

Titlul proiectului: MATERIALE COMPOZITE INOVATIVE, PE BAZA DE RESURSE MINERALE SECUNDARE, CU UTILIZARE IN CONSTRUCTII SPECIALE - INCOMAT

Etapa a III-a : Modele experimentale de realizare a compozitelor inovative - grouturi și betoane de performanță funcțională. Demonstrarea preliminară a caracteristicilor ingineresti și de mediu cerute pentru aplicații în construcții speciale

REZUMAT

Obiectivele etapei a III-a- 2016, în conformitate cu activitățile din Planul de realizare, au fost realizate în întregime și sunt, în continuare, prezentate în corelație cu rezultatele teoretice și experimentale obținute în cadrul Parteneriatului.

1. Model experimental de realizare lianți compatibili pentru grouturi, pe bază de materii prime secundare. Lianți cu adaos de 30% și respectiv 50% zgură plumbică au rezistențele mecanice acceptabile și compatibile cu cerințele pentru grouturi de încapsulare LLTW. Conținutul de clincher diminuat constituie încă un criteriu de compatibilitate deoarece este favorabil micșorării căldurii de hidratare a grouturilor, și implicit a tendinței de fisurare prin contracție. Compoziția lianților și caracteristicile tehnice au fost stabilite ținând cont de compatibilitatea cu grouturile de imobilizare a tritiului din deșeurile radioactive LLTW.

2. Model funcțional de realizare și testare a grouturilor pentru solidificarea deșeurilor cu nivel scăzut de radioactivitate, contaminate cu tritium (LLTW)

Optimizarea compozițională a fost posibilă prin realizarea unui mare număr de variante compoziționale din punct de vedere al: tipului și cantității (în raport cu cimentul) de agregat fin – de regulă un deșeu mineral - de sticlă CRT, zgură plumbică, deșeuri de beton concasat și selectarea după caracteristicile ingineresti și capacitatea de fixare a tritiului din deșeurile radioactive de tip LLTW.

Grouturile cu deșeu de sticlă CRT includ în compoziție sticla CRT fin măcinată, ca filer, sub 0.125m și ca substituent parțial sau total al nisipului de râu, fracțiile granulare 0/1 și/sau 1/2mm. S-au realizat două serii de compoziții - cu nisip de balastieră, parțial sau total substituit cu nisip reciclat de sticlă CRT. Timpul de curgere ca măsură a fluidității groutului a fost semnificativ diminuat, în condițiile menținerii omogenității, și a stabilității la segregare de factorii compoziționali, din care un rol semnificativ au: raportul A/C, tipul de nisip reciclat (CRT are absorbție mai mică a apei față de nisipul reciclat din beton concasat și permite un raport masic ciment : nisip mai mare).

Contractia. Datele de contracție ale grouturilor cu deșeu de sticlă CRT măcinat și utilizat ca substituent parțial al nisipului natural (fracțiile 0/1 și 1/2mm) sau ca filer (< 0.125mm) arată că valorile contracției sunt, cu puține excepții, peste 1mm/m. Compoziția G3-1, cu filer CRT 18% din ciment (CEM I), raport A/C =0.5 prezintă o stabilizare a contracției după 20 de zile de la turnare în comparație cu groutul G3-2, în care 20% din CEM I este substituit cu sticlă CRT fin măcinată.

Rezistențele mecanice. Evoluția rezistențelor - la compresiune și la încovoiere, la 28-180 și 360 de zile, variază în funcție de parametrii compoziționali - raportul A/C , proporția de filer de sticlă CRT și tipul de liant. Pentru grouturile cu nisip de sticlă CRT se constată că toate probele prezintă o evoluție continuu crescătoare a rezistenței mecanice, iar cele mai mari valori le are proba G3. Creșterea de rezistență se accentuează în timp la groutul G3 datorită intensificării reacției puzzolanice, cu formare de hidrosilicați de calciu, preponderent, dintre silicea activă dată de pulberea de sticlă (filer) și alcaliile conținute de ciment, în prezența apei. Se constată că toate probele cu deșeu CRT substituent total al nisipului fin, prezintă o evoluție continuu crescătoare a rezistenței mecanice, iar cele mai mari valori le are proba G3, cu 18 % filer și raport A/C minim de 0.35. Probele G3bis, G3-1 și G3-2 au raportul A/C de 0.5, și acesta este cauza principală a rezistențelor mai mici.

Investigare prin analize SEM – EDAX a compozitelor cu rol de imobilizare a tritiului din deșeuri contaminate tip LLTW

Analiza SEM –EDAX a fost efectuată asupra grouturilor selectate din punct de vedere al capacității de fixare a tritiului din deșeul LLTW solidificat. Imaginile SEM și spectrele de analiză elementală au fost obținute pe probe de grout, în spărtură, prin examinare cu un microscop electronic de baleiaj echipat cu sondă EDAX.

3. Verificarea comportării grouturilor ca matrice de fixare a tritiului din deșeurile radioactive, LLTW

Cantitatea de tritium eliberată din deșeurile LLTW solidificate în timpul procesului de lixiviere crește cu durata de imersare și depinde de tipul de grout utilizat ca matrice de solidificare și de compoziția deșeurilor de tritium. De asemenea, probele (tip A-deșeuri apoase cu tritium) prezintă o viteză de cedare superioară comparativ cu cele tip (O- deșeuri organice cu tritium). Acest fapt se datorează solubilității mai mari a acestora în solventul de imersare (apa).

4. Selectarea compozitelor pe baza caracteristicilor impuse pentru aplicații în încapsularea deșeurilor radioactive contaminate cu tritium, tip LLTW

Caracteristicile tehnice- ingineresti importante care asigură controlul asupra transferului difuzional (leaching) al radionuclizilor și cel datorat reacțiilor chimice sunt stabilitatea dimensională, durabilitatea și rezistențele mecanice. Con tracția cât mai redusă și rezistența mecanică cu evoluție pozitivă a materialelor compozite realizate, sunt criteriile esențiale pentru aprecierea compactității și a integrității structurale, pe termen lung, a sistemului de încapsulare a LLTW în containerele de stocare. Probele de grout G3 și Z5N au avut contracția cea mai mică, sub 0.5 mm/m, valoare atinsă după aproximativ 20 de zile, după care contracția se stabilizează la acest nivel. De asemenea, contractia se stabilizează în același interval de timp și pentru G3 bis și BR7, dar la valori mai mari (0.8...1mm/m). Rezistența la compresiune a avut valori foarte mari pentru probele G3, Z5N și BR7, în domeniul 45...70 MPa, mult peste cerințele necesare.

Rezistența mecanică și contracția au fost considerate criterii de acceptare pentru o încapsulare în siguranță a LLTW.

Caracteristicile de lixiviere în mediu apos a tritiului din deșeurile radioactive solidificate Probele de grout selectate au capacitate bună de fixare a tritiului din LLTW, în special G3 și BR7. Acestea au avut și cea mai redusă contracție, comparabilă cu ce a probei Z5N. Totuși activitatea mult mai mare (cu un ordin de mărime) a tritiului din deșeurile LLTW solidificate în Z5N poate fi atribuită unui volum mult mai redus de compuși cu apă legată gelic sau de cristalizare (sistemul conține doar 50% clincher), în raport cu sistemele G3 cu ciment CEM II/A-V adaos de filler puzzolană (sticlă CRT) și nisip reciclat de CRT. Groutul G3 conține ciment CEM II/A-V, puzzolană (sticla CRT) și nisip reciclat de CRT. Particulele fine de sticlă CRT constituie premiza creșterii cantității de formațiunii C-S-H prin reacție puzzolanică. Apa gelică este favorabilă fixării tritiului. Analog, compoziția BR7 conține și filler de sticlă CRT, cu potențial de formare a unei cantități sporite de C-S-H care împiedică transferul tritiului în mediul apos.

5. Model experimental preliminar de realizare betoane de tip green concrete, cu resurse minerale secundare

În cadrul cercetării aferente acestei etape s-au realizat două tipuri de beton, și anume:

- i. Microbeton pentru bariera de difuzie a tritiului din deșeurile contaminate (LLTW) solidificat în grout cu matrice de ciment în containerul de stocare;
- ii. Beton greu capabil să ecraneze radiațiile ionizante în sisteme constructive de protecție.

Microbetonul a fost realizat cu microagregat din deșeu de beton concasat și a avut rezistența la compresiune 44 MPa. Betoanele grele pentru protecție la radiații ionizante au fost realizate cu agregate grele, cu densitatea peste 2800 kg/m³. Substituirea nisipului 0/1mm cu alică de oțel a condus la creșterea densității betonului de la 2566 la 3319 kg/m³, densitate specifică betonului greu. Absorbția masică a apei a avut valori mici, de la 1.0 % la 1.8 %.

Diseminarea rezultatelor obținute

1. Mazilu C., Saca N., Radu L., Gheorghe M., Petre I., The valorisation of the CRT glass as pozzolana and fine recycled sand into grouts for low level radioactive waste encapsulation, *GeoConference on Nano, Bio and green technologies for sustainable future (SGEM), 28 June - 7 July 2016, vol II, Book 6, p. 357-365*
2. Fugaru V., Postolache C., Gheorghe M., Radu L., Saca N., Leaching Tests of the Tritium Wastes Immobilized in New Cement Mixtures, *11th International Conference on Tritium Science & Technology - TRITIUM 2016, April 17-22, 2016 Charleston, SC, USA Paper 6B-6, p. 92-96*
3. Nastasia Saca, Lidia Radu, Claudiu Mazilu, Maria Gheorghe, Ionela Petre, Viorel Fugaru, Experimental models of grout type composite materials, with potential capacity of low level radioactivity wastes encapsulation, *Revista Romana de Materiale* 42(1), p.34-42 (2016) Factor de impact 0.610