

Sorpce vybraných radionuklidů na cementové materiály

Jana Kittnerová¹, Barbora Drtinová¹, Karel Štamberg¹, Dušan Vopálka¹, Guido Deissmann², Steve Lange²

¹Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Břehová 7,115 19 Praha 1, Česká republika

²Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany

Jana.Kittnerova@jfji.cvut.cz

ÚVOD

- V rámci výzkumu zabývajícího se ukládáním radioaktivních odpadů a vyhořelého jaderného paliva byla provedena srovnávací studie chování radia a stroncia, předpokládaného analogu radia, v přítomnosti cementových materiálů.
- Studie sorpčního chování Ra a Sr (a Ba) byla realizována na vybraných cementových materiálech (hydratovaná cementová pasta, CSH fáze, CaCO₃). Pro charakterizaci sorpčního chování byl použit distribuční poměr mezi kapalnou a pevnou fází, R_d [L kg⁻¹], a popis sorpční izotermy.
- CSH je hlavní složkou cementové pasty odpovědnou za imobilizaci celé řady radionuklidů zpomalovaných kationtovou výměnou, včetně Ra. CaCO₃ se v cementových materiálech přirozeně vyskytuje.
- Sorpce Ra byla provedena za dvou teplot, což posloužilo k odhadu aktivační energie, entalpie a entropie.

MATERIÁLY

PEVNÁ FÁZE

- Hydratovaná cementová pasta (Hardened Cement Paste) **HCP CEM I** (nadrcená, frakce ≤ 0,4 mm)
- CSH** (hydratované křemičitany vápenaté, Calcium-Silicate-Hydrates) Ca/Si = 1 a 1,4
- Uhličitán vápenatý **CaCO₃**

KAPALNÁ FÁZE

- Portlanditová voda** (saturovaný Ca(OH)₂) pro cementy
- Výluh z CSH** pro CSH
- Saturovaný CaCO₃** pro CaCO₃

IZOTOPY

- ²²³Ra** a **⁸⁵Sr** (bez nosiče, $c \approx 10^{-13}$ – 10^{-12} mol L⁻¹)
- ²²⁶Ra**, **⁹⁰Sr** a **¹³³Ba** v rozmezí koncentrací $5 \cdot 10^{-10}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹

METODY

- Sorpce** za různých podmínek
 - Teplota (22 a 50 °C)
 - poměr kapalné a pevné fáze (L/S 10–600 L kg⁻¹)
- Měření: **HPGe gama detektor** (²²⁶Ra, ²²³Ra, ¹³³Ba), **studnový detektor NaI(Tl)** (²²³Ra, ⁸⁵Sr), **LSC** (⁹⁰Sr)

VZORCE

- Distribuční poměr: $R_d = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \cdot \frac{V}{m}$
- Zdánlivá aktivační energie: $E_A = R \cdot \frac{\ln(K_2/K_1)}{1/T_1 - 1/T_2}$
- Změny entalpie (ΔH) a entropie (ΔS) získány proložením závislosti $\ln R_d$ na $1/T$: $\ln R_d = -(\Delta H/R) \cdot 1/T + \Delta S/R$ (vztah odvozen pro nízké koncentrace, Distler et al., 2020)
- Langmuirova izoterma: $q = \frac{K_L \cdot c \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot c}$

A : aktivita v čase 0 a t [Bq]; V : objem [L]; m : hmotnost [kg]; R : univerzální plynová konstanta 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹; K : kinetický koeficient [min⁻¹]; T : teplota [K]; q : koncentrace sledované složky v pevné fázi [mol kg⁻¹] (q_{max} : maximální dosažitelná koncentrace); c : rovnovážná koncentrace sledované složky v kapalně fázi [mol L⁻¹]; K_L : rovnovážná konstanta adiční reakce [L mol⁻¹]

VÝSLEDKY

AKTIVAČNÍ ENERGIE, ENTALPIE A ENTROPIE

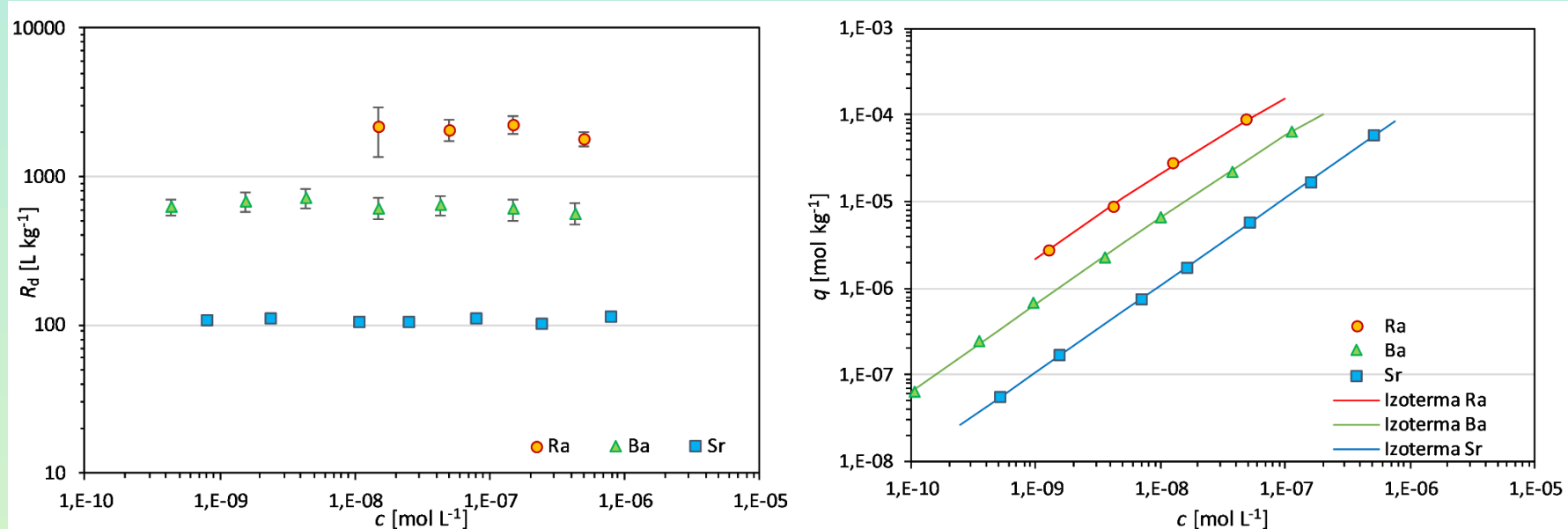
- Stanoveny na základě kinetického sorpčního experimentu

Veličina	L/S = 250 L kg ⁻¹	L/S = 500 L kg ⁻¹	Závěr
E_A [kJ mol ⁻¹]	13,7	22,1	Řídícím dějem je difuze
ΔH [kJ mol ⁻¹]	-11,2	-10,0	Exotermický proces
ΔS [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]	0,043	0,050	Samovolně probíhající proces

Tab. 1: Aktivační energie, entalpie a entropie sorpce Ra na CSH

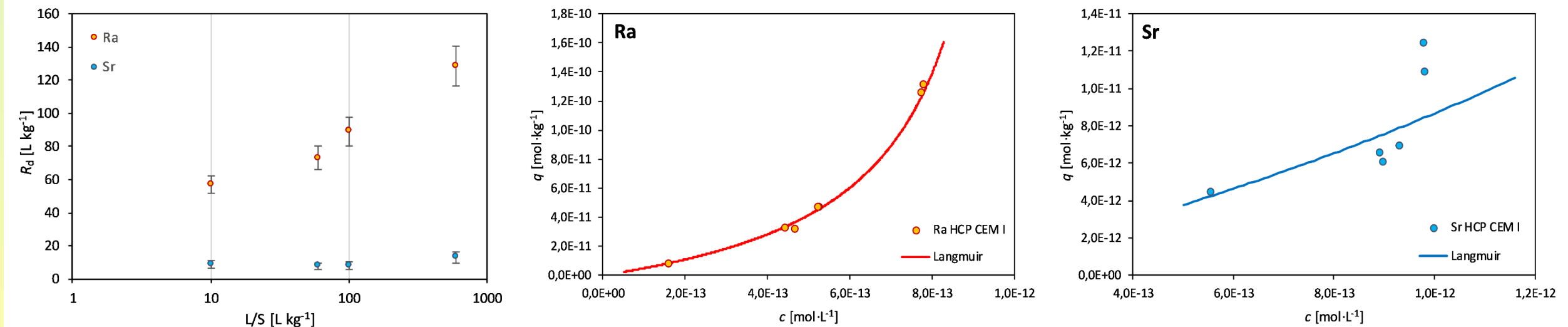
IZOTERMA

- Sorpční izotermy Ra, Ba a Sr na CSH se blíží linearitě; R_d rostou v pořadí: Sr (~ 100 L kg⁻¹) < Ba (~ 650 L kg⁻¹) < Ra (~ 2000 L kg⁻¹)



Obr. 1: Distribuční poměry ²²⁶Ra, ¹³³Ba a ⁹⁰Sr při sorpci na CSH a vyhodnocení Langmuírovou izotermou – lineární tvar

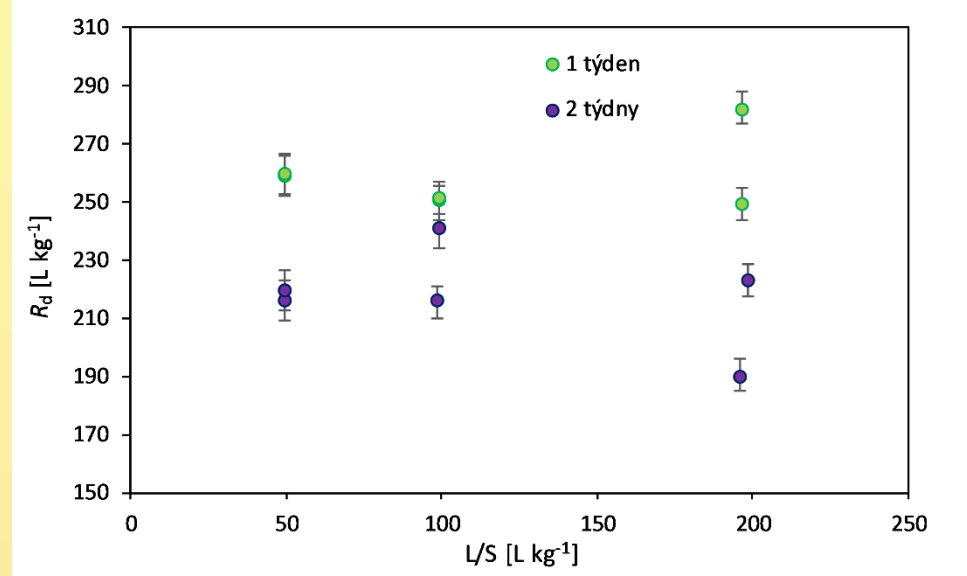
- Rozdílné chování Ra a Sr při sorpci na HCP CEM I, izoterma Sr se blíží linearitě, zatímco izoterma Ra má jasně konvexní charakter; $R_d \sim 60$ – 130 L kg⁻¹ pro Ra a ~ 9 L kg⁻¹ pro Sr



Obr. 2: Distribuční poměry ²²³Ra a ⁸⁵Sr při sorpci na HCP CEM I a vyhodnocení Langmuírovou izotermou – Ra konvexní tvar, Sr téměř lineární

CaCO₃

- Sorpce Ra na čistý CaCO₃ dosahuje hodnot v rozmezí 200–300 L kg⁻¹ a tento materiál tedy vedle CSH přispívá k zachycování Ra na cementových materiálech



Obr. 3: Sorpce ²²³Ra na CaCO₃

ZÁVĚRY

- Získané hodnoty entropie, entalpie a aktivační energie pro dva poměry fází L/S popisují sorpci Ra na CSH jako samovolně probíhající exotermický proces, jehož řídícím dějem je difuze.
- Hodnoty R_d sorpce radia v rozsahu poměru fází L/S 10–600 L kg⁻¹ na HCP CEM I dosahují rozmezí 60–130 L kg⁻¹ a vzrůstají s vyšším L/S – konvexní tvar izotermy. R_d pro stroncium se pohybují okolo 9 L kg⁻¹ a s poměrem L/S se nemění – lineární izoterma.
- Hodnoty R_d pro sorpci na CSH byly přibližně 100 L kg⁻¹ pro Sr, 650 L kg⁻¹ pro Ba a 2000 L kg⁻¹ pro Ra. Sorpční izotermy jsou pro danou koncentraci lineární.
- CaCO₃, který se přirozeně vyskytuje v cementových materiálech sorbuje radium s distribučními poměry v rozmezí 200–300 L kg⁻¹ a přispívá k jeho zachycování v cementových materiálech.

REFERENCE

- Tits, J., Iijima, K., Wieland, E., Kamei, G., 2006a. The uptake of radium by calcium silicate hydrates and hardened cement paste. Radiochim. Acta 94, 637–643.
- Tits, J., Wieland, E., Müller, C.J., Landesman, C., Bradbury, M.H., 2006b. Strontium binding by calcium silicate hydrates. J. Colloid Interface Sci. 300, 78–87.
- Wieland, E., Tits, J., Kunz, D., Dähn, R., 2008. Strontium uptake by cementitious materials. Environ. Sci. Technol. 42, 403–409.
- Lange, S., Kowalski, P.M., Pšenička, M., Klinkenberg, M., Rohmen, S., Bosbach, D., Deissmann, G., 2018. Uptake of ²²⁶Ra in cementitious systems: A complementary solution chemistry and atomistic simulation study. Appl. Geochemistry 96, 204–216.
- Distler, P., Stamberg, K., John, J., Harwood, L.M., Lewis, F.W., 2020. Thermodynamic parameters of Am(III), Cm(III) and Eu(III) extraction by CyMe₄-BTPhen in cyclohexanone from HNO₃ solutions. J. Chem. Thermodyn. 141.

PODĚKOVÁNÍ

- Tato práce vznikla za podpory projektu Evropské unie pro výzkum a odbornou přípravu v rámci programu Horizont 2020 Evropského společenství pro atomovou energii (EURATOM) (H2020-NFRP-2014/2015) v rámci grantové dohody č. 662147 (CEBAMA), grantu Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS19/193OHK4/3T/14 a projektu „Centrum pokročilých aplikovaných přírodních věd“ Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR CZ.02.1.01/0.0/0.0/16 019/0000778 spolufinancovaného Evropskou unií.