

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАТЕРИАЛОВ В ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРАХ

INTERACTION OF MATERIALS IN ENGINEERED BARRIERS

А.В. ТКАЧЕНКО, *к.т.н.*,
Ю.В. ЛИТИНСКИЙ, *к.т.н.*
(ГУП МосНПО «Радон»)



■ В мире растет интерес к изучению коррозии материалов, применяемых в инженерных барьерах при обращении с радиоактивными отходами, а также особенностей протекания таких процессов при непосредственном контакте различных материалов в инженерных барьерах хранилищ РАО. Об этом свидетельствуют результаты IV Международного конгресса «Глины в естественных и инженерных барьерах при обращении с радиоактивными отходами», состоявшегося весной 2010 года во Франции.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ В МОНТ ТЕРРИ

Доклады, представленные на конгрессе, иллюстрируют усилившееся стремление специалистов к совместному решению сложных, трудоемких и многоплановых проблем, которые в этом случае могут финансироваться из разных источников, в том числе зарубежных. Более частыми стали примеры предоставления подземных и приповерхностных хранилищ, оборудованных для проведения научно-исследовательских работ, коллегам из других стран, а также совместное проведение экспериментов. Яркий пример этому – интернациональные исследования в подземной лаборатории URL (Монт Терри, Швейцария).

Так, для получения важной информации об особенностях восприятия нагрузки и деформационного поведения во времени опаловых глин учеными Технологического университета Германии (город Клаустхолл) с 25 мая по 17 сентября 2009 года здесь были исследованы три пробуренные в соответствующей формации скважины диаметром 120 мм – две субгоризонтальные длиной по 10 м и одна наклонная (60°) длиной 25 м [1].

Исследования состояния стенок скважины и уменьшения внутреннего диаметра во времени проводились с помощью специальной вертикальной видеокамеры и ручного нутромера (измерительного инструмента для определения размеров отверстий, пазов и других внутренних поверхностей). Наблюдения зафиксировали характерные особенности процесса разрушения стенок скважины (отслоение тонких пластин глины по всему периметру, средний размер площади отслоившихся фрагментов – около 25 см²) и величину сужения скважины под действием горного давления во времени – в среднем на 5 мм за время наблюдения в течение 116 суток.

В настоящее время в подземной грунтовой лаборатории в Монт Терри специалисты Франции, Швейцарии, Японии и Канады изучают характер и скорость коррозии различных сортов сталей (Inconel 690, нержавеющей ста-



A.V. TKACHENKO, *Candidate of Technical Science*,
Y.V. LITINSKY, *Candidate of Technical Science*
(SUE SIA Radon Moscow)

■ Internationally, there is a growing interest in studies of corrosion of materials that are used as engineered barriers for management of radioactive waste, as well as specifics of how such processes occur in the event of direct contact between various materials in engineered barriers of radwaste storage facilities. Ample evidence of that is provided by the results of the IV International congress "Clays in natural and engineered barriers for management of radioactive waste", which took place in the spring of 2010 in France.

MONT TERRI EXPERIMENTS

Reports that were read at the congress vividly illustrate the increasing trend of specialists to join their efforts in the resolution of complex, laborious and versatile problems, which in this case may be financed from different sources, including those based in foreign countries. More frequent have become instances when access to underground and surface storage facilities fitted for scientific research purposes was granted to international colleagues, as well as to joint experimental projects. One good example of such cooperation is the international research in the URL underground laboratory in Mont Terri, Switzerland.

In order to collect vital information regarding the specifics of load accommodation and deformational behaviour over time of opalinus clay, scientists from the Clausthal University of Technology (Germany) performed over the period from 25th May to 17th September 2009 research on three 120 mm diameter wells made in the appropriate formation – two subhorizontal 10 m long each, and one sloping (60°) 25 m long [1].

Studies of the condition of well walls and reduction of inner diameter over time were performed using a special vertical video camera and a hand-held inside gauge (a device used to measure dimensions of holes, slots and other internal surfaces). The observations detected characteristic specifics of the well walls deterioration process (exfoliation of thin clay layers around the entire perimeter, with the average area of detached fragments in the region of 25 cm²) and narrowing of the well as a result of rock mass pressure over time – on average, 5 mm over the time of the observations, which spanned 116 days.

Currently, the underground laboratory at Mont Terri hosts specialists from France, Switzerland, Japan and Canada, who study the nature and rate of corrosion of various steel grades (Inconel 690, stainless 316L, specimens of two carbon steel grades, of which one is to be used in the ANDRA concept of radwaste management in France, and another in the NAGRA concept in Switzerland) in contact with argillite rocks in anaerobic conditions [2]. Corrosion rate is being monitored using a

ли 316L, двух образцов углеродистых сталей, одна из которых заложена в концепцию обращения с РАО компании ANDRA во Франции, другая – в концепцию NAGRA в Швейцарии) в контакте с аргиллитовыми породами в анаэробных условиях [2]. Мониторинг скорости коррозии осуществляется на спектрографе, основанном на принципе электрохимического сопротивления (EIS). Этот метод измерений не влияет на характер процесса коррозии и ее скорость и дает наиболее достоверные результаты при исследовании долговременной коррозии.

Суть эксперимента состоит в размещении образцов стали внутри секции выбуренного из аргиллитов керна, которую затем помещают внизу специально оборудованной скважины с верхом, закрытым большим пакером. Особенностью эксперимента является нагрев экспериментальной секции до 80°C и обеспечение возможности извлечения ее после нескольких лет эксперимента для выполнения аналитических исследований породы и образцов стали с применением химреактивов. Экспериментальные секции связывает замкнутая измерительная система, фиксируя различные параметры (рН, Eh, электрическую проводимость, растворенный кислород и водород). Для обеспечения циркуляции в такой системе используется шестеренчатый насос.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРОВАННОГО БЕНТОНИТА МХ-80

Швейцарская концепция захоронения высокоактивных РАО предусматривает размещение контейнеров с отходами в горизонтальных туннелях, пройденных на глубине нескольких сотен метров в переуплотненном глинистом массиве. После размещения контейнеров туннели-могильники должны засыпаться гранулированным бентонитом МХ-80, поскольку именно такой бентонит (основная составляющая глинистого минерала монтмориллонита) отличается наиболее высоким давлением набухания, способен заполнить туннели-могильники с полным исключением пустот и сохранять защитные свойства в качестве инженерного барьера в течение всего времени существования могильника [3].

Исследования свойств двух образцов гранулированного бентонита МХ-80 изначально проводились в лаборатории механических характеристик грунтов (город Лозанна) на специально изготовленных лабораторных установках. На рисунке 1 видно, что активный процесс набухания обоих образцов продолжался 10 суток, причем образец с объемным весом 1,78 г/см³ насыщался водой до 24,0%, а с объемным весом 1,67 г/см³ – до 27,6%. Давление набухания у первого образца достигло 10,4 МПа, а у второго – 6,9 МПа за 110 суток испытаний.

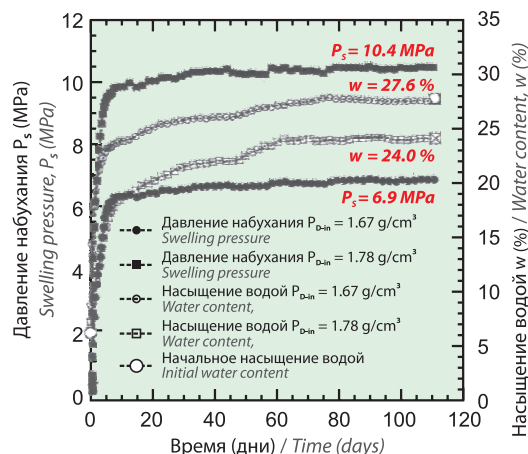


Рис. 1. Результаты исследований свойств гранулированного бентонита МХ-80

Fig. 1. Granulated bentonites MX-80 research data

spectroscopie based upon the electrochemical resistance principle (EIS). This method of measurement does not influence the nature of the corrosion process and its rate and provides the most accurate results for studies of long-term corrosion.

The essence of the experiment is that steel specimens were placed inside a section of the core sample taken from argillites, which was then put at the bottom of a specially-equipped well with the top closed by a large packer. One characteristic feature of the experiment was that the experimental section is heated to 80°C and made retrievable after several years of experimentation for analytical research of the steel specimens and rock using chemical reagents. The experimental section is connected to a closed-circuit measuring system which records a range of parameters (pH, Eh, electrical conductivity, content of dissolved oxygen and hydrogen). In order to ensure circulation in the system, a geared pump is used.

RESEARCH OF PROPERTIES OF GRANULAR BENTONITE MX-80

The Swiss concept of high-level radwaste disposal provides for placement of waste-accommodating containers in horizontal tunnels made at the depth of several hundred metres in an over consolidated mass of clay. After placement of the containers, the repository tunnels would be backfilled with granular bentonite MX-80, as that particular bentonite (which is the primary component of the clayey mineral montmorillonite) has the highest swelling pressure and is capable of filling the repository tunnels with complete exclusion of any voids, and can maintain its properties as an engineered barrier over the entire time that the repository will be in operation [3].

Research of two granular bentonite MX-80 samples was originally performed in the Lausanne soil mechanics laboratory on dedicated test rigs. Figure 1 shows that the active swelling

■ **IV Международный конгресс «Глины в естественных и инженерных барьерах при обращении с радиоактивными отходами»** прошел с 29 марта по 1 апреля 2010 года в городе Нанте (Франция). Он был организован Французским национальным агентством по обращению с радиоактивными отходами (ANDRA) при участии и финансовой поддержке Национальной организации по обращению с ядерными отходами Швейцарии (NAGRA), компаний ONDRA, NIRAS (Бельгия), SKB (Швеция) и Агентства по ядерной энергии Европейского Союза (OECD/NEA). В работе конгресса приняли участие 495 специалистов из 29 стран.

Общая тематика конференции была посвящена исследованиям в натуральных условиях и на моделях специфических особенностей глинистых пород с точки зрения их защитных свойств в естественных массивах и инженерных барьерах.

Результаты эксперимента позволили швейцарским ученым сделать вывод, что предпочтительнее использовать гранулированный бентонит с объемным весом $1,78 \text{ г/см}^3$, насыщающийся до 24,0%, развивающий наибольшее давление набухания и, кроме того, при этой влажности, как было установлено ранее, имеющий наибольшую механическую прочность.

УГЛЕРОДИСТАЯ СТАЛЬ В КОНТАКТЕ С БЕНТОНИТОМ

Департамент захоронения РАО Чешской Республики рекомендует углеродистую сталь как материал для контейнеров, предназначенных для захоронения. Между тем, практически нет данных о коррозии углеродистых сталей в контакте с бентонитом [4].

В Институте ядерных исследований Чешской Республики сконструирован и изготовлен аппарат, моделирующий условия в хранилище и дающий возможность определить скорость коррозии углеродистых сталей в контакте с бентонитом при высоких давлениях (50-100 бар) и повышенных температурах (рис. 2). С его помощью изучали скорость коррозии углеродистых сталей в непосредственном контакте с бентонитом в сравнении со скоростью коррозии углеродистых сталей в искусственной бентонитовой поровой воде и воздействие продуктов коррозии на бентонит.

Испытуемый образец представлял собой отполированную и обработанную этанолом пластинку из углеродистой стали в форме диска диаметром 10 см. Бентониты для экспериментов относились к натриево-магний-типу из месторождения Volclay KWK 80-20, а также к кальциево-магний-типу бентонитам месторождения Rokle. Бентонитовые образцы были спрессованы до плотности $1,6 \text{ г/см}^3$ и затем обработаны азотом в коррозионной камере с одновременным нагревом образца углеродистой стали. Экспериментальную камеру заполняли водой при атмосферном или повышенном давлении, в ней были созданы анаэробные условия. Варьировались температуры нагрева образцов углеродистой стали и давления воды в камере. В процессе краткосрочных экспериментов ежедневно проводились замеры температуры образца стали и бентонита, изучались давление набухания, поглощение и давление воды, изменение формы коррозионной ячейки.

Насыщение бентонита и скорость коррозии определялись в зависимости от объема поглощенной воды, величины давления в камере по мере набухания бентонита и образования водорода. Скорость коррозии определялась также после проведения эксперимента по уменьшению веса образцов и перемещению (внедрению) продуктов коррозии в бентонит, которое составило в среднем 1 мм за 30 дней при температуре $+70^\circ\text{C}$.

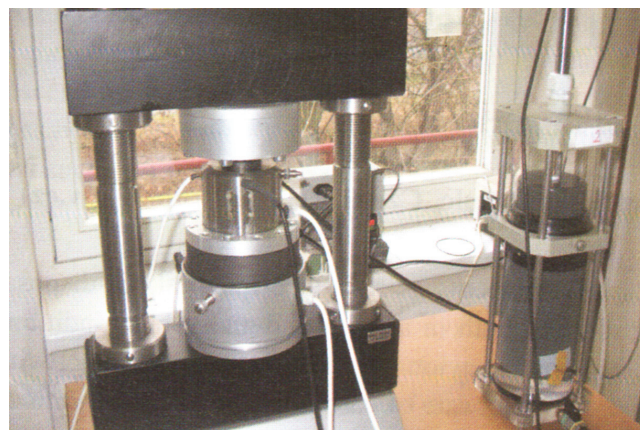


Рис. 2. Аппарат для исследования коррозии
Fig. 2. Picture of the apparatus for corrosion experiments

process of both samples continued for 10 days, with the sample that had volumetric mass of 1.78 g/cm^3 saturated with water to 24.0%, while the 1.67 g/cm^3 sample saturated to 27.6%. Swelling pressure of the first sample reached 10.4 MPa, and the second sample 6.9 MPa over 110 days of testing.

The results of the experiment gave the Swiss scientists sufficient grounds to conclude that the preferred granular bentonite is the one with per-volume mass 1.78 g/cm^3 , which saturates to 24.0%, and develops the highest swelling pressure. In addition, as previously established, at this level of dampness, this bentonite has the highest mechanical strength.

CARBON STEEL IN CONTACT WITH BENTONITE

The Radioactive Waste Repositories Authority of the Czech Republic recommends carbon steel as the material for radwaste repository containers. At the same time, there is practically no data on corrosion of carbon steels in contact with bentonite [4].

The Czech Nuclear Research Institute has designed and built an apparatus that simulates the conditions of storage and enabling measurement of corrosion rate of carbon steel when in contact with bentonite under high pressure (50-100 bar) and temperature (fig. 2). It was used for studies of corrosion rate of carbon steels in direct contact with bentonite versus corrosion rate of carbon steels in artificial bentonite pore water, and the impact of corrosion products on bentonite.

The tested specimen was a polished and ethanol-treated disc-shaped plate of carbon steel 10 cm in diameter. The bentonite used for the experiments was sodium bentonite from the Volclay KWK 80-20 field, as well as calcium-magnesium bentonite from the Rokle field. Bentonite samples were compacted to 1.6 g/cm^3 density and then treated nitrogen in a corrosion cabinet with concurrent heating of the carbon steel sample.

■ **The IV International congress "Clays in natural and engineered barriers for management of radioactive waste"** took place on 29th March to 1st April 2010 in Nantes, France. The event was organised by the French National Radioactive Waste Management Agency (ANDRA) and financially and otherwise supported by the Swiss National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (NAGRA), companies such as ONDRA, NIRAS (Belgium), SKB (Sweden) and the Nuclear Energy Agency within the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD/NEA). The congress was attended by 495 specialists from 29 countries.

The general topic of the conference centred around research, both field and simulation-based, of the specific features of clay rocks from the viewpoint of their protective properties as used in natural and engineered barriers.

После удаления продуктов коррозии стала очевидной значительная степень поражения образцов углеродистой стали. Можно констатировать, что процесс коррозии углеродистых сталей в контакте с бентонитом протекает быстрее, чем в водной среде. Так, скорость коррозии углеродистой стали в контакте с бентонитом после 30 дней эксперимента (в пересчете на год) составила $4 \cdot 10^{-3}$ мм/год, в то время как скорость коррозии этой же стали в водном растворе бентонита составила $2-3 \cdot 10^{-3}$ мм/год.

В развитие проведенных экспериментальных работ в ближайшее время планируется изучить состав продуктов коррозии и влияние их на бентонит в более продолжительных экспериментах.

СКВАЖИНЫ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА

На конгрессе в Нанте специалисты Научно-исследовательского центра геоэкологии и реабилитации территорий ГУП МосНПО «Радон» представили два доклада: «Экспериментальное использование скважин большого диаметра для хранения радиоактивных отходов в глинистых породах» и «Результаты георадиомониторинга хранения отходов в скважинах большого диаметра в глинистых грунтах». В них была описана конструкция хранилища типа скважины большого диаметра (СБД), обладающего многобарьерной системой защиты окружающей среды. Показаны преимущества этих хранилищ перед приповерхностными, в частности, с точки зрения безопасности, экономии площади поверхности спецполигонов, возможности извлечения РАО и повторного использования скважины-хранилища. Приведены последние результаты георадиомониторинговых исследований, на основе которых выявлены несколько стабильных во времени температурных зон и доказано, что в скважине температура всегда положительна независимо от температуры на поверхности.

В СБД также идет изучение особенностей протекания коррозионных процессов в металлических инженерных барьерах внутри хранилища. На конгрессе были представлены первые результаты исследований качественных и количественных характеристик коррозионного процесса на фрагментах бочки-контейнера и стальной обсадной колонны, которые были размещены в СБД 15 августа 2002 года и извлечены для исследования в конце 2009 года.

Доклады специалистов ГУП МосНПО «Радон» вызвали большой интерес у многих участников конгресса из разных стран, в частности, Японии, Канады, Чехии, Швейцарии, Швеции и т.д.

Литература / References:

1. Seeska R. Borehole deformation measurements and video-observations of boreholes in opalinus clay / R. Seeska, K.-H. Lux // 4 th international meeting «Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement» France, Nantes, March 29 – April 1st, 2010.
2. Dewonck S. In situ corrosion measurements by electrochemical method (IC experiment) at Mont Terri / S. Dewonck, C. Bataillon, D. Crusset, B. Schwyn, N. Nakayama, G. Kwong // 4 th international meeting «Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement» France, Nantes, March 29 – April 1st, 2010.
3. Rizzi M. Granular MX-80 bentonite as buffer material: a focus on swelling characteristics / M. Rizzi, L. Laloui, S. Salager, P. Marshall // 4 th international meeting «Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement» France, Nantes, March 29 – April 1st, 2010.
4. Dobrev D. Corrosion of carbon steel in contact with bentonite / D. Dobrev, A. Vokal, P. Bruha // 4 th international meeting «Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement» France, Nantes, March 29 – April 1st, 2010.

The experimental cabinet was filled with water at atmospheric or above-atmospheric pressure, with anaerobic conditions created. Various carbon steel sample heating temperatures were applied, along with various water pressures in the cabinet. In the process of short-term experiments, daily measurements were taken of the steel sample and bentonite temperatures, swelling pressure, water absorption and pressure, shape variations of the corrosion cell.

Saturation of bentonite and corrosion rate were determined depending on the volume of absorbed water, pressure level in the cabinet as a function of bentonite swelling and hydrogen formation. Corrosion rate was also determined after completion of the experiment by measuring the reduction in sample weight and movement (incorporation) of corrosion products into bentonite, which measured on average 1 mm over 30 days at $+70^\circ\text{C}$.

After removal of the corrosion products it became evident how hard were the carbon steel samples affected. It can be now claimed that the corrosion process of carbon steel in contact with bentonite is more intense than that in a water medium. For example, corrosion rate of carbon steel in contact with bentonite after 30 days of the experiment (extrapolated to a year) measured $4 \cdot 10^{-3}$ mm/year, whereas corrosion rate of the same steel grade in a water solution of bentonite was $2-3 \cdot 10^{-3}$ mm/year.

In order to further advance this experimental work, it is in the plans for the nearest future to perform studies of the composition of corrosion products and their impact upon bentonite as part of longer-term experiments.

LARGE-BORE WELLS

At the Nantes congress, specialists of the Science and Research Centre for Geocology and Land Remediation of SUE SIA Radon Moscow read two reports: "Experimental utilisation of large-bore wells for storage of radioactive waste in clayey rock" and "Results of georadiomonitoring of waste storage in large-bore wells in clayey soils". The reports described the design of a large-bore well that is used as a storage facility that provides multi-barrier protection of the environment. They emphasise the advantages that such storage facilities offer over near-surface storage, particularly with respect to safety assurance, reduced surface area of the repositories, assurance of radwaste irretrievability and re-usability of the storage well. Latest results are provided for geo radiation monitoring research, on the basis of which a number of time-stable temperature zones were identified and was demonstrated that inside the well temperature always remains positive regardless of temperature on the surface.

Large-bore wells are also being used for studies of specifics of the corrosion processes that occur in metallic engineered barriers inside the storage facility. At the congress, a presentation was made of the first results obtained from research of qualitative and quantitative characteristics of the corrosion process on fragments of a container drum and a steel casing pipe, which were placed in the large-bore well on the 15th August 2002 and retrieved for surveying in late 2009.

Reports by specialists from SUE SIA Radon Moscow attracted great interest from many attendees to the congress from various countries such as Japan, Canada, the Czech Republic, Switzerland, Sweden and others.