ki (**Tk60** – $V/S = 0,6$), melynek ezt követően vizsgáltuk a szilárdulási folyamatát is.



5. Ábra: A száraz geopolimer minták T_2 eloszlásai különböző V/S arányoknál

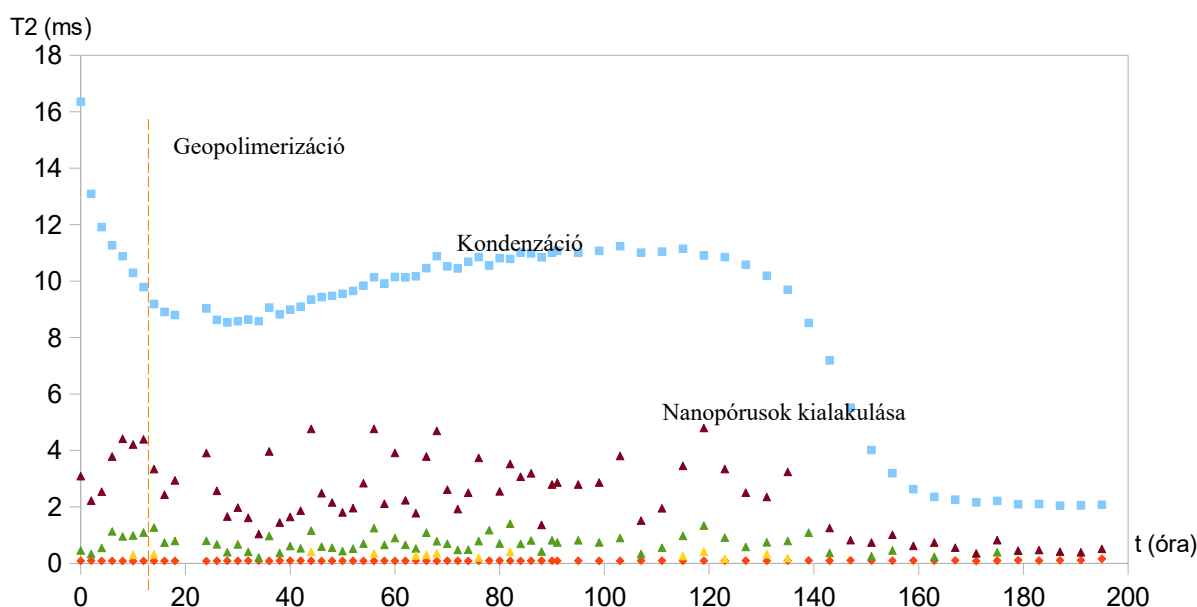


6. Ábra: Nedves geopolimer minták T_2 eloszlásai különböző V/S arányoknál

4.1.3. A készített mintákból a legjobbnak vélt kötőanyag próbatest érésének relaxometriás követése

Az eddigi eredmények fényében a legjobbnak mondható receptúrákat újrakészítettük NMR csövekben is, azzal a céllal, hogy a kötőanyagok érési folyamatát, a szerkezet kialakulását vizsgáljuk. A vizsgált geopolimer minta a $V/S = 0,6$ aránnyal készült metakaolin geopolimer (**Tk60**). Az elkészített mintákat érés folyamán végig a műszerben tartottuk, és meghatározott időközönként megmértük a benne lévő víz T_2 relaxációs idő állandóját. Ezzel azonosítottuk azt, hogy a víz éppen milyen doménekben tartózkodik legnagyobb mennyiségben és hogyan változik ez a megoszlás a pórusos szerkezet kialakulása során.

A geopolimer érése során kapott relaxációs időket az érési idő függvényében a 7. Ábrán láthatjuk.



7. Ábra: T_2 relaxációs idő változása a geopolimer minta érése során

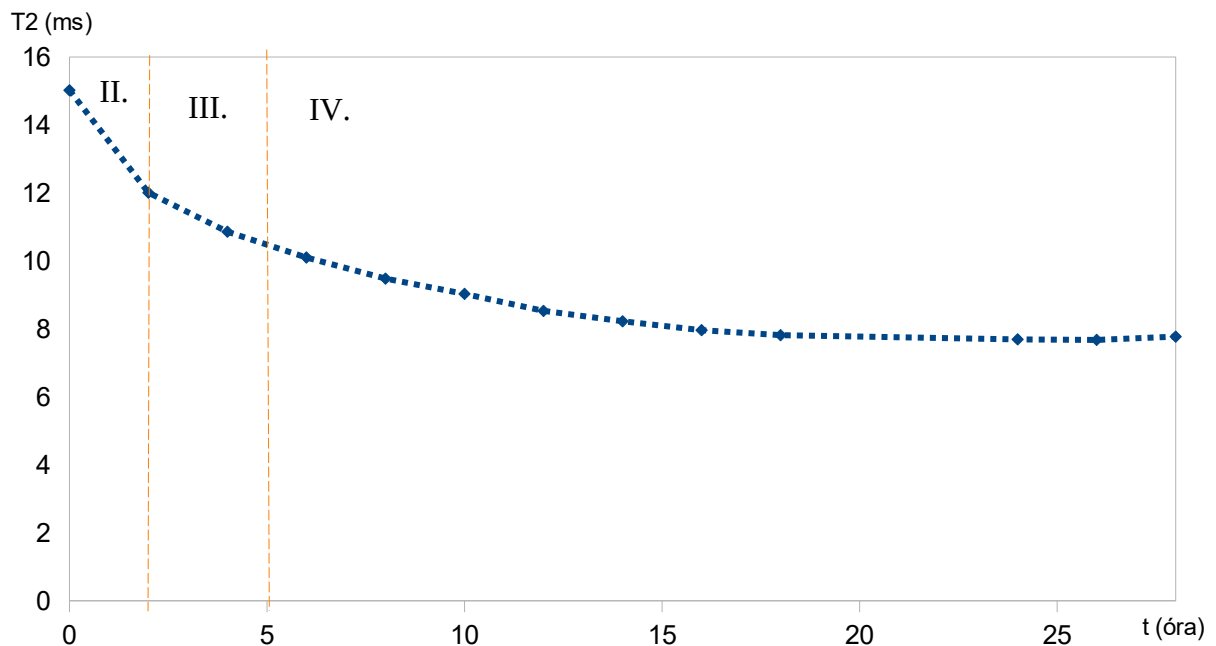
A geopolimer érése során 4 különböző vízdomént tudtunk elkülöníteni, melyből a legkötöttebb 3 típus ($T_2 \sim 0,1 - 5$ ms) a folyamat során nem változik jelentősen. Ezzel szemben a legkevésbé kötött vízdoménhez rendelhető relaxációs idő a folyamat előrehaladtával először csökken (17-9 ms), majd a 28. órától kezdve elkezdi lassan növekedni (11 ms-ig) és a csúcértéket 100-110 óránál elérve elkezdi ismételtelen lecsökkenni, míg nem a 151. óránál eléri a megkötött állapotra jellemző értéket (2 ms). Ebben a kötött állapotban nem 4, hanem 3 relaxációs domén jellemző, melyeket az érlelt mintáknak megfelelően a fentebb bemutatott

pórustípusokként tudunk azonosítani (zeolit-analóg, geopolimer és hibahelyeken kialakult pórusok).

Irodalomból ismert¹⁹⁻²¹, hogy a geopolimer szerkezet kialakulása körülbelül 1 nap alatt megtörténik, mely során drasztikusan csökken a T_2 relaxációs idő. Amennyiben ezen idő alatt mért T_2 relaxációs időket amplitúdók (A_t) szerint súlyozzuk (4. Egyenlet), akkor a számított súlyozott $T_{2 \text{ weighted}}$ alapján el tudjuk különíteni ennek a folyamatnak különböző szakaszait.

$$T_{2 \text{ weighted}} = \frac{\sum T_{2t} \times \frac{A_t}{\sum A}}{t} \quad (4.)$$

Az így kapott görbét a 8. ábrán láthatjuk, ahol is 3 szakaszt tudunk elkülöníteni. Az irodalomból ismert^{20,21} gyors indukciós periódust annak rövideége miatt nem tudtuk megmérni. Ekkor történik meg a metakaolin szemcsék kölcsönhatása az alkáli aktiváló oldattal. Jól detektálható azonban a gyorsulási periódus (15 perc- 2 óráig) második (II.) szakasz, mely során a metakaolin oldódásából keletkező alumínát, szilikát egységek közötti polimerizáció megindul és elkezdődik a gél szerkezet kialakulása. 2 és 5 óra között a folyamat lassul, mivel az oldódó metakaolin gátolni kezdi a gél szerkezet kialakulását. Végül a metakaolin oldódási folyamata helyet a gélképződési folyamat lesz domináns, melynek következtében a szilárd gélhálózat sűrűsödik és megszilárdul (5-20 óráig).^{20,21} Az irodalomban általában ezt a szakaszt vizsgálják az érésnek, mi azonban hosszabb időtartományban vizsgáltuk azt. A 7. Ábrán a geopolimerizációs szakaszt követően azt láthatjuk, hogy a szabadabb víz relaxációs ideje ismét nő, melyet a folyamat során kondenzációs reakciókból felszabaduló víz megjelenésével értelmezhetünk. Ez a víz szabad szemmel is láthatóan megjelenik a megszilárdult minta mellett és az idő előrehaladtával ennek egy része folyamatosan elpárolog, valamint feltölti a kialakult pórusos rendszert. Ebben a folyamatban a víz főként, mint reakcióközeg szerepel a cement érési folyamatától eltérő módon.

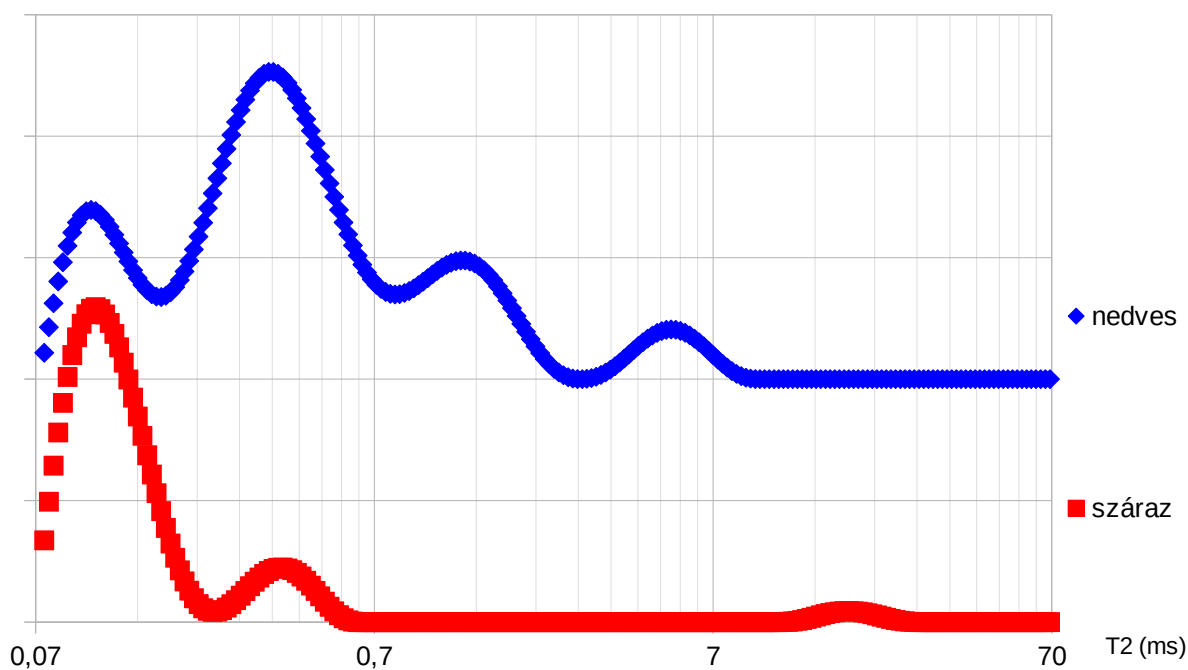


8. Ábra: Az amplitúdókkal súlyozott T_2 relaxációs idők változása az első 28 órában

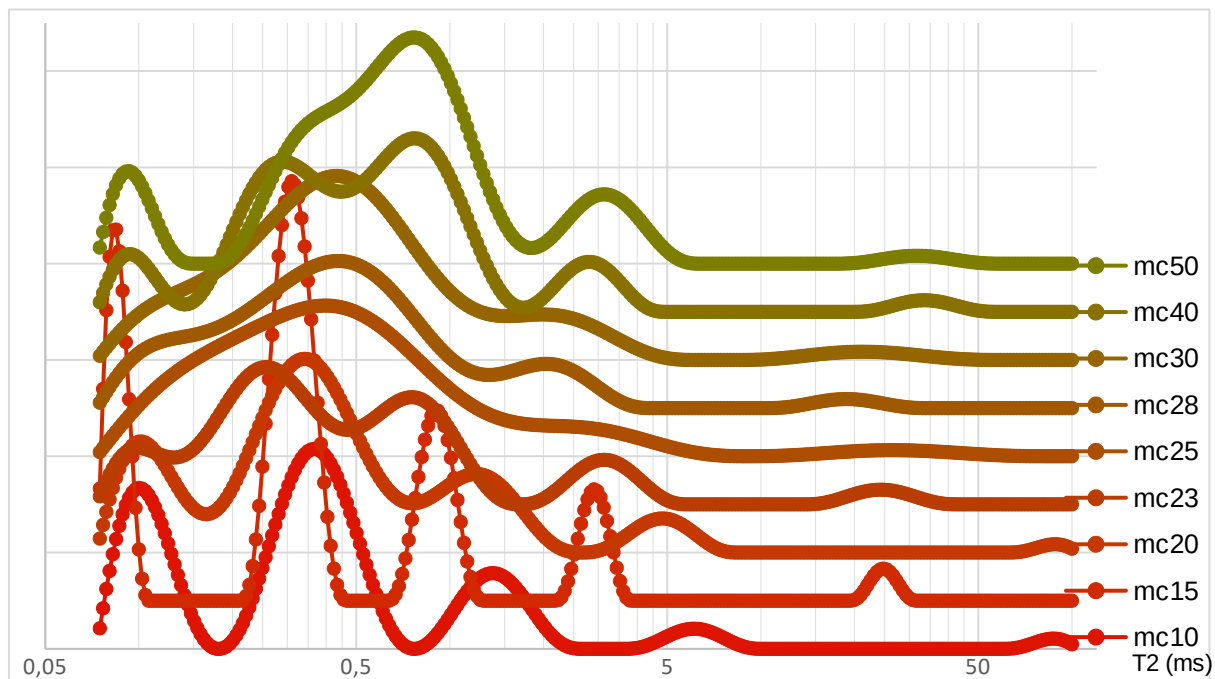
4.2. A metakaolin, mint adalékanyag: metakaolin – cement kompozitok

4.2.1. Optimális metakaolin/cement arány meghatározása

Mint az irodalmi részben is említettük, a metakaolint nemcsak, mint önálló kötőanyag, hanem a cementhez keverve mint adalékanyag is alkalmazható. Ez esetben a metakaolin arányát a cementhez képest 10-50% között változtattuk. Az elkészített mintákról a méréseket szárazon és nedvesen is elvégeztük az előzőekhez hasonlóan, a fent említett módon. A 20% metakaolin tartalmú minta esetén összehasonlítottuk a száraz, illetve nedves állapotban mért T_2 relaxációs idő eloszlásokat, mely a 9. Ábrán látható.



9. Ábra: 20% metakaolin tartalmú cement kompozit vizes és száraz állapotában mért T_2 relaxációs idők.



10. Ábra: Különböző metakaolin tartalmú cement kompozitok nedves állapotú T_2 eloszlása

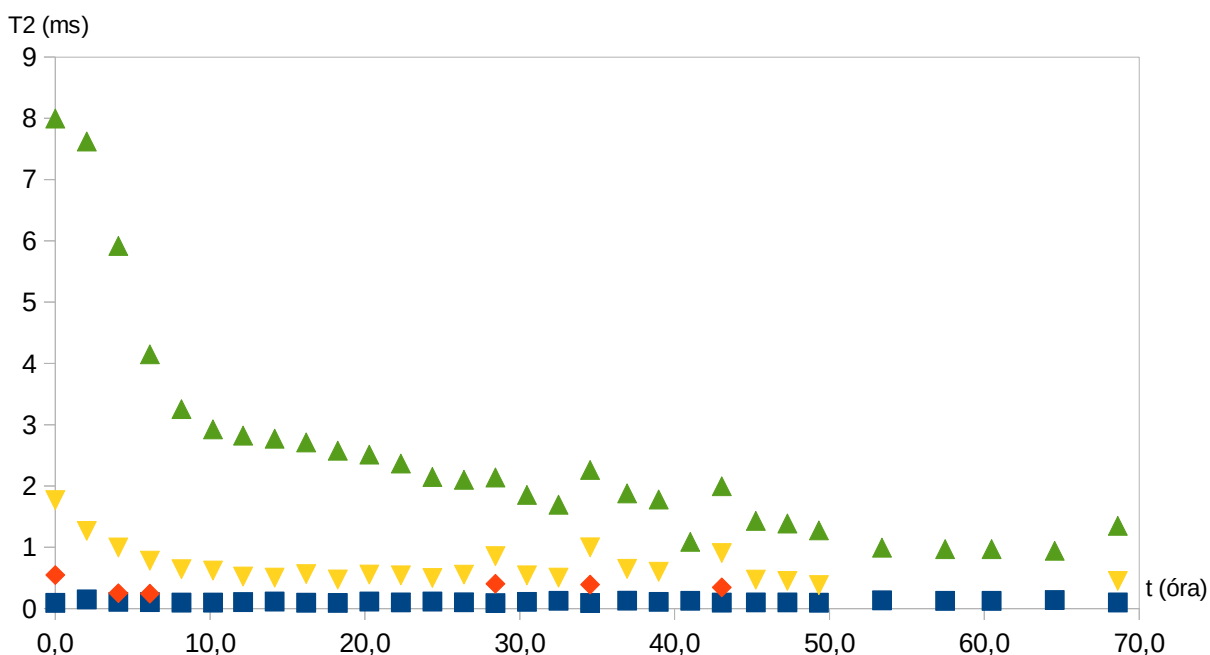
A két görbe összehasonlításából szintén láthatjuk az elpárologtatható víztípusok megjelenését nedvesítés hatására. Irodalomból ismert, hogy ilyen kis mennyiségű metakaolin hozzáadása esetén a kötőanyag szerkezete a cementéhez fog hasonlítani, tehát a víztípusokat ez alapján tudjuk azonosítani.¹⁴ Ily módon a száraz állapotban is jelenlévő leggyorsabban relaxáló víz doméneket az intra CSH réteg ($T_2 \sim 0,1$ ms) és gél ($T_2 \sim 0,21-2,1$ ms) pórusokhoz rendelhetjük (1. Ábra). A mobilisabb kapilláris pórusokat kitöltő víz relaxációs ideje körülbelül 5 ms, mely csak a vízzel telített mintában detektálható.

A különböző metakaolin tartalmú minták relaxációját nedves állapotban hasonlítottuk össze, hogy a teljes pórusrendszer változásáról kapjunk információt. 10. Ábrán láthatjuk, hogy kis metakaolin tartalom esetén (10-15%) a tiszta cementéhez hasonló jól struktúrált szerkezet azonosítható. 20% metakaolin tartalomtól a relaxációs idő eloszlás kiszélesedik, a karakterisztikus domének összeolvadnak és rövidebb relaxációs idő tartomány felé tolódnak. Mivel a T_2 relaxációs idő értékét a pórus mérete és a felületi relaxivitás határozza meg, így amennyiben ezutóbbit körülbelül azonosnak tekintjük mintasorozaton belül úgy a tapasztalt változást az előbbinek tulajdoníthatjuk. Vagyis a metakaolin 20-30% közötti hozzáadásának hatására a cement szerkezete kompaktabbá válik, melyet annak tulajdoníthatunk, hogy a metakaolin puccolános reakciók révén beépül a cement CSH gél részébe. Ennél nagyobb mennyiségű metakaolin hozzáadása már kedvezőtlenül hat a cement szerkezetére és a T_2 relaxációs idő eloszlás geopolimernél tapasztalt struktúrához kezd hasonlítani. A kompozit összetételének további arányoknál történő vizsgálatával képet kaphatunk arról, hogy adott arány esetén melyik lesz a szerkezet kialakulásában domináns.

4.2.2. A legjobb összetételű metakaolin – cement kompozit érésének vizsgálata relaxometriásan

A vizsgált $V/S \sim 0,6$ minták közül a 20% metakaolint tartalmazó cement kompozit (**mc20**) és összehasonlításként egy tiszta Portland cement (**c50**) érését követtük. Az elkészített mintákat az érés folyamán végig a műszerben tartottuk, és meghatározott időközönként megmértük a benne lévő víz T_2 relaxációs idő állandóját. Ezzel azonosítottuk azt, hogy a víz éppen milyen doménekben tartózkodik legnagyobb mennyiségben és hogyan változik ez a megoszlás a pórusos szerkezet kialakulása során.

A cement érése során a víz reakciópartnerként vesz részt a hidrat termékek kialakításában, mely folyamat szakaszait NMR relaxometriásan követtünk 70 órán keresztül (11. Ábra). Ebben az esetben is 3 fő domént különböztethetünk meg, melyek közül a legkötöttebb víztípus T_2 relaxációs ideje nem változik az érés során jelentősen (0,1 ms). Ezt az intra CSH réteg pórusokhoz rendelhetjük. Hosszabb relaxációs idő (2-1 ms) mellett a inter CSH gél kialakulását láthatjuk 10 óránál. A harmadik domain a hidratált cement szemcsék közt kialakuló kapilláris pórusokhoz rendelhető, melynek relaxációs ideje 8-3 ms között változik.

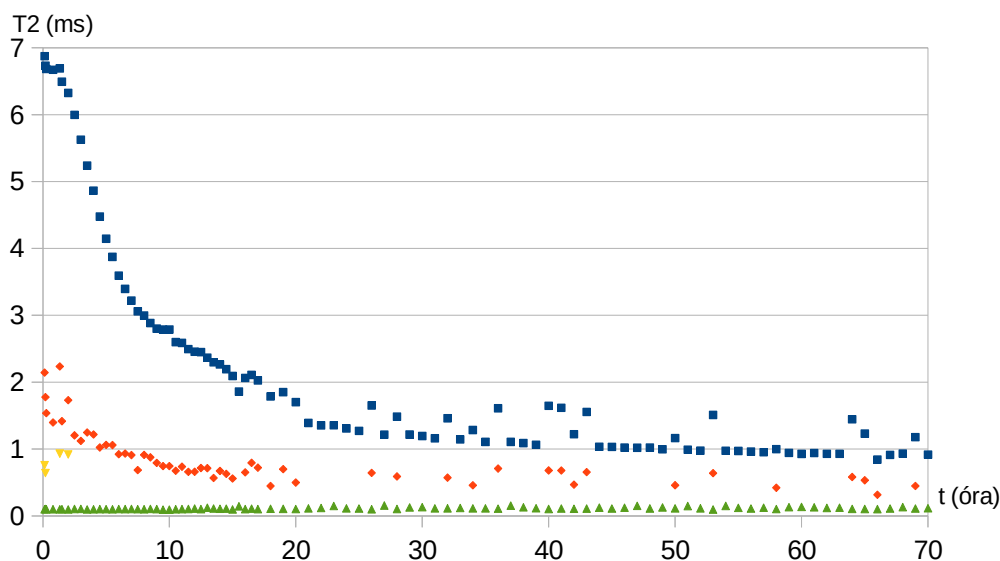


11. Ábra: Cement T_2 relaxációs idejének változása érési idő függvényében

A folyamatot irodalomból ismert¹⁴ módon 5 különböző szakaszra oszthatjuk. Az első kezdeti szakaszban az ettringit alumínium tartalmú fázis gyors kialakulása történik, viszont ezt nem láttuk a relaxáció mérések során, mivel az első 15 percen történik. A második szakaszban (15 perc – 2 óra) T_2 relaxációs idők kis mértékben csökkennek, mely a hidratálatlan cement szemcsék oldódásával magyarázhatók, ekkor a cement szemcse felületéről kalcium-szilikát egységek oldódnak be, melynek túltelítődését követően elkezdődik a CSH gél réteg kialakulása. A harmadik szakaszban (2-12 óra) drasztikusan csökken a mobilisabb doménhez rendelhető T_2 ideje, mely a kialakuló CSH réteg relaxáló hatásának tudható be. A negyedik – ötödik szakaszban (12. órától) a relaxációs idők egyre lassabban változnak, mivel a rendszeren belül már csak a CSH gél növekedése, az átjárhatóbb pórusok méretének

csökkenése (kapilláris pórus) játszódik le, melynek végén kialakul a cementre jellemző pórusos struktúra.

Utolsó lépésként a két anyag kompozitjának (20% metakaolint tartalmazó cement kompozit) érési folyamatát is vizsgáltuk, hogy melyik komponens érési folyamata lesz domináns. A 12. Ábrán a kompozit érés során bekövetkező T_2 idő változását láthatjuk 70 órán keresztül. A görbe lefutása a cementéhez hasonló érési folyamatra utal (11. Ábra). Ebben az esetben sikeresen detektáltuk a kezdeti gyors indukciós periódust is (0-15 perc), ahol is a T_2 szignifikáns csökkenést mutat. Az ezt követő szakaszok a cement esetén bemutatottaknak felel meg. Elterést láthatunk a legmobilisabb víz kezdeti T_2 relaxációs idejében, mely így alacsonyabb értékről indul, jelezve a rendszer minőségében történő változást. A mért relaxációs idők végig alacsonyabbak, mint a cement esetén, amely szintén a metakaolin CSH gélbe történő beépülésével, ezáltal a kapilláris pórusok méretének csökkenésével értelmezhető.



12. Ábra: 20% metakaolin tartalmú cement kompozit érésének folyamata.

Tehát elmondhatjuk, hogy cement kompozit érése nagyban a cementéhez hasonlít, ami várható volt, hiszen nagyobb részt ez alkotta a szilárd fázist.

5. Összefoglalás

Jelenleg a kis- és közepes aktivitású hulladékok kondicionálására Magyarországon metakaolin tartalmú Portland cementet használnak. Azonban vannak olyan radioaktív hulladéktípusok, mint például ioncserélő műgyanta vagy szerves anyag tartalmú hulladékok, amelyek szilárdítására a cement alapú kötőanyagok nem alkalmasak. Így az utóbbi időkben világszerte előtérbe került a geopolimer alapú kötőanyagok fejlesztése. A hosszú távú tárolás érdekében fontos paraméter a megkötött hulladék csomag porozitása, és vízzel való kölcsönhatása. Ezek roncsolás mentes vizsgálatára alkalmasak a különböző mágneses magrezonancia alapú technikák. Munkám során radioaktív hulladék szilárdítására alkalmas kötőanyagok és kompozitjaik porózus szerkezetét vizsgáltam NMR relaxometriás módszerrel. Az NMR relaxometria alkalmasnak bizonyult a pórusos szerkezetben lévő különböző mobilitású vízdomének jellemzésére és ezen keresztül a különböző kötőanyagok összehasonlítására és érési folyamatuk követésére.

Munkám során a metakaolint egyrészt mint kötőanyagot, másrészt mint adalékanyagot vizsgáltam. A kötőanyag-fejlesztés során elsőként kiválasztottam azt a receptet, mellyel a legjobb fizikai tulajdonságú geopolimer állítható elő. Relaxometriás eredmények alapján megállapítottam, hogy 0,5-0,7 víz – szilárdanyag tényező mellett a minták porozitása jelentősen nem változik, így ezek középső értékével dolgoztam az érési folyamat vizsgálata során. NMR relaxometriával jól követhető volt az érési folyamat 3 lépése, mely során kialakul a geopolimer, majd a víz kondenzációját követően a végső pórusszerkezet.

Ezt követően a metakaolint, mint adalékanyagot adtam különböző mennyiségben a tiszta Portland cementhez. Azt tapasztaltam, hogy 20-30% metakaolin hozzáadása kedvezően hatott a kialakult metakaolin – cement kompozit szerkezetére. A 20%-os metakaolin tartalmú minta érési folyamatát összehasonlítottam a tiszta Portland cement és a geopolimer érésével. Kompozit esetén jól látható, hogy a metakaolin a puccolános reakciója révén beépül a cement CSH gél részébe, mely egy kompaktabb struktúrát eredményez.

Ezek az eredmények jó alapot szolgálnak a radioaktív hulladékok szilárdítására alkalmas kötőanyagok további fejlesztéséhez, azok szerkezetének és érési folyamatainak ismerete révén.

Köszönetnyilvánítás

Hatalmas köszönetet szeretnék nyilvánítani témavezetőimnek, Dr. Kéri Mónika, egyetemi adjunktusnak és Papp Vanda, PhD hallgatónak a nagy mennyiségű segítségért és türelméért, melyet ezen kutatómunka levezénylése alatt biztosítottak nekem, ezzel támogatva képességeim és szakmai tudásom fejlődését.

A kutatás a Kooperatív Doktori Program (KDP–2021) pályázat keretein belül valósult meg az Innovációs és Technológiai Minisztérium és a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap támogatásával.

Források

- (1) Koťátková, J.; Zatloukal, J.; Reiterman, P.; Kolář, K. Concrete and Cement Composites Used for Radioactive Waste Deposition. *J. Environ. Radioact.* **2017**, *178–179*, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.08.012>.
- (2) Li, Z.; Zhang, S.; Zuo, Y.; Chen, W.; Ye, G. Chemical Deformation of Metakaolin Based Geopolymer. *Cem. Concr. Res.* **2019**, *120*, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.03.017>.
- (3) *Mérnökgeológia - közetmechanika 2011*; Török, Á., Vásárhelyi, B., Eds.; Mérnökgeológia-közetmechanika kiskönyvtár; Hantken: Budapest, 2012.
- (4) Li, W.; Hua, L.; Shi, Y.; Wang, P.; Liu, Z.; Cui, D.; Sun, X. Influence of Metakaolin on the Hydration and Microstructure Evolution of Cement Paste during the Early Stage. *Appl. Clay Sci.* **2022**, *229*, 106674. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106674>.
- (5) Li, J.; Mailhot, S.; Sreenivasan, H.; Kantola, A. M.; Illikainen, M.; Adesanya, E.; Kriskova, L.; Telkki, V.-V.; Kinnunen, P. Curing Process and Pore Structure of Metakaolin-Based Geopolymers: Liquid-State ¹H NMR Investigation. *Cem. Concr. Res.* **2021**, *143*, 106394. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106394>.
- (6) Cao, R.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Banthia, N. Relaxation Characteristics and State Evolution of Water during the Early-Age Reaction of Alkali-Activated Slag as Monitored by Low Field Nuclear Magnetic Resonance. *Compos. Part B Eng.* **2022**, *242*, 110025. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110025>.
- (7) *Classification of Radioactive Waste*; General Safety Guides; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY: Vienna, 2009.
- (8) Ojovan, M. I. *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies*; Elsevier, 2011.
- (9) 4 - Cement. In *Building Materials in Civil Engineering*; Zhang, H., Ed.; Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering; Woodhead Publishing, 2011; pp 46–423. <https://doi.org/10.1533/9781845699567.46>.
- (10) Faure, P. F.; Rodts, S. Proton NMR Relaxation as a Probe for Setting Cement Pastes. *Magn. Reson. Imaging* **2008**, *26* (8), 1183–1196. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2008.01.026>.
- (11) Ardelean, I. The Effect of an Accelerator on Cement Paste Capillary Pores: NMR Relaxometry Investigations. *Molecules* **2021**, *26* (17), 5328. <https://doi.org/10.3390/molecules26175328>.
- (12) Deng, X.; Guo, H.; Tan, H.; Zhang, J.; Zheng, Z.; Li, M.; Chen, P.; He, X.; Yang, J.; Wang, J. Comparison on Early Hydration of Portland Cement and Sulphoaluminate Cement in the Presence of Nano Ettringite. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *360*, 129516. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129516>.
- (13) Bede, A.; Scurtu, A.; Ardelean, I. NMR Relaxation of Molecules Confined inside the Cement Paste Pores under Partially Saturated Conditions. *Cem. Concr. Res.* **2016**, *89*, 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.07.012>.
- (14) Pop, A.; Badea, C.; Ardelean, I. The Effects of Different Superplasticizers and Water-to-Cement Ratios on the Hydration of Gray Cement Using T2-NMR. *Appl. Magn. Reson.* **2013**, *44* (10), 1223–1234. <https://doi.org/10.1007/s00723-013-0475-5>.
- (15) Glavind, M. 5 - Sustainability of Cement, Concrete and Cement Replacement Materials in Construction. In *Sustainability of Construction Materials*; Khatib, J. M., Ed.;

- Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering; Woodhead Publishing, 2009; pp 120–147. <https://doi.org/10.1533/9781845695842.120>.
- (16) Varga, G. The Structure of Kaolinite and Metakaolinite. *Epitoanyag - J. Silic. Based Compos. Mater.* **2007**, *59* (1), 6–9. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2007.2>.
- (17) Oshani, F.; Allahverdi, A.; Kargari, A.; Norouzbeigi, R.; Mahmoodi, N. M. Effect of Preparation Parameters on Properties of Metakaolin-Based Geopolymer Activated by Silica Fume- Sodium Hydroxide Alkaline Blend. *J. Build. Eng.* **2022**, *60*, 104984. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104984>.
- (18) Chen, X.; Sutrisno, A.; Zhu, L.; Struble, L. J. Setting and Nanostructural Evolution of Metakaolin Geopolymer. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100* (5), 2285–2295. <https://doi.org/10.1111/jace.14641>.
- (19) Yao, X.; Zhang, Z.; Zhu, H.; Chen, Y. Geopolymerization Process of Alkali–Metakaolinite Characterized by Isothermal Calorimetry. *Thermochim. Acta* **2009**, *493* (1–2), 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>.
- (20) Li, J.; Mailhot, S.; Kantola, A. M.; Niu, H.; Sreenivasan, H.; Telkki, V.-V.; Kinnunen, P. Longitudinal Single-Sided NMR Study: Silica-to-Alumina Ratio Changes the Reaction Mechanism of Geopolymer. *Cem. Concr. Res.* **2022**, *160*, 106921. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106921>.
- (21) Xia, M.; Shi, H.; Guo, X. Probing the Structural Evolution during the Geopolymerization Process at an Early Age Using Proton NMR Spin-Lattice Relaxation. *Mater. Lett.* **2014**, *136*, 222–224. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.022>.
- (22) Park, S.; Pour-Ghaz, M. What Is the Role of Water in the Geopolymerization of Metakaolin? *Constr. Build. Mater.* **2018**, *182*, 360–370. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.073>.
- (23) Kéri, M.; Nagy, Z.; Novák, L.; Nyul, D.; Bányai, I. A Mágneses Magrezonancia Spektroszkópia (NMR) Alkalmazásaa Kolloidok Fizikai Kémiai Jellemzésére. *Magy. Kémiai F.* **2019**, *125* (1), 11–18. <https://doi.org/10.24100/MKF.2019.01.11>.