

Cementové materiály v bariérách úložišť

Petr Večerník

ÚJV Řež, a. s.

Cementové materiály v bariérách úložišť



- jsou využívány v současných úložištích jako konstrukční materiály
- jsou využívány při zpracovávání radioaktivních odpadů (matrice, zálivka)
- budou jedním z materiálů tvořících inženýrské bariéry budoucího hlubinného úložiště VJP a RAO
 - použití jako matrice RAO, těsnící a výplňové materiály, materiály ukládacích obalových souborů a materiály konstrukční
 - při kontaktu cementových materiálů s vodou dochází k výraznému zvýšení pH vodného prostředí
 - dochází ke změnám chemického složení vod i interagujících materiálů
 - dochází ke změnám mechanických, fyzikálních vlastností a mineralogie
 - je nutno znát transportní vlastnosti (sorpce, difúze) radionuklidů
- nové materiály se specifickými vlastnostmi (low-pH směsi, alternativní materiály...) - vývoj a testování

- **Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště**
Transport radionuklidů přes materiály na bázi cementu – Transport 5
- **The Full-Scale Demonstration of Plugs and Seals (DOPAS)**
Experimental pressure and sealing plug (EPSP)
- **Cement-based materials, properties, evolution, barrier functions (CEBAMA)**
WP1 - Experiments on interface processes and the impact on physical properties
- **Výzkum migrace uhlíku a jódu cementovou matricí (CIM-CZ)**
(Research of the Migration of Carbon and Iodine in a Cementitious Matrix)
- **Interakční fyzikální modely in-situ v PVP Bukov**
- **European Joint Programme on Radioactive Waste Management (EURAD)**
Cement-Organics-Radionuclide-Interactions (CORI)
- **Pre-disposal Management of Radioactive Waste (PREDIS)**
WP5 - Radioactive Liquid Organic Waste
WP7 - Cemented wastes and packages

Transport radionuklidů přes materiály na bázi cementu



- **Materiály**
 - beton Richard (obsahuje CEM III/B)
 - beton ÚJV (obsahuje CEM I)
 - cement CEM II/A-S – pasta, směs s pískem
 - cement CEM I – pasta, směs s pískem
 - cement CEM III/B – pasta, směs s pískem
- **Experimentální roztoky**

c (mg·l ⁻¹)	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	OH ⁻
SGW2	8,2	16,5	2,1	34,6	8,3	168,7	3,3	21,0	–	–
RPCW2	12,4	16,5	2,1	596,4	0,0	–	3,3	21,0	–	468,9
Ca(OH)₂	12,5	–	–	634,5	–	–	–	–	–	482,0
SGW3	9,4	89,4	0,7	1,3	0,1	163,5	18,7	10,5	9,9	–



pasta CEM II



beton ÚJV



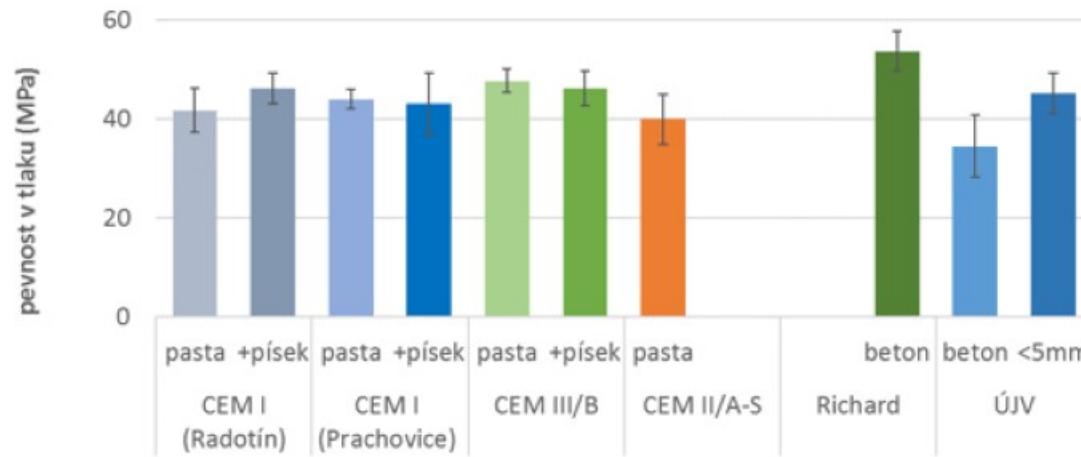
beton Richard

Transport radionuklidů přes materiály na bázi cementu



- Fyzikální, mechanické a strukturní vlastnosti**

- rentgenová difrakce
- BET analýza
- hustota pyknometricky
- FTIR analýza
- termická analýza
- porozita
- pevnost v tlaku



porozita (%)	metoda osychání	výměna voda-methanol	rtuťová porozimetrie
CEM I	$35,6 \pm 1,5$	43 ± 9	–
CEM I + písek	$15,2 \pm 1,1$	$14,9 \pm 5,6$	–
CEM II/A-S (w/c = 0,6)	$39,8 \pm 2,0$	$45,1 \pm 6,1$	$38,7 \pm 3,1$
CEM II/A-S (w/c = 0,5)	$32,7 \pm 3,2$	$42,9 \pm 8,4$	–
CEM II/A-S + písek	$13,9 \pm 1,1$	$6,5 \pm 6,5$	–
CEM III/B	$35,8 \pm 1,4$	29 ± 6	–
CEM III/B + písek	$16,9 \pm 2,3$	$16,9 \pm 3,5$	–
beton ÚJV	$18,7 \pm 0,7$	$16,9 \pm 1,6$	–
beton Richard	$15,9 \pm 0,5$	$14,6 \pm 1,4$	–

Transport radionuklidů přes materiály na bázi cementu

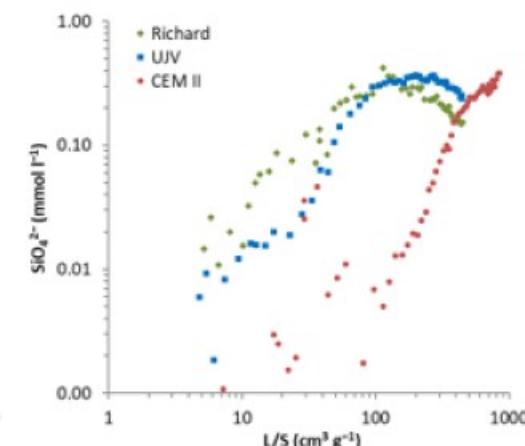
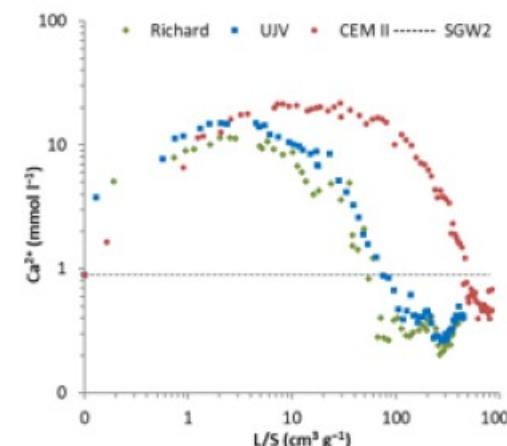
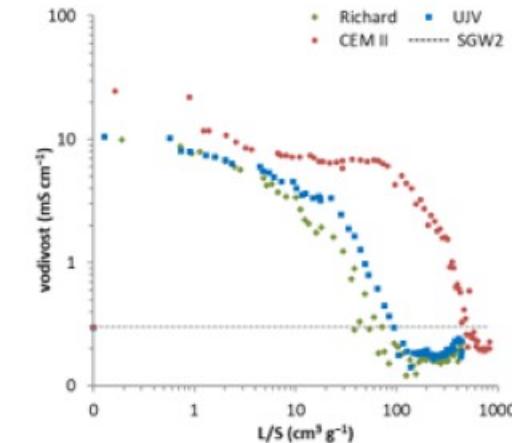
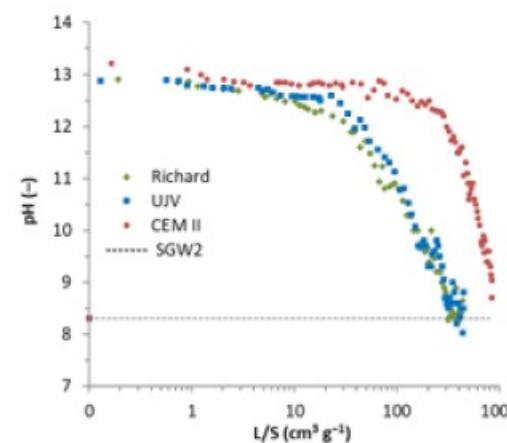


- Interakce s vodou - kolonové experimenty

- cementová pasta CEM II, beton ÚJV, beton Richard

- CEM II ukončen po 24 měsících

- chemická a mineralogická analýza



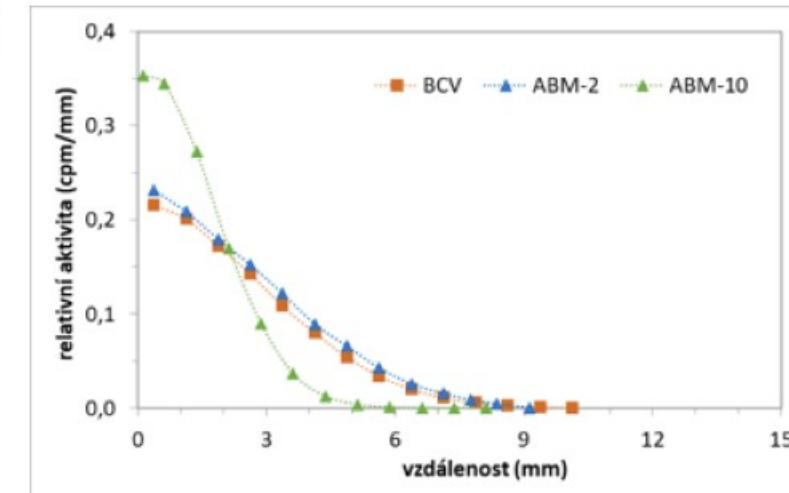
Transport radionuklidů přes materiály na bázi cementu



- **ABM – směsi bentonitu s cementem**

- společné téma s řešením ZL Experimenty UOS
- nízká propustnost směsi bentonit BCV + cement CEM I (10 % w/w)
- difúzní experimenty - planárním zdroj

materiál (tloušťka)	součinitel filtrace ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
ABM 10 % (5 mm)	$5,2 \times 10^{-14}$
ABM 10 % (5 mm)	$1,0 \times 10^{-14}$
ABM 10 % (10 mm)	$5,7 \times 10^{-14}$
ABM 10 % (10 mm)	$4,2 \times 10^{-14}$



	teoretická p_d	experimentální p_d	$D_a (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
BCV 1200	1200	1217 ± 3	$4,91 \times 10^{-10}$
BCV 1400	1400	1400 ± 2	$3,63 \times 10^{-10}$
BCV 1600	1600	1563 ± 4	$2,54 \times 10^{-10}$
ABM-2 1200	1200	1241 ± 3	$4,62 \times 10^{-10}$
ABM-2 1400	1400	1409 ± 6	$3,78 \times 10^{-10}$
ABM-2 1600	1600	1517 ± 4	$2,86 \times 10^{-10}$
ABM-10 1200	1200	1250 ± 4	$1,75 \times 10^{-10}$
ABM-10 1400	1400	1445 ± 4	$1,33 \times 10^{-10}$
ABM-10 1600	1600	1582 ± 8	$1,17 \times 10^{-10}$

Transport radionuklidů přes materiály na bázi cementu



- Difúzní experimenty - průniková metoda

- ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{125}I
- hodnoty W/C ovlivňují pórový prostor/difúzi
- vzorky betonů ovlivněny hrubým kamenivem
- nižší hodnoty D_e pro směsi s pískem než pro cementové pasty
- průnik ^{125}I ve stopových koncentracích nebyl zaznamenán u žádného materiálu (zvýšení nosičové koncentrace jodidu na $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- nejpomalejší průnik všech stopovačů přes CEM III (popř. beton Richard)
- v případě octanu žádný relevantní průnik přes CEM III ani po 500 dnech



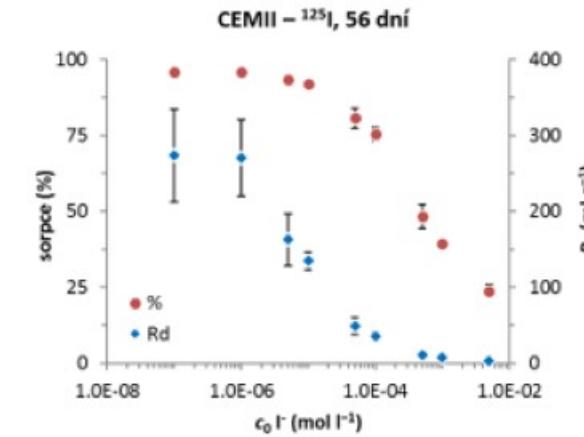
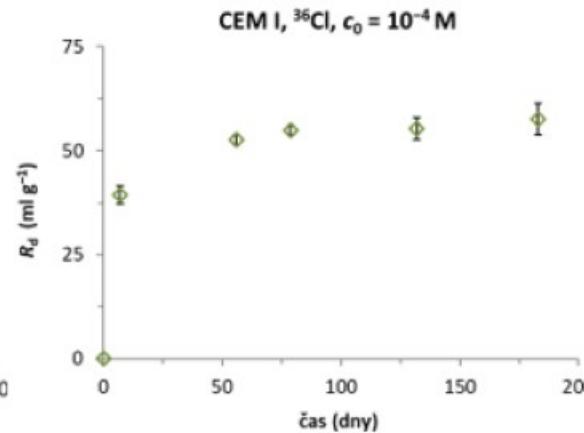
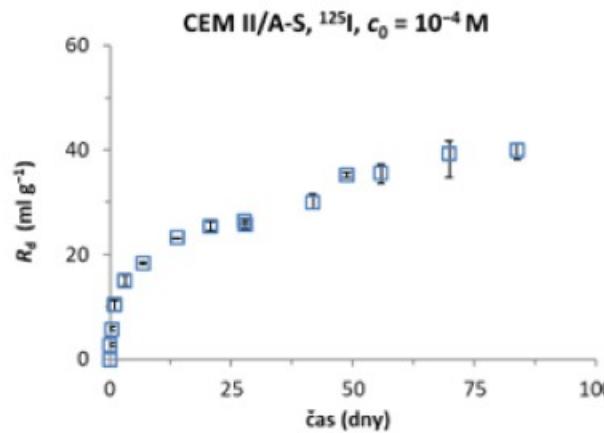
$D_e (\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	^3H	^{36}Cl	$^{125}\text{I} (0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1})$	$^{14}\text{C} (\text{octan})$
CEM I	$(5,9 \pm 0,7) \times 10^{-12}$	–	–	$1,99-2,70 \times 10^{-12}$
CEM I + písek	$(2,3 \pm 0,6) \times 10^{-12}$	–	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	$0,61-1,05 \times 10^{-12}$
CEM II/A-S (w/c = 0,6)	$(11,3 \pm 1,6) \times 10^{-12}$	$(4,4 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	–	–
CEM II/A-S (w/c = 0,5)	$(3,7 \pm 2,0) \times 10^{-12}$	–	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	$\sim 1-2 \times 10^{-13}$
CEM II/A-S + písek	$(2,3 \pm 1,2) \times 10^{-12}$	–	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	$< 2 \times 10^{-13}$
CEM III/B	$(1,1 \pm 0,6) \times 10^{-13}$	–	ND	$< 10^{-14}$
CEM III/B + písek	$(4,5 \pm 0,3) \times 10^{-14}$	–	ND	$< 10^{-14}$
beton ÚJV	$(1,0 \pm 0,4) \times 10^{-12}$	$(1,7 \pm 0,6) \times 10^{-13}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	–
beton Richard	$(3,7 \pm 2,1) \times 10^{-13}$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-14}$	–	–

Transport radionuklidů přes materiály na bázi cementu



- **Sorpční experimenty**

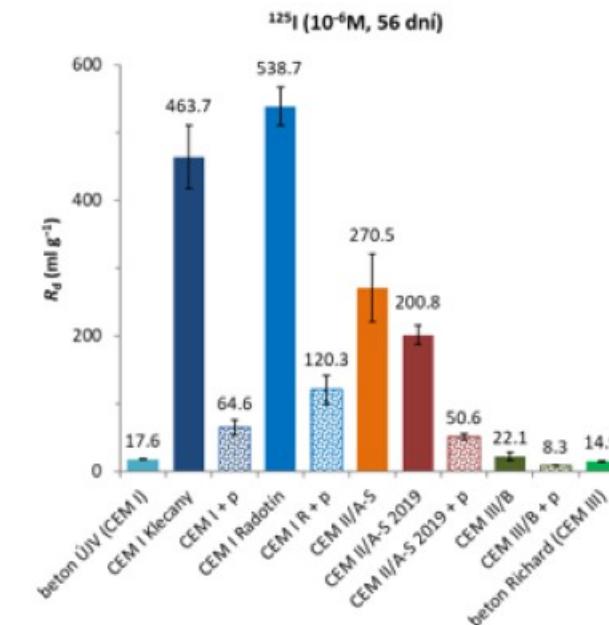
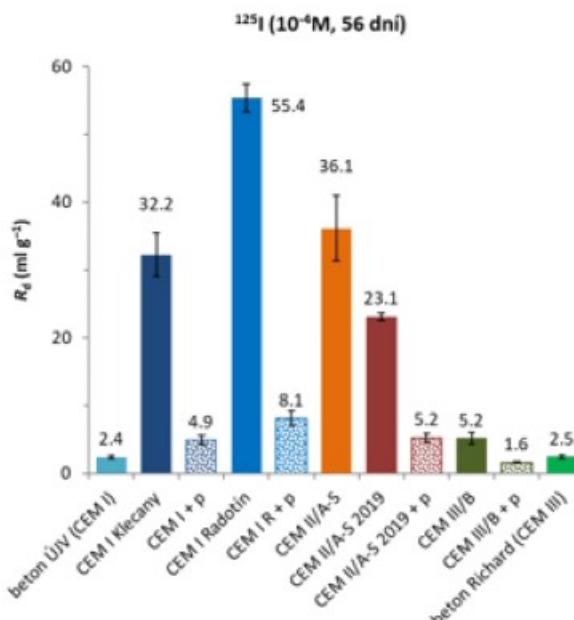
- ^{125}I , ^{36}Cl , ^{14}C
- srážení (hydrogen)uhličitanu a slabý záchyt organických forem uhlíku
- jodid - ani po 3 měsících nedosaženo rovnovážného stavu (na CEM II)
- chlorid - neustáleno ani po 6 měsících (CEM I)
- pro vyhodnocení používán rozdělovací koeficient R_d
- experimenty vyhodnoceny po 7 týdnech (ohledem na poločas rozpadu)



Transport radionuklidů přes materiály na bázi cementu



- cementové materiály mají značný potenciál v zachycení některých kritických radionuklidů ($^{129}\text{I}^-$, $^{36}\text{Cl}^-$); CEM I > CEM II/A-S >> CEM III/B
- nejpravděpodobnější mechanismus záchytu jodidu se jeví sorpcí elektrostatickými silami a/nebo inkorporací
 - nahrazení hydroxylových skupin (Toyohara et al., 2002)
 - substituce síranových aniontů jodidovými (Atkins a Glasser, 1992; Evans, 2008)
 - záchyt jodidu na CSH gely elektrostatickými silami (Glasser et al., 1989)



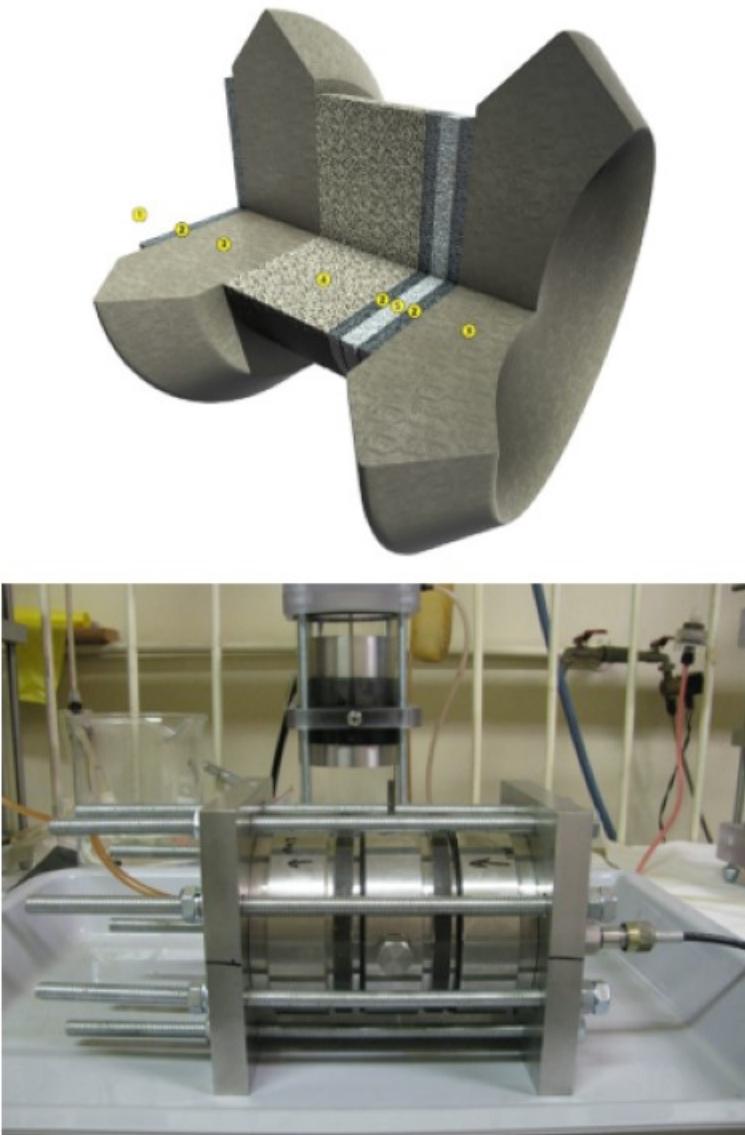
ATKINS M., GLASSER F.P. (1992): Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization, Waste Management 12(2–3), 105–131.

EVANS N. D. M. (2008): Binding mechanisms of radionuclides to cement. Cement and Concrete Research 38, 543–553.

GASSER F. P. (1989): Immobilization of Radwaste in Cement Based Matrices. DoE/RW/89.133, Aberdeen University, Scotland.

TOYOHARA M., KANEKO M., MITSUTSUKA N., FUJIHARA H., SAITO N., MURASE T (2002): Contribution to Understanding Iodine Sorption Mechanism onto Mixed Solid Alumina Cement and Calcium Compounds. Journal of Nuclear Science and Technology 39(9), 950–956.

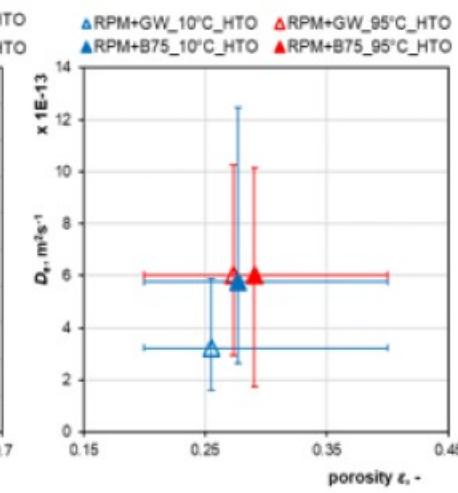
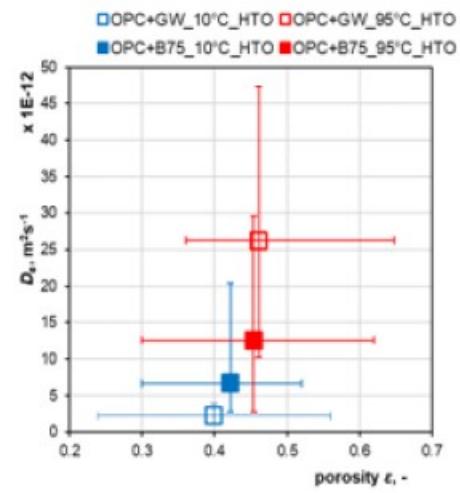
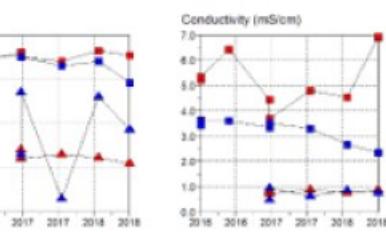
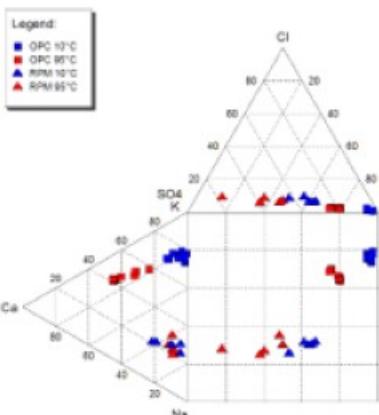
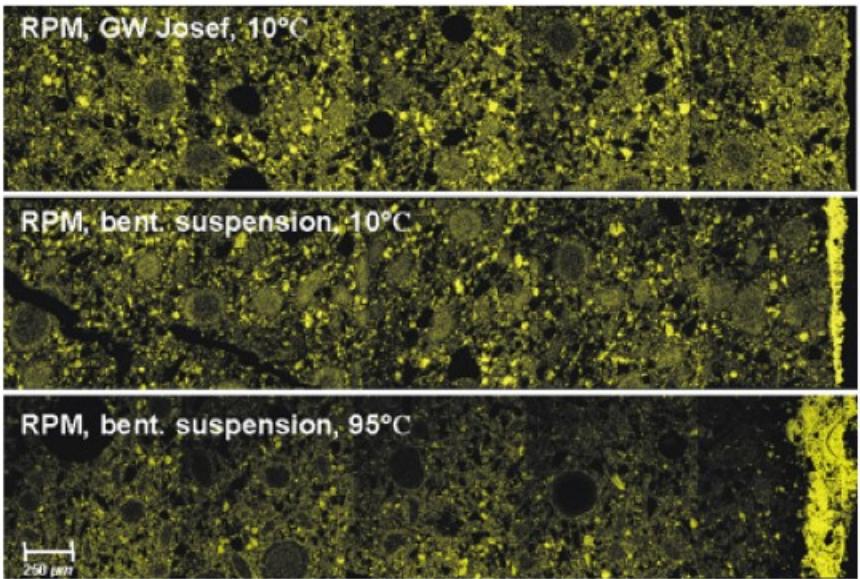
The Full-Scale Demonstration of Plugs and Seals (DOPAS)



- chemismus a mineralogie materiálů
- ověřování low-pH betonové směsi
- strukturní a fyzikální vlastnosti
- laboratorní fyzikální modely (PHM, PIM)
- podpora experimentů na EPSP zátce

c (mg/l)	SGW	výstupní roztok
Na ⁺	10,6	1649
K ⁺	1,8	268
Ca ²⁺	27,0	151
Mg ²⁺	6,4	1695
Cl ⁻	42,4	426
SO ₄ ²⁻	27,7	1845
NO ₃ ⁻	6,3	0,1
HCO ₃ ⁻	30,4	N.A.
F ⁻	0,2	< 0,1

Cement-based materials, properties, evolution, barrier functions (CEBAMA)

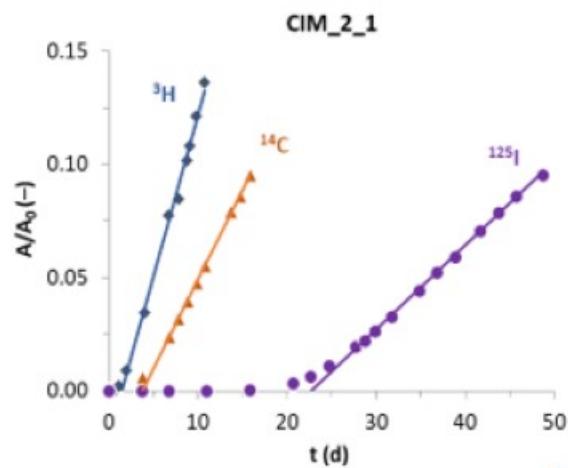


- složení, pH a vodivost roztoků
- chemismus a mineralogie materiálů
- SEM analýzy materiálů po interakci
- změny porozity po interakci materiálů
- změny difúzních parametrů po interakci

Výzkum migrace uhlíku a jódu cementovou matricí (CIM-CZ)



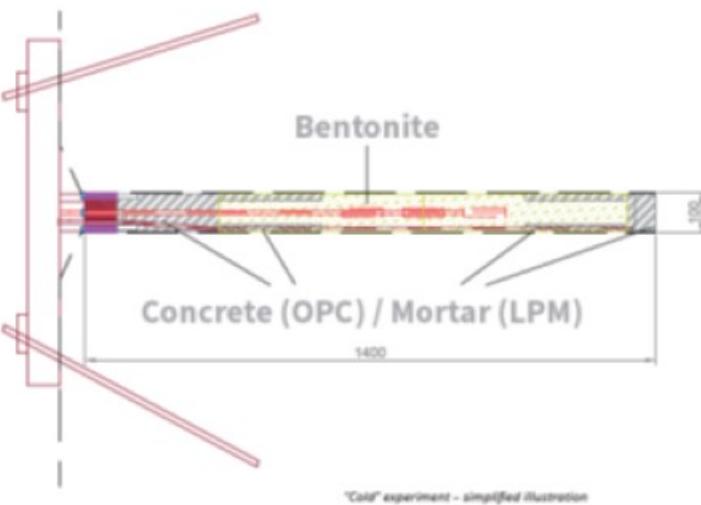
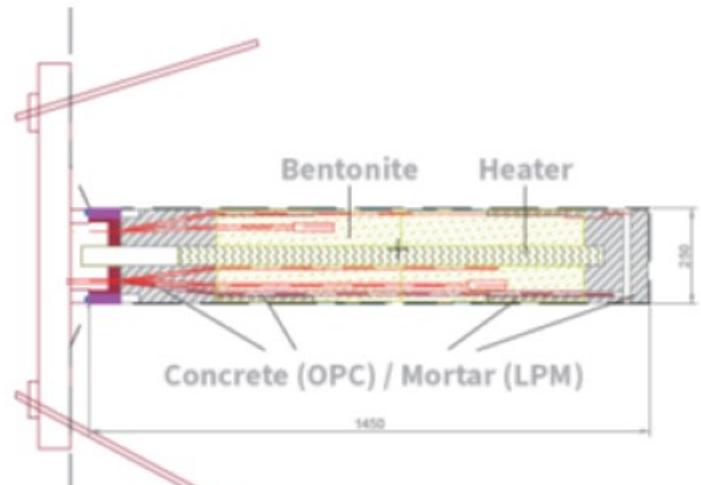
- chemismus a mineralogie materiálu
- strukturní a fyzikální vlastnosti
- sorpční a difúzní experimenty
- modelování chemismu vody



	hloubka(m)	porozita (%)
CIM_1_1	0,65	~ 50
CIM_2_1	1,15	~ 40
CIM_2_6	1,44	~ 35

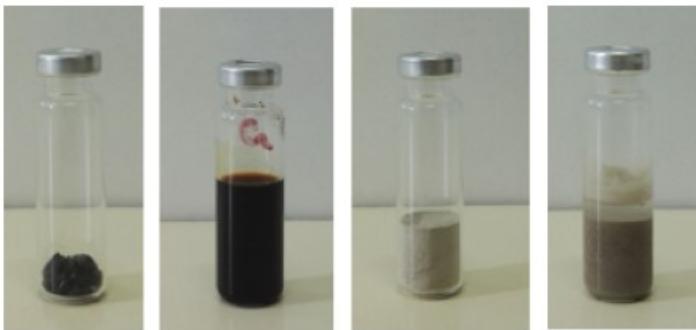
	hloubka(m)	D_e (^{³H}) ($m^2 s^{-1}$)	D_e (^{¹⁴C}) ($m^2 s^{-1}$)	D_e (^{¹²⁵I}) ($m^2 s^{-1}$)
CIM_1_1	0,65	$(11,3 \pm 1,6) \times 10^{-11}$	$(6,3 \pm 0,7) \times 10^{-11}$	$(3,5 \pm 1,0) \times 10^{-11}$
CIM_2_1	1,15	$(5,8 \pm 1,3) \times 10^{-11}$	$(3,2 \pm 0,9) \times 10^{-11}$	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-11}$
CIM_2_6	1,44	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{-11}$

Interakční fyzikální modely in-situ v PVP Bukov



- spolupráce na přípravě experimentů
- chemismus a mineralogie materiálů
- chemické složení, pH, ORP, vodivost, rozpuštěný O₂ v podzemních vodách
- analýzy mikrobiálního osídlení v okolí experimentů





- studium vlivu přísad do betonu (plastifikátorů) a jejich degradačních produktů na mechanické, strukturní a fyzikálně-chemické vlastnosti betonů
- migrace radionuklidů v cementovém prostředí
- chemismus a mineralogie materiálů
- studium vlivu degradace organických RA odpadů (iontoměničů) fixovaných v cementové matrici na migraci radionuklidů v cementovém prostředí
- studium změn mechanických, strukturních a fyzikálně-chemických vlastností těchto forem odpadů a cementových matric

WP5 - Radioactive Liquid Organic Waste

- fixace organických RAO (např. oleje, emulze, scintilační koktejly...) do vhodných matric (cement, geopolymér...)
- uvolňování/loužení organických RAO z matric
- uvolňování/loužení a migrace radionuklidů



WP7 - Cemented wastes and packages

- fixace odpadů do vhodných matric (cement, geopolymér...)
- provedení testovacích vzorků (mock-up) v reálných podmírkách
- osazení čidly a senzory + monitorování
- provedení testů ve full-scale měřítku za reálných podmínek

