



BME

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA**

**Boroszilikát üvegek összetételének optimalizálása urán és
lantanoidák stabilizálására**

Tézisfüzet

Szerző: Tolnai István

Témavezető: Dr. Fábián Margit

HUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont

Energia- és Környezetbiztonsági Intézet, Környezetfizikai Laboratórium

**HUN
REN**



Energiatudományi
Kutatóközpont

Budapest

2025

BEVEZETÉS

A radioaktív anyagok mindennapi használata életünk szerves részét képezi. A mezőgazdaságban, az élelmiszeriparban és az orvostudományban egyaránt alkalmazzák őket, a tápanyagok mozgásának vizsgálatától és az élelmiszerek tartósításától kezdve egészen a diagnosztikai és terápiás eljárásokig. Mindezen folyamatok, valamint az energiatermelés során radioaktív hulladékok keletkeznek, amelyek biztonságos kezelése és elhelyezése kiemelt fontosságú feladat.

A sugárzás és radioaktivitás fogalmai legtöbbször az atomreaktorokhoz kapcsolódnak, amelyek biztonságos működésükkel jelentős mértékben hozzájárulnak a villamosenergia-termeléshez. Működésük és leszerelésük során azonban különböző aktivitású radioaktív hulladékok keletkeznek, amelyek közül a legnagyobb kihívást a hosszú felezési idejű radionuklidok jelentik, amelyek a kiegészítő fűtőelemekből származnak. A radioaktív hulladékok kezelése, illetve a keletkező hulladék mennyiségének csökkentése a nukleáris ipar egyik legfontosabb feladata.

A folytonos üzem, illetve az erőművek leszerelése kapcsán, a növekvő mennyiségű radioaktív hulladék biztonságos és hosszú távú tárolására többféle megoldás létezik. Társadalmi szempontból elfogadott, mérnöki szempontból megalapozott eljárás a mélységi geológiai tárolókban történő hulladék elhelyezés, ahol a természetes és mesterséges gátak együttes alkalmazásával biztosítható a hulladék elszigetelése a környezettől. Az elhelyezést megelőzően a hulladékot kezelni és stabilizálni kell, hogy azok térfogata csökkenjen és biztonságos, jól kezelhető formába kerüljenek.

A nagy aktivitású radioaktív hulladékok stabilizálásának egyik leghatékonyabb eljárása a vitrifikáció, melynek során a hulladékot magas hőmérsékletű olvasztással üvegbe ágyazzák, a folyamatot a hulladék kondicionálásának nevezzük. Franciaországban a vitrifikáció alkalmazása már évtizedek óta ipari méretekben bevált gyakorlatnak számít. A tapasztalatok igazolják, hogy a boroszilikát üvegbe történő hulladékstabilizálás hosszú távon is biztonságos, megbízható technológiai megoldást jelent a nagy aktivitású radioaktív hulladékok kondicionálására.

CÉLKITŰZÉS

A villamos energia atomenergiával történő előállítása során keletkező különböző aktivitású hulladékok közül a kiégett fűtőelemek vagy azok reprocesszálása során keletkező nagy aktivitású hulladékok tárolása és biztonságos elhelyezése kiemelt feladat. A radioaktív hulladékok elhelyezésének első lépése a kondicionálás, a hulladék mátrix-anyagban való stabilizálása. A nagy aktivitású radioaktív hulladékok kondicionálására – a nemzetközi szakvélemények alapján – a legalkalmasabb anyag az amorf üvegmátrix, amelyet vitrifikációs eljárással állítunk elő. Az üvegmátrix alkalmazása elsősorban aktinoidák (U, Np, Pu, Am, Cm) kondicionálására célszerű, mivel ezek az izotópok stabilan beépülnek az üveg amorf szerkezetébe és hosszú távon is kémiaiilag inert, biztonságos formában stabilizálhatók.

Irodalmi adatok alapján feltérképeztük a potenciális üvegtípusokat és megállapítottuk, hogy a radionuklidok stabilizálásra az egyik legjobb módszer a boroszilikát üvegben történő beágyazás, mely üvegek kiváló mechanikai és szerkezeti tulajdonságokkal rendelkeznek: a radionuklidok beépülnek a mátrix szerkezetébe, a kioldódási arányuk alacsony, az előállításuk gazdaságos. Korábbi vizsgálatok igazolták, hogy a $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaO-ZrO}_2$ alapszerkezetű oxidrendszer akár 30 m/m% UO_3 beépülését is biztosítani tudja, miközben stabil, amorf szerkezetet alakít ki kristályos fázisok megjelenése nélkül.

Kutatásom célja a $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaO-ZrO}_2$ ötkomponensű boroszilikát üveg összetételének optimalizálása, hogy ez minél nagyobb mennyiségben és minél különbözőbb radionuklidok stabilizálására legyen egyaránt alkalmas. Az előállítást követően célt az összetételek vizsgálata szerkezeti és kémiai szempontból, ami hozzájárul ahhoz, hogy megértsük, hogy az adott radionuklidok hogyan, milyen arányban és milyen stabilitással képesek beépülni az üveg alapszerkezetébe. Munkám során az aktinoidák stabilizálására keresek megoldást, a $(55)\text{SiO}_2(25)\text{Na}_2\text{O}(10)\text{B}_2\text{O}_3(5)\text{BaO}(5)\text{ZrO}_2$ (mol%) összetételt véve alapul. A kísérletek során lépésről lépésre állítottam elő és vizsgáltam az egyes aktinoidákkal és lantanoidákkal adalékolt üvegösszetételeket, majd ezeket együttesen adtam az alapösszetételhez. A laboratóriumi körülmények csak az urán használatát tették lehetővé, ezért a még vizsgálni tervezett Pu, Am, Cm beépülésére lantanoidákat használtam, ami irodalmi adatok alapján elfogadott eljárás.

Az urán a legfontosabb aktinoida komponens. A lantanoidákat (Ce, Nd, Eu) az aktinoidák (Pu, Am, Cm) kémiai analógjaiként alkalmaztam, mivel kémiaiilag hasonló

viselkedésük alapján modellezni lehet a radioaktív hulladékban legnagyobb valószínűséggel előforduló aktinoidákat. A fokozatosság elvét követve céloim megérteni az urán beépülését a mátrix üvegszerkezetébe, majd a lantanoidák (aktinoidák helyett) beépülését, és ezt követően pedig az együttes urán és lantanoidák beépülését a mátrix üvegszerkezetébe.

A szerkezet megértésére olyan mérési módszereket választottam, amelyek hagyományosan az amorf rendszerek megismerésére szolgálnak és széleskörű nemzetközi irodalmi adatok állnak rendelkezésre ahhoz, hogy az általam kapott eredményeket összevehessem az eddig közölt adatokkal. A választott mérési technikák (neutrodiffrakció, fordított Monte Carlo szimuláció, XANES, EXAFS, kioldódási és korróziós vizsgálatok) célzottan a szerkezeti és kémiai stabilitás szempontjából legfontosabb kérdésekre adnak választ. A neutrodiffrakció és a fordított Monte Carlo szimuláció az amorf szerkezet rövid- és középtávú rendezettségét tárja fel, míg a szinkrotronsugárzáson alapuló XANES és EXAFS vizsgálatok az urán és lantanoidák oxidációs állapotára, valamint lokális koordinációs környezetükre adnak választ. A kioldódási és korróziós vizsgálatok a hosszú távú kémiai stabilitás értékelését szolgálják. Az előállított mintasorozatok a következők:

A lantanoidákat tartalmazó üvegek:

Az aktinoidák kémiai viselkedésének modellezésére lantanoidákat használtam, így a radioaktív Pu helyett Ce, az Am helyett Nd és a Cm helyett Eu kerül helyettesítésre. Az üvegmátrixok előállításához üvegpépző SiO_2 és B_2O_3 oxidokat alkalmaztam, a módosítók szerepét a Na_2O és BaO töltötte be, stabilizálóként ZrO_2 került felhasználásra. Az aktinoidák modellezésére használt lantanoida komponensek: CeO_2 , Nd_2O_3 és Eu_2O_3 voltak. Az üveg szerkezetét és a lantanoidák beépülését, diffrakciós és spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltam. A „*melt-quenching*” technikával előállított minták: (90/70) m/m% [Mátrix] + (10/30) m/m% CeO_2 , (90/70) m/m% [Mátrix] + (10/30) m/m% Nd_2O_3 , (90/70) m/m% [Mátrix] + (10/30) m/m% Eu_2O_3 ahol a Mátrix: (55) SiO_2 (25) Na_2O (10) B_2O_3 (5) BaO (5) ZrO_2 (mol%) alapösszetétel. A lantanoidák koncentrációját két szélső érték között vizsgáltam, azt az esetet modellezve, amikor a vitrifikált hulladékban kisebb (10 m/m%) vagy nagyobb mennyiségű (30 m/m%) aktinoidák találhatóak. Ezek az értékek korábbi nemzetközi irodalmi adatok alapján helytállóknak bizonyultak. A neutrodiffrakciós méréseket a fordított Monte Carlo szimulációs számolással dolgoztam fel. A Ce, Nd és Eu atomok lokális szerkezetét szinkrotronsugárzáson alapuló technikákkal vizsgáltam.

Az uránt tartalmazó üvegek:

Vizgáltam önmagában csak az urán beépülését is a mátrix üvegszerkezetbe. A mintaelőállítás menete az előzővel megegyező, a hulladék modellezésére használt anyag a természetes uránt tartalmazó UO_3 volt. Az előállított minták a következők: $(100-X)$ m/m% [Mátrix] + X m/m% UO_3 , ahol az $X = 10; 20; 30; 40$ és a Mátrix: $(55)\text{SiO}_2(25)\text{Na}_2\text{O}(10)\text{B}_2\text{O}_3(5)\text{BaO}(5)\text{ZrO}_2$ (mol%). A neutrodiffrakciós méréseket a fordított Monte Carlo szimulációs számolással dolgoztam fel. Az urán mintasorozatot úgy terveztem meg, hogy széles koncentrációtartományt fedjen le, illetve itt szerettem volna kideríteni, mi az a maximális urán-oxid tartalom, amit még az üvegmátrix amorf állapotban stabilizálni tud. Az U oxidációs állapotáról az U L_{III} -élénél felvett XANES spektrumok szolgáltatottak adatot, az U környezetének megismeréséhez EXAFS vizsgálatokat végeztem.

A lantanoidákat és uránt tartalmazó üvegek:

A koncepció továbbfejlesztése, hogy a mátrixüveg összetételhez $(55)\text{SiO}_2(25)\text{Na}_2\text{O}(10)\text{B}_2\text{O}_3(5)\text{BaO}(5)\text{ZrO}_2$ (mol%) – a hulladékegységet szimulálva – vegyes (összetételben és koncentrációban is) lantanoida/urán-oxid keveréket adok és vizsgálom a stabil beépülés módját, egymást kiegészítő szerkezeti módszerek alkalmazásával. Sikerült ezt a mintasorozatot előállítani, az összetételek a következők: 70 m/m% [Mátrix] + 20 m/m% UO_3 + 10 m/m% CeO_2 ; 70 m/m% [Mátrix] + 20 m/m% UO_3 + 10 m/m% Nd_2O_3 ; 70 m/m% [Mátrix] + 20 m/m% UO_3 + 10 m/m% Eu_2O_3 ; 60 m/m% [Mátrix] + 10 m/m% UO_3 + 10 m/m% CeO_2 + 10 m/m% Nd_2O_3 + 10 m/m% Eu_2O_3 . A vegyes összetételeknél a 20 m/m% urán-oxid és 10 m/m% lantanoida-oxid koncentrációkat alkalmaztam, az egykomponensű rendszerek (csak urán-oxidot, vagy csak lantanoida-oxidot tartalmazó összetételek) vizsgálataiból és irodalmi adatok alapján választottam, mivel ezek a koncentrációk önmagukban jó eredményeket mutattak, és ezáltal alkalmasak lehetnek a különböző komponensek együttes kölcsönhatásainak tanulmányozására is. Az egyenlő arányú ($10-10-10-10$ m/m%) urán- és lantanoida-oxid összetételt a korábbi, 10 m/m%-os egykomponensű rendszerek kedvező stabilitási eredményei alapján határoztam meg.

Mivel a kondicionált hulladékot mélységi geológiai tárolóban, többszörös gátrendszerrel biztosítva kell elhelyezni, az üveges hulladékformák jelentik az első védelmi gátat. Ennek megfelelően a boroszilikát modellhulladék-üvegek hosszú távú viselkedését és kémiai ellenállóképességét kioldódási kísérletekkel vizgáltam. A kioldódási teszteket Milli-Q

Type 1 Ultrapure (MQ-víz), valamint a Bodai Agyagkő Formációra (BAF) jellemző albitos agyagkő pórusvíz kémiai összetétele alapján készített szintetikus pórusvíz alkalmazásával végeztem el, tekintettel arra, hogy a BAF Magyarországon potenciális befogadókőzetként szerepel nagy aktivitású hulladékok elhelyezésére.

A többszörös gátrendszer elvét tovább követve, az üvegmátrix magas hőmérsékleten, nagy nyomáson, telített közegben való viselkedésének megértéséhez, korróziós kísérletet végeztem, a felületi reakcióképesség vizsgálatával. Az üvegben kondicionált hulladék más felülettel is érintkezik, jelen esetben a fémhordó falával, amelybe bele van öntve. Továbbá számolni kell a hordó és a tömedékelőanyag egymásra gyakorolt hatásával is, amely kísérletünkben a bodai agyagkő volt. A korróziós viselkedés megértése hozzájárul ahhoz, hogy megbecsüljük, hogy hosszútávon, hogyan fog viselkedni a vizsgált hulladékmátrix, továbbá, hogy a kiválasztott fémhordó alkalmas-e a tárolásra. A kísérlet során használt üvegmátrix $(55)\text{SiO}_2(25)\text{Na}_2\text{O}(10)\text{B}_2\text{O}_3(5)\text{BaO}(5)\text{ZrO}_2$ (mol%) összetétel volt, a fém konténer modellezésére vasforgácsot alkalmaztam, valamint tömedékelő anyagként porított bodai agyagkövet használtam. A felületvizsgálatokhoz SEM/EDX és XPS mérési módszereket alkalmaztam. Az oldatvizsgálathoz ICP-OES és ionkromatográf (IC) módszerek álltak a rendelkezésemre.

EREDMÉNYEK

A lantanoidákat tartalmazó üvegek eredményeinek összefoglalása

(55)SiO₂(25)Na₂O(10)B₂O₃(5)BaO(5)ZrO₂ (mol%) összetételű boroszilikát üveghez külön-külön 10 m/m% és 30 m/m% CeO₂, Nd₂O₃, illetve Eu₂O₃ lantanoida-oxidot adtam. Az üvegeket neutrondiffrakciós vizsgálattal RMC szimulációval és XANES/EXAFS módszerrel jellemeztem. Az RMC szimuláció és a neutrondiffrakciós kísérleti adatok egybehangzóan azt mutatják, hogy a Ln-oxidokat tartalmazó boroszilikát üvegek alapszerkezete vegyes ³B-O-⁴Si és ⁴B-O-⁴Si egységekből épül fel. A BO₃ és BO₄ egységek aránya erősen függ a Ln-tartalomtól, és a BO₄ egységek képződése a növekvő Ln-oxid tartalommal arányosan nő.

A Ce-O, Nd-O és Eu-O kötéstávolságokra és koordinációs számokra vonatkozó adatok, továbbá a másodsomszédokra vonatkozó parciális párkorrelációs függvények (Ce, Nd, Eu és a hálózatópítő Si, B atomok között) azt támasztják alá, hogy a lantanoidákat tartalmazó üvegek stabil alapszerkezettel rendelkeznek.

A XAFS mérés során kapott Ln-abszorpciós finomszerkezet jól egyezik az RMC szimuláció eredményeivel. A lantanoidák körüli lokális szerkezet mindkét vizsgálatban azonos. A parciális párkorrelációs függvények $g_{Nd-O}(r)$ és $g_{Eu-O}(r)$ hasonló csúcspozíciókat mutatnak, ugyanakkor az EXAFS eredményekből származó másodsomszédok erősen befolyásolják az RMC értékeket. Mindkét kísérlet alátámasztja a Si- és B-környezet jelenlétét a lantanoidák körül, ami alapján kijelenthető, hogy a lantanoidák beépülnek a Mátrix szerkezetbe.

A Mátrix komponenseinek és a lantanoidáknak a kioldódási jellemzői eltérőek, azonban a mintasorozaton belül hasonló tendenciát mutatnak. A Ce, Nd és Eu kioldódott mennyisége idővel csökken, ami arra utal, hogy a vizsgált összetételek hosszú távon alkalmasak lehetnek a kiválasztott aktinoidák (Pu, Am, Cm) helyettesítőinek stabilizálására.

Az uránt tartalmazó üvegek eredményeinek összefoglalása

Uránt tartalmazó boroszilikát összetételt vizsgáltam, ahol a Mátrix összetételhez 10, 20, 30 és 40 m/m% urán-oxidot adtam. Neutrondiffrakciós mérésekkel, valamint RMC szimulációval és röntgenabszorpciós technikákkal (XANES, EXAFS) vizsgáltam az üveg szerkezetét annak érdekében, hogy feltárjam az urán hatását a boroszilikát üveg szerkezetére, különös tekintettel a B-O, Si-O, Na-O környezetekre, valamint, hogy választ adjak az urán

üvegben történő beépülésére. A mintasorozat kémiai ellenállóképességét kioldódási kísérletekkel vizsgáltam.

A neutrondiffrakciós vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az urán növekvő koncentrációja mellett is stabil, amorf összetételeket állítottam elő. RMC számítások alapján az üveg alapszerkezetét alapvetően ${}^4\text{Si-O-}^3\text{B}$ és ${}^4\text{Si-O-}^4\text{B}$ egységek alkotják. Az urán koncentrációjának növekedésével a ${}^4\text{Si-O-}^3\text{B}$ kötések dominánsabbá válnak. Az urán jellemzően nem hídképző oxigénatomokkal alkot kötésekkel axiális pozícióban, amelyek nem létesítenek aktív kapcsolatot más atomokkal, például bórral vagy szilíciummal. Ez a jelenség a bór koordinációs számának 4-ről 3-ra történő csökkenésére utal. Az EXAFS illesztés megerősítette, hogy a mintákban az urán, U^{VI} uranilként van jelen, vagyis lineáris elrendezésben 2 oxigénatommal ($\text{O}=\text{U}=\text{O}$) és további 4 oxigénatommal egy ekvatoriális síkban, míg az U^{V} oktaéderes koordinációban található meg, a pentavalens és hexavalens urán aránya a mintasorozaton belül hasonlóan bizonyult.

A kioldódási vizsgálatok alapján jelentős különbség figyelhető meg a 10-20 $m/m\%$ és a 30-40 $m/m\%$ UO_3 -ot tartalmazó minták elemeinek kioldott koncentrációi között. Az alacsonyabb UO_3 -tartalmú minták esetében a kioldódási folyadékokban mért Si-, B- és Na-koncentrációk magasabbak, mint a Mátrixban, míg 30 $m/m\%$ UO_3 -tartalomtól kezdődően alacsonyabb értékek mérhetők a Mátrixhoz képest. A Mátrix-U30 minta Si és B kioldódási sebessége a legalacsonyabb az UO_3 -tartalmú minták közül, értékei még a Mátrixnál is alacsonyabbak. Az U kioldódási sebessége a Mátrix-U30 mintasorozat esetében a legalacsonyabb az összes UO_3 -tartalmú minta közül.

Következésképpen megállapítható, hogy a vizsgált boroszilikát Mátrix akár 40 $m/m\%$ UO_3 befogadására is alkalmas, ami jelentős potenciált jelent a nagy aktivitású nukleáris hulladékok kezelésében való alkalmazásra. A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy még a 40 $m/m\%$ UO_3 tartalmú minta esetén is az urán stabilan beépült a Mátrix alapszerkezetébe, a radioaktív izotóp jelenléte nem okozott kimutatható szerkezeti változást.

A lantanoidákat és uránt tartalmazó üvegek eredményeinek összefoglalása

Lantanoida-urán tartalmú boroszilikát üveg mintákat állítottam elő, majd neutrondiffrakciós mérésekkel, röntgenabszorpciós és RMC módszerrel határoztam meg a szerkezetüket. Emellett PCT-B tesztet is végeztem annak érdekében, hogy meghatározzam a pórusvízbe merített üvegminták kémiai ellenállóképességét.

A neutrondiffrakció és a fordított Monte Carlo szimulációk megerősítették, hogy a kevert U és Ln tartalmú üvegek alapszerkezete megegyezik a Mátrix alapszerkezetével, amely tetraéderez SiO₄ egységekből és vegyes BO₃/BO₄ egységekből épül fel. Az U-tartalmú mintákhoz hasonlóan, az U és Ln együttes adalékolása nem eredményezett jelentős szerkezeti változást a Mátrixhoz képest. Az U köztes oxidként viselkedik, és csökkenti a négyes koordinátságút bór mennyiségét, a Ln-ionok hálózatomódosítóként hatnak, és a B-O koordináció eltolódását eredményezi 3-ról 4-re. A mintákban csökken a nem hídképző oxigének aránya, miközben végbemegy a BO₃ + O⁻ → [BO₄]⁻ izomerizáció.

Az U L_{III}-élnél felvett spektrumok modellezése során az uránt, U^{VI} uranil formában (lineáris O=U=O elrendezésben és 4 ekvatoriális oxigénatommal), valamint az U^V oktaéderez koordinációval vettem figyelembe. Megjegyzendő, hogy a korábbi U-tartalmú üvegmintákhoz képest a U^V-O kötэшossz enyhén, 0,05-0,07 Å értékkel megnőtt, továbbá fokozott statikus rendezetlenség volt megfigyelhető az U^VO₅ oktaéderekben. Emellett az Nd szerkezeti szerepét nem befolyásolta sem az U, sem a Ce, sem pedig az Eu jelenléte. A MUCe mintában az LCF analízis 3,9% Ce^{IV}-tartalmat igazolt, míg a MUCNE mintában jelentősebb (≈12,3%) Ce^{IV} arányt mutatott ki. Redoxérzékenység nem volt megfigyelhető: a Nd mind a MUNd, mind a MUCNE mintákban kizárólag Nd^{III} oxidációs állapotban volt jelen. Hasonlóan, az Eu-tartalmú minták is kizárólag Eu^{III} ionokat tartalmaztak. Az U L_{III}-él LCF analízise nem mutatta ki az U^{IV} jelenlétét, a mintákban következetesen U^{VI} és U^V volt jelen hasonló arányban.

A PCT teszt eredményei minden folyadékmintában megnövekedett Si-, B- és Na-koncentrációt mutattak, ami az üveg oldódására utal. Ezek a koncentrációk minden minta esetében a vizsgálati idő függvényében növekedtek, a legmagasabb értékeket a MUNd mintában mértem. A kapott adatok arra utalnak, hogy a MUNd minta gyengébb szerkezetű üveget eredményez, ezzel szemben a MUCNE minta a kioldódás során a legstabilabb szerkezetet mutatja.

A vizsgált boroszilikát üvegmátrix alkalmas nagy koncentrációjú együttes lantanoidák és urán stabil befogadására, ami alkalmassá teszi a többkomponensű hulladék befogadására.

A laboratóriumi MGR-modell rendszer eredményeinek összefoglalása

Kísérleteim során egy összetett modell-kísérleti egység felépítésével, a mérnöki gátrendszer anyagainak az egymásra gyakorolt hatását vizsgáltam, a tárolás során feltételezett körülmények között, az idő függvényében. A kísérleti időszak 3, 7 és 12 hónapos

időintervallumban zajlott, ezt követően post-mortem vizsgálatokat végeztem az üveg, vas és agyag anyagokon. A boroszilikát üveg főbb elemei a Si, O, Na, Zr és Ba, mindegyike kimutatható volt EDX analízissel a vizsgált 3, 7 és 12 hónap után is. Bár másodlagos fázisok nem voltak azonosíthatók és átalakulási réteg sem figyelhető meg a boroszilikát üvegmintákon egyik esetben sem a 20 keV energiájú visszaszórt elektronképek ($\approx \mu\text{m}$) felbontásán belül, az anyag elemi összetétele kis mértékben változott. Ez azt jelenti, hogy az információmélységén belüli ($\approx 1 \mu\text{m}$) az átlagos összetétel nem változott. Kiegészítő felületi elemzést végeztünk XPS módszerrel közvetlenül a Mátrix mintán, az esetleges változások és másodlagos fázisok képződésének vizsgálatára. Az eredmények szerint a Si és O felületi (5 nm mélység esetén) összetétele 3 hónap után lényegében változatlan maradt, míg a Na és Ba koncentrációja csökkent. A bór jelenléte az XPS információmélységén belül nem volt kimutatható. A legjelentősebb megfigyelés a porusvízből származó Mg- és Ca-kiválás volt a boroszilikát üveg felületén, amely passziváló réteg kialakulásához vezethet.

Az ICP-OES eredmények szerint a kioldódott bór mennyisége növekszik. Az üvegalkotó elemek közül a kioldódott Ca és Mg koncentrációja csökken, ami összhangban áll az XPS eredményekkel, míg a K, Si és Na koncentrációja növekszik. Az ionkromatográfiás mérések során megállapítottam, hogy a Cl^- és SO_4^{2-} ionok koncentrációja még a hosszú kísérleti időtartam alatt sem növekedett számottevően.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a vizsgált körülmények között (12 hónap, 80°C) a mérnöki gátrendszer modellezett komponensei kis mértékben gyakorolnak egymásra hatást, egyenként megőrzik integritásukat, ami a mélységi védelem alapelve. A boroszilikát üveg a vizsgált körülmények között stabilan viselkedik, másodlagos fázis nem alakul ki. A vasforgácson korróziós termék nem azonosítható. Három párhuzamos vizsgálatunk alapján a BAF ásvány komponensei nem lépnek reakcióba a másik két anyag komponenseivel, és lassítják az üveg szerkezeti átalakulását, az üvegmátrix vízzel való érintkezése során végbemenő korróziós folyamatokat, a hálózatot alkotó Si-O és B-O kötések hidrolízisét, valamint a kioldódás és a másodlagos fázisok kialakulásának kezdetét.

ÖSSZEFOGLALÓ

Dolgozatomban különböző összetételű boroszilikát üvegek előállítását és szerkezeti jellemzését végeztem el azzal a céllal, hogy megvizsgáljam potenciális alkalmazhatóságukat különböző típusú és mennyiségű nagy aktivitású radioaktív hulladékok stabilizálására. Az alkalmazott „Mátrix” $(55)\text{SiO}_2(25)\text{Na}_2\text{O}(10)\text{B}_2\text{O}_3(5)\text{BaO}(5)\text{ZrO}_2$ (mol%) összetételhez, különböző mennyiségben lantanoida-oxidokat (CeO_2 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3) és urán-trioxidot (UO_3), valamint ezek különböző keverékét adtam. Az így előállított üvegösszetételeken szerkezeti és korróziós vizsgálatokat végeztem.

A szerkezeti elemzéseket neutrondiffrakciós mérésekkel, valamint XANES és EXAFS spektroszkópiával végeztem. A neutrondiffrakciós, valamint az EXAFS adatokat fordított Monte Carlo szimulációval dolgoztam fel. Az eredmények alapján a lantanoidák és az urán is stabilan beépülnek az üveg szerkezetébe. Az amorf jelleg az adalékolás mértékétől függetlenül megmaradt, kristályos fázist nem azonosítottam. Az urán a vizsgált mintákban U^{V} és U^{VI} oxidációs állapotban van jelen és jellemzően nem hidképző oxigénatomokkal alkot kötéseket.

A különböző összetételű minták közül a csak lantanoidákat, csak uránt, valamint ezek különböző keverékét tartalmazó üvegek is jól meghatározott szerkezettel jellemezhetők. A szerkezeti adatok alapján a Mátrix stabilan befogadja az urán és lantanoida atomokat. Az uránt és lantanoidákat vegyesen tartalmazó összetételek esetén sem alakult ki kedvezőtlen szerkezeti átrendeződés.

A kémiai ellenállóság vizsgálatára kioldódási kísérleteket végeztem MQ-víz és szintetikus bodai pórúsvíz alkalmazásával. A mérések alapján a minták alapszerkezetét biztosító Si- és B-atomok alacsony kioldódási sebességgel jellemezhetők. A Ce, Nd és Eu kioldódása a vizsgált időtartam során csökkent, ami az üvegszerkezetben való stabilizálódásukra utal. A kioldódási vizsgálatok alapján a 10-20 m/m% és a 30-40 m/m% UO_3 -tartalmú minták között eltérés mutatkozik: az alacsonyabb UO_3 -tartalmú mintákból több Si, B és Na oldódik ki, míg magasabb UO_3 -tartalomnál ezek koncentrációja alacsonyabb a Mátrix eredményeihez képest.

A tárolási körülmények modellezésére laborléptékű tárolórendszert építettem, amelyben az üveg, a vas, valamint a bodai agyagos kőzet egymásra gyakorolt hatását vizsgáltam három különböző időintervallumban (3, 7 és 12 hónap). A SEM, XPS és oldatelemzési eredmények alapján a komponensek között minimális kölcsönhatás figyelhető meg, az üveg felületén kezdetleges passzíváló réteg alakult ki. A vas korróziója nem volt kimutatható.

Az eredmények alapján a vizsgált Mátrix stabil szerkezeti tulajdonságokkal rendelkezik, biztosítva a lantanoidák és urán nagy koncentrációjú beépülését. Valamennyi minta a vizsgált időintervallumban és a tárolási körülmények között (80 °C és pórusvízre telített állapot) a szerkezetet drasztikusan befolyásoló kémiai hatásoknak ellenáll. Ezen eredmények alapján a Mátrix összetétel ajánlható, mint potenciális alapösszetétel a reprocessálás során visszamaradt nagy aktivitású radioaktív hulladékok kondicionálására.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

TÉZISPONTOK

[1]

Lantanoida-oxidokat (CeO_2 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3) tartalmazó boroszilikát üvegeket állítottam elő különböző Ln-oxid koncentráció-tartalommal (10/30) $m/m\%$. A szerkezetvizsgálat alapján igazoltam, hogy valamennyi lantanoida másodsomszéd távolsággal kötődik a szerkezetet alkotó Si-, B-atomokhoz, így stabilan beépülnek az ${}^4\text{Si-O-}{}^3,4\text{B}$ vegyes egységek által alkotott alapszerkezetbe. Megállapítottam, hogy a kioldódott Si- és B-atomok nem veszélyeztetik az alapszerkezet stabilitását, a Ce, Nd és Eu kioldódása a vizsgált időtartam során csökkent, ami stabil szerkezetre utal.

Kapcsolódó publikáció:

M. Fabian, F. Pinakidou, I. Tolnai, O. Czompoly, J. Osan

Lanthanide (Ce, Nd, Eu) environments and leaching behavior in borosilicate glasses

Scientific Reports 11 : 1 Paper: 13272 , 15 p. (2021)

<https://doi.org/10.1038/s41598-021-92777-w>

[2]

Urán-trioxidot tartalmazó boroszilikát üvegsorozatot állítottam elő eltérő UO_3 koncentrációval (10/20/30/40 $m/m\%$), ahol az urán beépülését vizsgáltam. A szerkezeti eredmények alapján igazoltam, hogy a Mátrix akár 40 $m/m\%$ UO_3 -ot is képes befogadni, amely az eddig ismert legnagyobb koncentráció. Az urán jellemzően $\text{U}^{\text{V}}/\text{U}^{\text{VI}}$ formában van jelen, az UO_3 koncentráció növekedése a ${}^4\text{Si-O-}{}^3\text{B}$ egységek kialakulásának kedvez. A kioldódási kísérletek alapján megállapítottam, hogy a 30 $m/m\%$ UO_3 -ot tartalmazó üvegösszetételnél mért Si, B és U kioldódási sebessége a legkisebb a mintasorozaton belül, ezáltal ezt az összetételt tekintem a legstabilabbnak.

Kapcsolódó publikáció:

I. Tolnai, J. Osan, F. Pinakidou, Zs. Kovacs, M. Fabian

Effects of UO_3 on the structure, thermal and chemical stability of borosilicate glass matrix

Journal of Non-Crystalline Solids 637 Paper: 123054 , 13 p. (2024)

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123054>

[3]

Saját receptúra szerint, lantanoida-oxid és urán-trioxid együttes, de különböző koncentrációjú hozzáadásával (20 m/m% UO_3 + 10 m/m% CeO_2 , 20 m/m% UO_3 + 10 m/m% Nd_2O_3 , 20 m/m% UO_3 + 10 m/m% Eu_2O_3 , valamint 10 m/m% UO_3 + 10 m/m% CeO_2 + 10 m/m% Nd_2O_3 + 10 m/m% Eu_2O_3) állítottam elő boroszilikát üvegsorozatot. A szerkezeti eredmények alapján megállapítottam, hogy az U- és Ln-oxidok együttes adalékolása nem befolyásolta Si-O-B alapszerkezet kialakulását, az urán-trioxid köztes oxidként viselkedik, míg a lantanoidák hálózatomódosítóként vannak jelen. Az urán U^{VI} uranil formában (lineáris $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ elrendezésben és 4 ekvatoriális oxigénatommal), valamint az U^{V} oktaéderes koordinációban van jelen. A lantanoidák Ce^{III} , Nd^{III} és Eu^{III} oxidációs formában vannak jelen. Az adott mintában együttesen jelenlévő U/Ln egymás oxidációs állapotát nem befolyásolják. A kioldódási kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy a 10 m/m% UO_3 + 10 m/m% CeO_2 + 10 m/m% Nd_2O_3 + 10 m/m% Eu_2O_3 adalékolású minta rendelkezik a legstabilabb szerkezettel, míg a 20 m/m% UO_3 + 10 m/m% Nd_2O_3 adalékolású minta kémiai ellenállóképessége a legkisebb.

Kapcsolódó publikáció:

I. Tolnai, J. Osan, P. Jovari, F. Pinakidou, A. Sulyok, M. Fabian

Structural characterization of uranium and lanthanide loaded borosilicate glass matrix

Scientific Reports 15 : 1 Paper: 28352 , 19 p. (2025)

<https://doi.org/10.1038/s41598-025-13166-1>

[4]

Méretarányos mérnöki gátrendszert terveztem, ahol a gátrendszer anyagainak (üveg/vas/agyag) egymásra gyakorolt hatását vizsgáltam egy laborléptékű kísérleti elrendezésben, 3, 7, 12 hónapos időintervallumban. A boroszilikát üveg szerkezete a vizsgált körülmények között (12 hónap és 80 °C) stabil marad, bár a felületen Mg-és Ca-tartalmú kiválások megfigyelhetők, másodlagos fázis nem alakul ki. A vasforgács felületén vas-oxid nem azonosítható, korróziós termék nem azonosítható. Az agyag komponensek nem lépnek reakcióba az üveggel és a vassal, viszont csökkentik azok reakcióképességét. Megállapítottam, hogy a vizsgált körülmények között a mérnöki gátrendszer három eleme alkalmasnak tűnik a tárolási koncepció kidolgozásához.

Kapcsolódó publikáció:

I. Tolnai, J. Osan, O. Czompoly, A. Sulyok, M. Fabian

Glass/steel/clay interactions in a simulated radioactive waste geological disposal system

Scientific Reports 13 : 1 Paper: 20381 , 13 p. (2023)

<https://doi.org/10.1038/s41598-023-47578-8>

TOVÁBBI PUBLIKÁCIÓK

1. A. Omondi, D. Kovacs, G. Radnoczi, Z. Horvath, I. Tolnai, A. Deak, and D. Zambo, “Symmetry breaking enhances the catalytic and electrocatalytic performance of core/shell tetrametallic porous nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 17, no. 1, pp. 261–275, 2025.
<https://doi.org/10.1039/D4NR03589E>
2. K. Dadwal, M. Fabian, I. Tolnai, S. Sharma, R. Kaur, M. Gracheva, K. Kovacs, Z. Klencsar, and A. Khanna, “Neutron, X-ray diffraction, DSC, Raman, Mössbauer and leaching studies of iron phosphate glasses and crystalline phases,” *RSC Advances*, vol. 15, no. 7, pp. 5286–5304, 2025.
<https://doi.org/10.1039/D5RA00295H>
3. S. Kurbonov, M. Pisarčik, M. Lukač, Z. Czigany, Z. Kovacs, I. Tolnai, M. Kriechbaum, V. Ryukhtin, V. Petrenko, M. Avdeev, Q. Tian, A.-M. Lacrama, and L. Almasy, “Ordered Mesoporous Silica Prepared with Biodegradable Gemini Surfactants as Templates for Environmental Applications,” *Materials*, vol. 18, no. 4, 2025.
<https://doi.org/10.3390/ma18040773>
4. G. Iklaga, M. Rostamiparsa, I. Tolnai, N. Kaposy, K. Gmeling, E. Csipa, C. Tobi, V. Gavel, P. Konya, C. Szabo, M. Fabian, Z. Szabo-Krausz, and P. Volgyesi, “Optimized cement blend for the immobilization of simulated borate radioactive liquid waste,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 334, no. 2, pp. 1553–1567, 2025.
<https://doi.org/10.1007/s10967-024-09957-x>
5. M. Fabian, E. Varga, I. Tolnai, and J. Osan, “Adsorption of Transition Metal Cations on B75 Bentonite and Behavior of the Glass/Copper/Bentonite Barrier System under Simulated Repository Conditions,” *ACS Omega*, vol. 10, no. 8, pp. 8687–8687, 2025.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.4c11699>
6. D. Zambo, D. Kovacs, G. Z. Radnoczi, Z. E. Horvath, A. Sulyok, I. Tolnai, and A. Deak, “Structural Control Enables Catalytic and Electrocatalytic Activity of Porous Tetrametallic Nanorods,” *Small*, vol. 20, no. 31, 2024.
<https://doi.org/10.1002/sml.202400421>
7. M. Furko, Z. E. Horvath, I. Tolnai, K. Balazsi, and C. Balazsi, “Investigation of Calcium Phosphate-Based Biopolymer Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 25, no. 24, 2024.
<https://doi.org/10.3390/ijms252413716>

8. M. Furko, R. Detsch, I. Tolnai, K. Balazsi, A. R. Boccaccini, and C. Balazsi, “Biomimetic mineralized amorphous carbonated calcium phosphate-polycaprolactone bioadhesive composites as potential coatings on implant materials,” *Ceramics International*, vol. 49, no. 11, pp. 18565–18576, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.231>
9. M. Rostamiparsa, I. Tolnai, O. Czompoly, M. Fabian, M. Hegedus, G. Falus, C. Szabo, M. Ovari, C. Tobi, P. Konya, P. Volgyesi, and Z. Szabo-Krausz, “The geochemical role of B-10 enriched boric acid in cemented liquid radioactive wastes,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 332, pp. 2543–2557, 2023.
<https://doi.org/10.1007/s10967-023-08913-5>
10. M. Fabian, O. Czompoly, I. Tolnai, and L. De Windt, “Interactions between C-steel and blended cement in concrete under radwaste repository conditions at 80°C,” *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, 2023.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-42645-6>
11. M. Fabian, I. Tolnai, Z. Kis, and V. Szilagy, “Characterization of Simulated Liquid Radioactive Waste in a New Type of Cement Mixture,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 41, pp. 36108–36116, 2022.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05507>
12. M. Fabian, I. Tolnai, A. Khanna, Z. Horvath, K. V. Kovacs, and Z. Kovacs, “Structural Characterization of Oxyhalide Materials for Solid-State Batteries,” *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, vol. 218, 2021.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202000682>
13. M. Krzystyniak, K. Druzbecki, I. Tolnai, and M. Fabian, “Local structure and dynamics of tungsten oxide-based glasses: insights from concurrent neutron diffraction and Compton scattering,” *Journal of Physics Communications*, vol. 5, no. 7, 2021.
<https://doi.org/10.1088/2399-6528/ac1508>