

MATRICI LIANTE PENTRU CONDIȚIONAREA DEȘEURILOR RADIOACTIVE ORGANICE

MATRIX MATERIALS FOR THE CONDITIONING ORGANIC RADIOACTIVE WASTES

ION TEOREAU¹, NICOLETA DENEANU², MIRELA DULAMĂ^{*2}

¹ Universitatea POLITEHNICA București, Str. G. Polizu nr. 1, 011061, sector 1, București, România

² RAAN-SCN Pitești, Mioveni, Str. Câmpului nr. 1, 115 – 400, jud. Argeș, România

Există o varietate de matrici liante și tehnologii potrivite pentru condiționarea deșeurilor radioactive organice. Această lucrare prezintă o trecere în revistă a contextului utilizării și evoluției unor matrici liante și cuprinde comentarii privind cerințele impuse formei deșeu pentru depozitare. Se subliniază locul procezelor comerciale de condiționare existente care au demonstrat, în diferite grade că pot fi aplicabile. De asemenea, s-au descoperit și alte matrici care ar putea fi utilizate în viitor. Incluse în acestea sunt sistemul liant magneziano-fosfatic și amestecul liant de ciment portland (ciment compozit) cu ciment aluminos calcic.

There are a variety of matrix materials and commercially techniques available for conditioning organic radioactive wastes. This paper provides an overview of the application context and evolution of several important matrix materials and offers comments on the waste form requirements under disposal conditions. In this paper emphasis has been placed on the conditioning options available commercially and that have, to various degrees, been demonstrated to be viable. At the same time, it is recognized that other matrices are being researched as possible for future options. Included in these options are magnesium phosphates binding systems and mixed cement with Portland composite cement and Calcium Aluminate Cement.

Keywords: composite cements, calcium aluminate cement, magnesium phosphate binding systems, organic radioactive wastes

1. Introducere

Etapa de condiționare a deșeurilor radioactive organice constă în transformarea acestora într-o formă deșeu prin solidificare, înglobare sau fixare, pentru a reduce la minim probabilitatea de eliminare a radionuclizilor în mediu, în timpul stocării, transportului și depozitării finale [1,2].

Utilizarea cimentului portland pentru imobilizarea deșeurilor radioactive în industria nucleară a reprezentat o metodă atractivă datorită costului scăzut, disponibilității și compatibilității cu deșeurile radioactive apoase.

Condiționarea deșeurilor radioactive organice s-a dezvoltat rapid. Au fost studiate diferite opțiuni de tratare și condiționare care s-au dezvoltat și aplicat pe scară largă în diferite state [3-9].

Dacă majoritatea deșeurilor radioactive apoase pot fi evacuate în mediu după tratare sau după o perioadă de stocare pentru dezintegrare radioactivă, lichidele organice necesită metode de tratare pentru îndepărțarea sau distrugerea chimică sau biochimică a componentelor riscante [3,5].

De exemplu, lichidele organice pot prezenta risc chimic (ca în cazul majorității solventilor), biologic (ca în deșeurile medicale) sau în multe privințe diferit (ca în cazul celor farmaceutice).

Strategia de gestionare a deșeurilor radioactive organice poate necesita tratarea deș-

1. Introduction

The step of conditioning the organic radioactive wastes is the conversion into a conditioned waste form via solidification, embedding or fixation which minimizes the probability of radionuclides release to the environment during interim storage, transportation and final disposal [1,2].

The practice of immobilizing radioactive waste with ordinary Portland cement has begun during the early years of the nuclear industry. This was primarily due to its low cost, availability and compatibility with aqueous radioactive waste.

The conditioning of organic waste is a rapidly developing field. Various treatment and conditioning options are being investigated developed and widely applied in several states [3-9].

While most aqueous waste may be discharged to the environment following treatment or decay storage, organic liquids may require more elaborate treatments to remove or destroy chemically or biochemical hazardous components [3,5].

For example, the organic liquid may be chemically hazardous (as in the case of many solvents), biologically infectious (as in the case of some medical waste) or otherwise hazardous (as in the case as some pharmaceuticals).

The organic waste management strategy may

* Autori corespondenți / Corresponding author,

Tel.: 0040 21 402 39 97, e-mail: ion.teoreanu@oxy.pub.ro, Tel.: 0040 248 213 400, e-mail: nicoleta.deneanu@nuclear.com,
Tel.: 0040 248 213 400, e-mail: mirela.dulama@nuclear.ro

ului prin diferite procese cum ar fi distilarea pentru concentrarea radioactivității și/sau separarea componentelor neradioactive prin evaporare sau prin incinerare pentru distrugerea materialului organic. Deșul tratat trebuie să fie condiționat pentru a preveni eliminarea radioactivității în mediu.

Alegerea celui mai potrivit mod de gestionare aplicabil în fiecare țară necesită o atentă evaluare a unui număr de factori, inclusiv originea, caracteristicile și volumul deșeurului radioactiv, existența și costul echipamentelor, cunoașterea proceselor și condițiilor de depozitare. O parte din procedeele de tratare a deșeurilor radioactive lichide organice nu pot fi aplicate în România, pentru că deșurile radioactive provenite din operarea centralelor nucleare de tip CANDU conțin tritium în concentrație mai mare decât cele provenite de la centralele nucleare cu apă ușoară. Cercetările întreprinse în ultima perioadă la Sucursala Cercetării Nucleare – Pitești (SCN) în cadrul Regiei Autonome pentru Activități Nucleare (RAAN) au contribuit la elaborarea proceselor de condiționare a deșeurilor radioactive organice provenite din funcționarea și decomisionarea Centralei Nucleare de la Cernavodă. S-a demonstrat că deșurile radioactive solidificate îndeplinesc criteriile de acceptare la depozitul național de la Băia-Bihor și legislația românească armonizată cu legislația internațională în domeniul gestionării deșeurilor radioactive [10-12].

Strategia globală evoluează în timp, de exemplu, este dezvoltată o nouă tehnologie, o nouă instalație de tratare devine disponibilă și conceptul de depozitare progresează.

Obiectivul acestui studiu a fost o trecere în revistă a contextului utilizării și evoluției unor matrici liante și cuprinde comentarii privind cerințele impuse formei deșeu pentru depozitare.

2. Caracteristicile deșeurilor radioactive organice

Deșurile radioactive organice sunt generate în producția și utilizarea radioizotopilor în centrele de cercetare nucleară, în medicină și aplicații industriale. În cele mai multe cazuri, volumul acestor deșuri este mic comparativ cu volumul deșeurilor radioactive apoase.

În general, componente organice ale deșeurilor radioactive își pot schimba starea de agregare mai repede decât majoritatea componentelor anorganice, datorită punctului de topire scăzut, ca urmare a procesului de radioliză sau datorită volatilității lor. Această proprietate poate afecta semnificativ strategia adoptată pentru gestionarea lor [3-5].

Deșurile radioactive organice sunt frecvent eterogene, fiind prezente în același container diferite tipuri de deșeu.

Conținutul radioactiv al deșeurilor organice provine în general din contaminarea sau amestecarea cu alte tipuri de deșuri radioactive. Materialele organice sunt utilizate în centralele

require treating the waste by processes such as distillation to concentrate the radioactivity and/or separating the components by evaporating those that are non-active, or by incineration to destroy the organic material. The treated waste may then need to be conditioned to prevent radioactivity from escaping into the environment.

The choice of the best approach to management in a given country requires a careful evaluation of a number of factors, including the waste stream characteristics and volumes, local availability and cost of equipment, familiarity with process operation and disposal requirements. In Romania, a number of treatment processes and technologies are not available to treat organic radioactive liquids because the radioactive waste from operating CANDU reactors contains high activity concentration of tritium compared to light-water reactors. Thus, during the last decade researches working at the SCN - Pitesti subsidiary of the Romanian Authority for Nuclear Activities (RAAN) assisted in the elaboration of the conditioning processes of the organic radioactive wastes generated from the operation and decommissioning of Cernavodă Nuclear Power Plant. It was proved that the solidified wastes could meet the Waste Acceptance Criteria of the disposal site, in this case Băia-Bihor National Repository and Romania's legislative framework harmonized with international legislation concerning radioactive waste management [10-12].

The overall strategy is likely to evolve with time, for example as new technology is developed, new waste treatment facilities become available and disposal concepts progress.

The objectives of this research are an overview of the application context and evolution of several important matrix materials and offers comments on the waste form requirements under disposal conditions.

2. Characteristics of Organic Radioactive Wastes

Liquid organic radioactive waste is generated from the production and use of radioisotopes in nuclear research centres and in medical and industrial applications. In most cases the volume of this waste is small by comparison with aqueous waste.

In general, organic components of radioactive waste can change form more easily than most inorganic components, for example due to their low melting point, their response to radiolysis or their volatility. This property can significantly affect the strategy adopted for their management [3-5].

Organic radioactive waste is often very heterogeneous in nature, with several types of waste being present in one container.

The radionuclide content of organic waste can generally be traced to contamination or mixing

nucleare și institutele de cercetări nucleare, unde sunt contaminate cu produși de activare sau fisiune. Utilizarea materialelor organice ca lubrifianti în pompele de răcire a reactoarelor nucleare sau pentru ecranarea neutronilor pot conduce la producerea de cantități mici de produși de activare (de exemplu ^{14}C).

Exceptând starea de agregare, deșeurile organice pot fi clasificate după conținutul lor radioactiv. Clasificarea este în general bazată pe concentrația radioactivă în deșeu, care poate fi mare, intermediuă sau scăzută. Deșeurile pot fi clasificate ca alfa, sau beta/gama, deșeuri de viață scurtă sau lungă, materiale contaminate cu plutoniu sau deșeuri transuranice [13].

O multitudine de lichide organice sunt utilizate în industria nucleară. Acestea pot fi clasificate în linii mari ca lubrifianti, solventi și decontaminați. Deșeurile lichide organice constituie o mică parte din totalul deșeurilor radioactive organice. Uleiul radioactiv provenit de la centrale nucleare constă în ulei de la pompele de transport al căldurii, fluide hidraulice de la mașina de încărcat-descărcat combustibil nuclear și ulei de turbină. Acesta este deșeu radioactiv de joasă activitate care conține radioactivi emițători beta/gama. O gamă largă de solventi sunt utilizati în operații de spălare și degresare. După utilizare acești solventi devin deșeuri radioactive lichide organice. Lichide scintilatoare uzate sunt produse în laboratoarele de analiză radiochimică a emițătorilor de energie scăzută (tritium și ^{14}C). Un volum mare de lichide scintilatoare uzate sunt generate anual.

La Centrala Nuclearo-Electrică de la Cernavodă, deșeurile radioactive lichide organice constau în uleiuri uzate, lichide scintilante și solventi uzați rezultați din operații de proces, decontaminare și întreținere.

3. Matricea liantă

Acest capitol se axează numai pe diferenți lianți hidraulici utilizați pentru condiționarea deșeurilor radioactive.

Capitolul urmărește ilustrarea modului în care matricile liante au contribuit la evoluția proceselor de condiționare a deșeurilor radioactive organice.

Practica imobilizării deșeurilor radioactive în matrice liantă cu ciment portland a început o dată cu primii ani ai industriei nucleare [14]. Acest lucru este datorat prețului relativ scăzut, disponibilității și compatibilității cu deșeurile radioactive apoase. Ulterior s-a realizat că deșeurile specifice, cum ar fi cele din tabelul 1, interacționează cu compușii cimentului și inhibă sau întârzie reacțiile de hidratare. Studiile publicate în referință [14] au arătat că solventii polari întârzie hidratarea mai mult decât solventii nepolari; cele constatate de alți cercetători pentru contaminanți specifici sunt prezентate în tabelul 2 [14].

Pentru a contracara aceste efecte, au fost utilizați unul sau mai mulți aditivi în matricea de

with other radioactive streams. Organic materials are widely used in nuclear power plants and research facilities where they can become contaminated with fission and activation products. The use of organic materials as lubricants in reactor cooling pumps or for neutron shielding can lead to the production of small amounts of activation products (e.g. ^{14}C).

Apart from their physical nature, radioactive wastes can also be classified according to their radioactive content. Classification is primarily based on the concentration of radioactivity in the waste, causing it to be put into the high, intermediate or low level waste category. Wastes can also commonly be classified as alpha or beta/gamma waste, short or long lived waste, plutonium contaminated material or transuranic waste [13].

A wide variety of organic liquids are used in the nuclear industry. These can be broadly categorized as lubricants, solvents and decontaminants. The liquid organic wastes comprise a low proportion of the total organic waste generated. Radioactive oil waste produced in nuclear power plants consists of lubricating oils from primary heat transport pumps, hydraulic fluids from fuelling machines, and turbine oils. These are normally low level wastes containing only relatively small quantities of beta/gamma emitting radionuclides. A range of solvents are used for cleaning and degreasing. After use such solvents also become liquid organic radioactive waste. Scintillation liquids are generated from routine radiochemical analyses of radionuclides with low energy emissions (Tritium and ^{14}C). Large volumes of used scintillation liquids are generated each year.

At Cernavoda NPP the liquid organic radioactive waste class includes used oil, scintillated liquids and used solvents resulting from process system operating, from decontamination and maintenance operations.

3. Matrix materials

This chapter focuses mainly on the various hydraulic cement systems used for conditioning of radioactive wastes.

The chapter aims to illustrate how the cements matrixes have contributed to the developments conditioning of organic radioactive wastes process.

The practice of immobilizing radioactive waste with ordinary Portland cement began during the early years of the nuclear industry [14]. This was primarily due to its low cost, availability and compatibility with aqueous waste. It was soon realized, however, that specific wastes, such as those shown in Table 1, interact with the cement components to inhibit or retard the hydration reaction. The studies reported in [14] suggest that polar solvents delay hydration to a much greater degree than nonpolar solvents; findings for specific contaminants studied by them and others are summarized in Table 2 [14].

To overcome these effects, one or more selected additives were added to conditioning matrix,

condiționare, așa cum se poate vedea în tabelul 3 [8]. Câteva dintre cele mai de succes matrici, marca acestora/forma deșeu sunt ilustrate în tabelul 4. Acest tabel prezintă instalațiile americane unde tehnologiile au fost aplicate [14].

Cimentul portland a fost utilizat pentru condiționarea a numeroase tipuri de deșeu radioactiv. Hidrosilicații gelici reprezintă componentul principal al matricii liante și sunt responsabili pentru rezistența mecanică a pastei. Cu cât raportul apă/ciment este mai scăzut, cu atât mai mare este capacitatea hidrosilicațiilor gelici de reținere a cationilor radioactivi.

as illustrated in Table 3 [8]. Several of the more successful matrix materials and Product Trademarks or Waste Form is illustrated in Table 4. This Table indicates US facilities where technology was used [14].

Portland cement has been used alone for conditioning of many radioactive wastes. C-S-H gel is the main binding component and responsible for the mechanical strength of hardened pastes. The lower the W/C ratio of C-S-H is the more amount of radioactive cation the C-S-H can retain.

The classifies cement into CEM I, CEM II,

Tabelul 1

Compatibilitate între natura deșeului radioactiv și liantul utilizat
Chemical compatibility of wastes with hydraulic cements [8]

Tipul de deșeu radioactiv/ Radioactive wastes type	Compatibilitatea / Compatibility
Rășini schimbătoare de ioni uzate /Organic ion exchange resins	proastă/bună ^a /Poor/good ^a
Precipitate rezultate în urma tratării deșeurilor radioactive <i>Precipitation sludges</i>	bună ^b Good ^b
Deșeuri radioactive cu conținut de bor <i>Boric acid wastes</i>	proastă/bună ^{a,b} Poor/good ^{a,b}
Deșeuri radioactive cu conținut de sulfati /Sulphate wastes	Potrivită/Fair
Deșeuri radioactive cu conținut de azotati /Nitrate wastes	Bună/Good
Deșeuri radioactive cu conținut de fosfați /Phosphate wastes	Bună/ Good
Deșeuri radioactive cu conținut de detergenti/Detergent solutions	proastă/bună ^c /Poor/good ^c
Deșeuri radioactive cu ulei, lichide organice/ Oils, organic liquids	proastă/bună ^d /Poor/good ^d
Deșeuri radioactive acide/Acidic wastes	proastă/bună ^e /Poor/good ^e

Notă:

a-bună pentru ciment și var/*Good with cements and calcium hydroxide*;

b-bună pentru ciment portland cu aditivi acceleratori de priză, de exemplu, silicat de sodiu/ *Good for portland cement with admixtures of, for example, sodium silicate*;

c-bună pentru anumite tipuri de ciment și agenți antispumare/*Good for particular cements with anti-foaming agents*;

d-bună pentru diferite tipuri de ciment, aditivi acceleratori de priză și aditivi de emulsificare a deșeului radioactiv/ *Good for various cements with emulsifying agents*;

e-bună pentru anumite tipuri de ciment, după neutralizarea deșeului radioactiv/ *Good for particular cements after neutralization*;

Tabelul 2

Efectul contaminanților organici asupra hidratării cimentului
Summary of Effects of organic contaminants on cement hydration [14]

Compusul organic Organic Compound	Efectul asupra/ Effect on	
	Prizei Setting	Întăriri Hardening
Fenol/Phenol	-	Puternic întârziată/ Strong retarder [
Ulei/Oil	-	Puternic întârziată/ Strong retarder
Vaseline/Grease	-	Puternic întârziată/ Strong retarder
Hexa clorbenzen/Hexamchlorobenzene	-	Puternic întârziată/ Strong retarder
Tricloretan/Trichloroethylene	-	Puternic întârziată/ Strong retarder
Toluen/Toluene	Putin întârziată/ Minor retarder	-
Ciclooctan/Cyclooctane	Mediu întârziată/ Moderate retarder	-
Hexanol/Hexanol	Puternic întârziată/ Strong retarder	-

Tabelul 3

Matricea liantă și aditivul recomandat funcție de tipul de deșeu radioactiv
Matrix materials and recommend additives function on radioactive waste type [8]

Tipul de liant/Type	Aditivul / Additive	Deșeul radioactiv Radioactive waste	Functia aditivului / Function
Liant de zidărie <i>Masonry cement</i>	Var Lime	Acid boric <i>Boric acid</i>	Ajustarea pH-ului <i>Adjusts pH</i>
Ciment cu silicat de sodiu <i>Cement -sodium silicate</i>	Silicat de sodiu <i>Sodium silicate</i>	Lichide organice <i>Organic liquids</i>	Accelerarea prizei, reducerea porozității <i>Accelerates set, reduces porosity</i>
Ciment cu puzzolane <i>Pozzolanic cement</i>	Silice ultrafină <i>Reactive silica</i>	Deșeuri cu sulfati <i>Sulphate</i>	Reactionează cu Ca(OH) ₂ și reduce porozitatea <i>Reacts with Ca(OH)₂ reduces porosity</i>
Ciment cu zgrură de furnal <i>Portland blast furnace slag cement</i>	Zgrură de furnal <i>Blast furnace slag</i>	Deșeuri cu sulfati <i>Sulphate</i>	Reactionează cu Ca(OH) ₂ și reduce porozitatea <i>Reacts with Ca(OH)₂ reduces porosity</i>

Tabelul 4

Matricea liantă și marca liantului sau a formei deșeu
Matrix materials and Product Trademarks or Waste Form [14]

Matricea liantă <i>Matrix materials</i>	Marca liantului sau a formei deșeu ^a <i>Product Trademarks or Waste Form</i>
Cimenturi portland /Cement Portland	West Valley Cement Waste Form, Savannah River Ashcrete
Cimenturi portland - puzzolane (zgură, cenușă, etc.) <i>Portland cement - pozzolana (slag, fly ash, etc.)</i>	Savannah River Saltstone, Savannah River Reducing Grout
Ciment portland - siliciati solubili <i>Portland cement-soluble silicates</i>	Savannah River Naval Fuels Salcrete
Ciment portland – puzzolană-argilă <i>Portland cement- pozzolana-Clay</i>	Oak Ridge Hydrofracture Grout, Hanford Washington Saltcrete
Ciment portland /var- siliciati solubili <i>Portland cement/lime-soluble silicates</i>	Delaware Custom Materials Waste Forms
Var-puzzolane/ Lime- pozzolana	Phoenix Ash™
Argilă, ciment-argilă/ Clay, cement/clay mixtures	Aquaset™, Petroset™ (Fluid-Tech Ind.)
Zgură-activată/ Activated slag	Super Cement™ (ATG Inc.)
Ciment aluminos/ Calcium aluminate cement	Fondu™ (LaFarge Cement Co.)
Ghips /Gypsum	Envirostone™ (US Gypsum Inc.)
Liant magneziano-fosfatic/Magnesium phosphate cement	Ceramicrete™ (Argone National Lab.)

Clasele de ciment CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV și CEM V, după standardul european [15] nu corespund cu tipurile de ciment din standardul american [16]. CEM I este ciment portland unitar și CEM II-V sunt cimenturi cu adaosuri.

Cimenturile portland de tip I, II și III sunt utilizate pentru solidificarea deșeurilor radioactive [16]. Cimentul de tip II, prezintând rezistență crescută la atacul sulfatic, soluții cu sulfat de sodiu au fost solidificate cu succes. Acidul boric poate fi solidificat dacă un material alcalin (de exemplu var sau NaOH) sau silicat de sodiu este adăugat deșeului pentru a crește pH-ul de la 8 la 12. Tipurile de ciment I, II și III pot fi utilizate împreună cu acești aditivi. Cimentul de tip I este totuși preferat pentru condiționarea deșeului lichid cu acid boric pentru caracteristica sa de a se întări rapid, care contracarează efectul de întârziere produs de acidul boric.

Liantul de zidărie este un amestec de ciment portland și var hidratat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Atunci când este utilizat pentru solidificarea deșeurilor radioactive, cimentul portland și varul sunt amestecate în părți egale. Liantul de zidărie este utilizat pentru solidificarea deșeurilor care conțin acid boric sau borați, rășini schimbătoare de ioni și deșeuri organice care au tendința de a inhiba sau întârzie reacțiile de hidratare. Liantul de zidărie prezintă avantajul că reacțiile de hidratare sunt accelerate de varul hidratat. Liantul de zidărie poate, în condiții similare să încorporeze mai mult deșeu radioactiv decât cimentul portland. Totuși, rezistența mecanică a pastei cu ciment de zidărie este mult mai scăzută decât a celei obținute cu ciment portland, în aceleași condiții de utilizare.

Matricea liantă ciment portland-silicat de sodiu utilizează silicat de sodiu lichid sau metasilicat de sodiu granule, ca aditiv la cimentul portland. Acțiunea ambilor aditivi este similară. Cationii din deșeu (ca și cationii din ciment) reacționează cu aditivul silicat de sodiu pentru a forma compuși silicatici greu solubili

CEM III, CEM IV și CEM V, as European cement standard [15], do not correspond to the cement types in American Society for Testing & Materials [16]. So, CEM I is Portland cement and CEM II through V are blended cements.

Portland cement types I, II and III are normally those used for radioactive waste solidification [16]. While type II has an enhanced resistance to sulphate attack, sodium sulphate solutions have been successfully solidified. Boric acid can be solidified if an alkaline material (e.g. slaked lime or NaOH) or sodium silicate is added to the cement or the alkalinity of the waste is increased to pH 8 to 12. Cement Types I, II and III have been shown to work with these additives. Type III, however, is preferred for boric acid liquid waste because of the rapid curing characteristics of this cement, which in many cases counteracts the retarding effects induced by boric acid.

Masonry cement is a mixture of Portland cement and slaked lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). As used for radioactive waste solidification, Portland cement and slaked lime are typically combined in equal proportions. Masonry cement is particularly useful for solidifying wastes such as boric acid and borate salts, bead resins and organic waste, which tend to inhibit or retard cement hydration. Masonry cement also provides advantages over Portland cement in the increased rate of cement hydration reactions caused by the alkalinity of the slaked lime. Masonry cement can, at least in some cases, incorporate more radioactive waste than Portland cement. While substantial, the compressive strength of masonry cement paste is significantly less than that obtained with Portland cement under similar conditions.

Cement-sodium silicate binder uses either sodium silicate liquid or sodium metasilicate granular as an additive to Portland cement. The action of both additives during solidification is similar. The cations in the waste (as well as soluble cations in the cement) react with the sodium silicate additive to

care precipită ca gel. Pentru că reacția este foarte rapidă, aditivul silicat de sodiu este adăugat după ce deșeul cu cimentul au fost amestecate în prealabil. Silicatul de sodiu accelerează priza cimentului datorită alcalinității ridicate. Matricea liantă cement-silicat de sodiu este prezentată ca având avantaje față de cimentul portland pentru solidificarea acidului boric, boraților și deșeurilor lichide organice pentru că se întârșește rapid [9,14].

Matricea liantă ciment-var-silicat de sodiu a fost utilizată în mod exhaustiv în USA pentru a solidifica ulei de turbină, ulei de pompă și solvenți TBP (tributilfosfat)/dodecan. Compoziția optimă pentru forma deșeu de 200 litri poate fi: 165 kg ciment portland, 17 kg var, 72 litri ulei, 62 litri aditiv de emulsionare, 14 litri apă, 7 litri silicat de sodiu [3-5].

Cercetări relativ recente [17] au arătat că deșeurile radioactive uleioase, rezultate la funcționarea normală a Centralei Nuclearo-Electrice de la Cernavodă, pot fi condiționate în matrice de imobilizare, cum ar fi:

- ciment
- ciment-silicat de sodiu;
- ciment-silicat de sodiu-var;
- ciment-nisip de Aghireș.

Rezultatele obținute în urma experimentelor de lixiviere a tritiului au arătat că deșeurile radioactive uleioase pot fi condiționate utilizând ciment portland I 42.5R, silicat de sodiu, var și agenții de emulsionare NOFOX9 și NOFOX4 (Nonilfenol etoxilat).

Studii privind condiționarea solvenților organici și a lichidelor scintilante provenite de la Centrala Nucleară Cernavodă au arătat că aceasta poate fi realizată utilizând matricea ciment portland I 42,5 cu aditiv de emulsionare stearat de aluminiu [18]. Rezultatele experimentelor de solidificare la scară pilot au arătat totuși, o scădere semnificativă a rezistențelor mecanice, cu creșterea procentului de deșeu organic solidificat.

Utilizarea zgurii de furnal pentru solidificarea deșeurilor radioactive poate avea numeroase beneficii [14]:

- descreșterea pH-ului soluției din pori la ~11 potrivit pentru precipitarea ionilor metalelor grele;
- potențial de oxido-reducere scăzut care reduce solubilitatea majorității radionucliziilor și corodarea containerelor de oțel;
- precipitarea metalelor ca sulfati, mai puțin solubili ca hidroxizi;
- reducerea permeabilității formei deșeu.

Forma deșeu cu zgură a fost utilizată pentru a solidifica deșuri radioactive slab active, alcaline la centrala Savannah River [14]. Utilizarea zgurii de furnal împreună cu ciment portland și cenușa reduce semnificativ eliberarea radionucliziilor din deșeu prin trei mecanisme: prin scăderea permeabilității formei deșeu, reducerea Cr⁶⁺ și Tc⁷⁺ la Cr³⁺ și Tc⁴⁺, ca și

form low solubility silicate compounds that precipitate as a gel. Because this precipitation reaction is rapid, the sodium silicate additive is added after the cement and the waste have been mixed. The sodium silicate also accelerates the setting of the cement owing to its high alkalinity. Cement-sodium silicate binder is reported to provide advantages over Portland cements for the solidification of boric acid, borate salts and organic liquid wastes because it sets so rapidly [9,14].

Cement-lime-sodium silicate binder has been used extensively in the USA to solidify waste turbine oil, pump oils and TBP/dodecane solvents. A typical composition for radioactive oil solidification in a 200 L waste form would be: 165 kg of Portland cement, 17 kg of lime, 72 L of oil, 62 L of emulsifier, 14 L of water, and 7L of sodium silicate [3-5].

The relatively recent studies [17] showed that the solidification of contaminated pump oils resulted from Cernavoda NPP operation can be done by using four immobilization matrices such as:

- cement;
- cement-sodium silicate accelerator;
- cement -lime-sodium silicate accelerator;
- cement-sand of Aghireș.

Results of the tritium leachability experiments have shown that using third matrices by using Portland cement I 42.5R-lime-sodium silicate accelerator-emulsifying agents NOFOX9 and NOFOX4 (Nonilfenol etoxilat), could do the solidification of contaminated pump oils by better results.

Studies on the conditioning the organic solvents and liquid scintillation generated at the Cernavoda Nuclear-Electric Station using the matrix Portland cement I 42.5R – emulsifying additive stearic acid aluminium salt are performed [18]. Laboratory tests are performed with active products, several formulas and different cement types are tested. Results of full scale solidification tests, however, have shown drastically decrease the mechanical strengths with the increase of solidified organic waste percent.

The use of ground granulated blast furnace slag for solidify of radioactive wastes may also have several beneficial functions [14]:

- it decreases the pH value of the initial pore solution to ~11, which increases the precipitation of some heavy metals;
- it lowers the oxidation-reduction potential, which reduces the solubility of most radionuclides and the corrosion of steel containers;
- it precipitates some metals as sulphides, which are even more insoluble than the corresponding hydroxides;
- it reduces the permeability of the waste form.

A *slag-based waste form* was used to solidify low-level radioactive alkaline salt solution at the

precipitarea acestora ca $\text{Cr}(\text{OH})_3$ și TcO_2 .

Cimenturile puzzolanice sunt, de asemenea, utilizate pentru condiționarea deșeurilor radioactive pentru că permeabilitatea betonului este scăzută, prin volumul mai redus al porilor.

Cimentul aluminos este diferit de cimentul portland prin conținutul ridicat de aluminați de calciu [19, 20].

Există proiecte de cercetare la nivel de laborator pentru utilizarea cimentului aluminos pentru condiționarea deșeurilor [14]. Acestea compară trei tipuri de ciment pentru imobilizarea cesiului: ciment portland, ciment aluminos și ciment cu zgură activată. După 28 zile de întărire la temperatura camerei, aceste forme deșeu au fost testate pentru lixivierea Cs la 25 și 70°C . La 25°C , cimentul aluminos prezintă lixiviere scăzută și cimentul portland ridicată, care poate fi atribuită solubilității reduse a $\text{Al}(\text{OH})_3$ comparativ cu solubilitatea $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La temperatura de 70°C , lixivierea Cs crește drastic datorită conversiei produșilor de hidratare.

Utilizarea de adaosuri împreună cu cimentul aluminos poate modifica produșii de hidratare și poate crește eficiența de imobilizare a contaminanților. Silicea ultrafină (SiO_2 amorf) a fost adăugată cimentului aluminos pentru a obține compozitii similare zeoliților sau argilelor. Testele de laborator au arătat că matricea ciment aluminos-silice ultrafină prezintă viteze de lixiviere scăzute pentru Ca, Sr și metalele rare, dar ridicate pentru Na, Mg și U. Studiile subliniază că adăugarea de silice ultrafină cimentului aluminos cu formarea de faze zeolitice, reduce drastic lixivierea cesiului [14].

Amestecul liant de ciment portland cu ciment aluminos calcic reprezintă o nouă matrice liantă, care poate fi utilizată pentru condiționarea deșeurilor cu solvent radioactive care întârzie priza altor matrice liante anorganice [21].

În cadrul experimentelor de laborator proprii, s-au utilizat două tipuri de ciment: ciment superaluminos calcic GORKAL 70 și ciment portland compozit CEM II/A-M 32,5 R. Căldura de hidratare influențează direct lucrabilitatea mortarului, comportarea la întărire, rezistența mecanică și dezvoltarea structurii de întărire, în legătură directă cu lixivierea radionucliziilor [21]. Dezvoltarea căldurii de hidratare, în beton trebuie redusă la minimum [22,23]; o cale de a atinge acest deziderat este asocierea cimentului de tip II, cu căldură de hidratare moderată, cu o cantitate minimă de ciment aluminos calcic [21].

Procedeul Ceramicrete™ este bazat pe reacția acid-bază între oxidul de magneziu calcinat (MgO) și o soluție de fosfat acid de potasiu (KH_2PO_4). Produsul de reacție este fosfatul de magneziu și potasiu ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) liant în matricea de condiționare pentru unele deșeuri anorganice și organice. Forma deșeu este densă, cu proprietăți mecanice bune, nu se degradează în timp, prezintă pH neutru, transformă deșeurile inflamabile în neinflamabile și produce cantități scăzute de gaz

Savannah River Plant [14]. The use of blast furnace slag together with Portland cement and fly ash significantly reduced the release of radionuclides in the waste due to three mechanisms: by decreasing the permeability of the waste form, reducing Cr^{6+} and Tc^{7+} to Cr^{3+} and Tc^{4+} , and precipitating them in the form of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and TcO_2 .

Pozzolanic cements are particularly suitable for immobilization radioactive waste since the permeability of the concrete is greatly reduced by the continuous filling of the pore volume during the hydration reaction.

High-alumina cements are different from Portland cements in that they are composed of calcium aluminates correspond to [19, 20].

There are the laboratory research projects using high-alumina cements for conditioning of wastes [14]. These compared three cements: Portland cements, high-alumina cement and alkali-activated slag cements for immobilization of cesium. After 28 days of curing at room temperature, the three waste forms were tested for Cs leachability at 25 and 70°C . At 25°C , high-alumina cement showed the lowest, and Portland cement the highest leachability, which may be attributed to the lower solubility of $\text{Al}(\text{OH})_3$ compared with that of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. As the temperature was increased to 70°C , the cesium leachability increased drastically due to the conversion of hydration produced.

The addition of some admixtures into high-alumina cement can change its hydration products and increase the efficacy of immobilization of contaminants. Silica fume (amorphous silica) was added to calcium aluminate cement to give a composition similar to zeolites and clay minerals. Laboratory test results indicated that silica-adjusted high-alumina cement gave lower leachability rates for Ca, Sr and the rare earths, but is higher for Na, Mg and U. The study noticed that the addition of silica fume to high-alumina cement resulted in the formation of zeolitic phases, which drastically reduces the leaching of cesium [14].

Mixed cement with Portland composite cement and Calcium Aluminate Cements are new binding systems which could be used for the conditioning of radioactive wastes for the set-retarding effect of solvent radioactive waste in other matrices [21].

The laboratory experiments used two type of cement: Calcium Aluminate Cement type GORKAL 70 and Portland composite cement CEM II A/M 32.5R. The heat generation process directly influences mortar workability, setting behaviour, mechanical strength and pore structure development in direct relation of radionuclide leaching [20]. The heat generation must be minimized in concrete [22, 23]; one way to achieve this is to choose lower heat cement, such as type II cement with the optional moderate heat of hydration requirements associated with the minimum of Calcium Aluminate Cements contents [21].

The Ceramicrete™ process is based on an

radiolitic [24].

Sistemele liante magneziano-fosfatice constituie matrici mai noi, care pot fi utilizate pentru imobilizarea solventilor radioactivi uzați, având priză mai rapidă, comparativ cu alte sisteme liante (ciment portland, ciment compozit). Rezultatele obținute au arătat că solventii radioactivi uzați - obiect al investigațiilor efectuate [25] - pot fi imobilizați cu bune rezultate utilizând sisteme liante magneziano-fosfatice cu nisip de Aghireș.

4. Aditivi de emulsionare

Evoluția continuă, rapidă a materialelor liante, ca și cerința permanent crescândă de proprietăți și performanțe ale formei deșeu creează continuu noi provocări în domeniul aditivilor de emulsionare pentru condiționarea deșeurilor radioactive organice. Cum s-a ilustrat pe câteva exemple (nonil fenol etoxilatul, stearatul de aluminiu), aceste provocări sunt abordate cu succes prin utilizarea unor noi aditivi.

Comisia europeană a urmărit în 2003 să restricționeze comercializarea și utilizarea nonil fenolului și a nonil fenol etoxilatului. Propunerea de directivă a prevăzut nu numai protecția omului și a mediului, dar și păstrarea pieței, inclusiv armonizarea legislației în comunitatea europeană [26].

LA SCN Pitești și ICECHIM București s-au efectuat experimente pentru selectarea celor mai buni aditivi care să înlocuiască nonil fenol etoxilatul (NOFOX 4 și 9) utilizati pentru emulsionarea deșeurilor radioactive lichide organice. S-a demonstrat că emulgatorii FINDET 1214N15, alcool etoxilat C12-C14 îndeplinesc criteriile de acceptare a formei deșeu la depozitului național și legislația românească armonizată cu legislația internațională [27].

5. Evaluarea formei deșeu și controlul calității

Cele mai importante cerințe privind proprietățile formei deșeu și pentru selectarea metodei de condiționare sunt:

- stabilitatea termică: căldura generată poate duce la descompunerea formei deșeu în timpul stocării și depozitării;
- stabilitatea la lixiviere;
- rezistența la apă: forma deșeu poate fi expusă la acțiunea unor ape naturale cu compozitii diverse, depinzând de strategia de depozitare adoptată;
- rezistența la radioliza: radioliza poate conduce la eliminare de gaz, umflare sau deteriorare a proprietăților mecanice ale formei deșeu;
- proprietăți mecanice adecvate asigurării integrității formei deșeu, în special în timpul transportului, stocării și depozitării;
- activitate specifică - un factor determinant pentru acceptarea pentru transport, stocare și depozitare a formei deșeu;

acid-base reaction between calcined magnesium oxide (MgO) and a solution of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4). The reaction product is magnesium potassium phosphate ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) as a binder that can be used as the matrix material to host any inorganic and to some extent even some organic waste material. The waste form is a dense matrix, with good mechanical properties, does not degrade over time, is neutral to pH, converts flammable waste into nonflammable waste forms and generates tolerable amounts of gas from self-radiolysis [24].

Magnesium phosphate binding systems are new cement-materials which could be used for the immobilization of radioactive wastes for the set-retarding effect of solvent radioactive waste in other matrices (Portland cement, composite cement). The studies [25] have shown that using magnesium phosphate binding systems-sand of Aghires, could do the solidification of solvent radioactive wastes by better results.

4. Emulsifying additives

The continuing rapid evolution in binder materials, as well as the ever-increasing demand on the properties and performance of waste form is constantly creating new challenges for the emulsifying additives of conditioning of organic radioactive wastes. As illustrated with a few examples (nonylphenol ethoxylates, stearic acid aluminium salt) these challenges are being tackled quite successfully through the development of new additives.

The European Commission wanted in 2003 to restrict the marketing and use of nonylphenol (NP) and nonylphenol ethoxylates (NPE). The proposed directive provides not only for the protection of human health and the environment, but also preserves the Internal Market, as it would introduce harmonised rules throughout the Community [26].

At SCN Pitesti and ICECHIM Bucharest where the main experimental work is carried out on the selecting the best additives from replace the nonylphenol ethoxylates used from emulsified the organic liquid radioactive wastes. It was proved that FINDET 1214N15, alcohol etoxilate C12-C14 could meet the Waste Acceptance Criteria of the waste from at the disposal site and Romania's legislative framework harmonized with international legislation [27].

5. Assessment of waste form and quality control

Some important specific requirements for the properties of waste forms and the selection of the conditioning technique are:

- Thermal stability: Heat generated may lead to thermal decomposition of the waste form during storage and disposal.

- alți factori: compactitatea și prețul scăzut, ușurința preparării și doza radioactivă scăzută pentru operatori sunt de asemenea, de dorit.

Aceste cerințe sunt general valabile pentru toate tipurile de deșeuri radioactive și au fost discutate în numeroase publicații [28-36]. Teste diferite pentru determinarea proprietăților fizice și chimice ale formei deșeu sunt recomandate în diferite reglementări și specificații. Multe metode de testare pentru aceste proprietăți sunt accesibile, chiar dacă numai unele dintre ele sunt standardizate și acceptate în multe țări.

O varietate de tehnici de analiză au fost dezvoltate și utilizate pentru caracterizarea microstructurii formei deșeu: microscopia electronică, difracția cu raze X, analiza termică. Microstructura formei deșeu poate fi definită ca o relație spațială între diferenți constituenți, inclusiv pori. Dintre proprietățile care trebuie să fie studiate sunt: mărimea granulelor, morfologia fazelor, dacă este sau nu înconjurate de alte faze, spațiul dintre pori și fazele care umplu porii [14].

6. Concluzii

O mare cantitate de informații privind condiționarea deșeurilor radioactive sunt disponibile în literatură. Multe din aceste date pot fi aplicate direct deșeurilor lichide radioactive organice.

Prezentarea generală a naturii, evoluției și a contextului de utilizare a matricilor de condiționare ilustrează modul în care liantii anorganici au devenit parte integrală a gestionării deșeurilor radioactive.

Matricea liantă a formei deșeu se bazează în general pe cimentul portland.

Puzzolanele, zgura, cimentul aluminos și silicea activă sunt adesea utilizate pentru a regla proprietățile legate de procesare, cum ar fi timpul de priză, mustirea, lucrabilitatea și căldura rezultată din reacțiile de hidratare.

Aditivilor de emulsionare sunt frecvent utilizati pentru imobilizarea deșeurilor radioactive lichide organice.

REFERENCES

1. ***INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Improved Cement Solidification of low and Intermediate Level Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 350, IAEA, Vienna , 1993
2. ***INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Conditioning of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 222, IAEA, Vienna, 1983
3. *** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Options for the Treatment and Solidification of Organic Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 294, IAEA, Vienna, 1989.
4. *** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Improved Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 350, IAEA, Vienna ,1993.

- Leaching stability
- Resistance to water: Waste forms may be exposed to leaching by natural waters of various compositions, depending on the storage and disposal strategy adopted.
- Resistance to radiolysis: radiolysis may lead to gas evolution, swelling or deterioration of the mechanical properties of the waste form.
- Mechanical properties should be adequate to ensure the integrity of the waste form, especially during transport, storage and disposal.
- Specific activity is an important determinant of the acceptability for transport, storage and disposal of waste form.
- Other factors: Compactness, low cost, ease of preparation and low dose rates to operators are also desirable.

These requirements are general for all waste forms and have been discussed in various publications [28-36]. Different tests for the physical and chemical properties of a waste form are recommended in different regulatory requirements and guidelines. Several test methods for these properties are available, although only a few of them are standardized and fully accepted by many countries.

A variety of analytical techniques have been developed and used for the microstructural characterization of waste form: Scanning Electron microscopy, X Ray Diffraction, Thermal analysis). The microstructure of a waste form can be defined as the spatial relationship between its different constituents, including pores. Among the properties that need to be documented are the grain size, morphology of the individual phases, relationship between the different phases, whether or not it is surrounding another, pore spaces, and pore-filling phases [14].

6. Conclusions

A large amount of information on conditioning radioactive wastes is available in open literature, in governmental reports and in vendor reports. Much of the date can be directly applied to the liquid organic radioactive wastes.

The above overview on nature, evolution and application context of the conditioning matrix illustrates how inorganic binders have become an integral part of the radioactive wastes management.

The matrix of the waste forms is typically based on Portland cement. Puzzolans, slag, Calcium Aluminate Cements and Silica fume are often used to adjust processing properties, such as set time, bleed water, workability and transients resulting from the exothermic hydration reaction.

The emulsified additives are often used to immobilize the liquid organic radioactive wastes.

5. ***INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Treatment and Conditioning of Radioactive Organic Liquids, IAEA-TECDOC-656, Vienna, 1992.
6. *** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Advances in Technologies for the Treatment of Low and Intermediate Level Radioactive Liquid Wastes, Technical Reports Series No. 370, IAEA, Vienna, 1994.
7. *** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Treatment Technologies for Low and Intermediate Level Waste from Nuclear Applications, IAEATECDOC-929, Vienna , 1997.
8. *** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Handling and processing of radioactive waste from nuclear applications, Technical Reports Series No. 402, IAEA, Vienna, 2001.
9. *** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Predisposal Management of Organic Radioactive Waste, Technical Reports Series No. 427, IAEA, Vienna, 2004
10. *** Fundamental Norms for the safe management of radioactive waste, published in Official Bulletin of Romania no. 393/2004, part I.
11. *** Law no. 111/1996 on the safe deployment of nuclear activities, with subsequent completions and modifications, republished in 2004.
12. *** Romania Joint Convention on the safety of spent fuel management and on the safety of the radioactive waste management, Second Edition, August 2005, <http://wwwns.iaea.org/conventions/waste-jointconvention.htm>
13. *** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Classification of Radioactive Waste, Safety Series No. 111-G-1.1, IAEA, Vienna, 1994.
14. Roger, D. Spence, Caijun, Shi, Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes, CRC Press, New York, USA, 2005.
15. *** EN 197-1, Cement: composition, specification and conformity criteria for common cements.
16. *** Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.01, Cement; Lime; Gypsum, American Society for Testing & Materials, Philadelphia, 2003.
17. N.Deneanu, M.Dulamă, E.Baboișcu, and I.Teoreanu, Conditioning Of Radioactive Oils with Cement, Rev. Chim. 2004, **55** (12).
18. M.Dianu, N.Deneanu, and C.Podină, Studies on the processing of organic liquid wastes of the type organic solvents and liquid scintillation mixtures generated at the Cernavodă Nuclear-Electric Station, Rev.Chim. 2005, **56** (11).
19. A.M.Neville, Concrete properties, the 4-th ed., Technical Publishing House, Bucharest, 2003 (in Romanian)
20. I.Teoreanu, The Fundamentals of the Inorganic Binders Technology, Didactical and Pedagogical Publishing House, Bucharest, 1993 (in Romanian)
21. N. Deneanu, M. Mihalache, M. Ioan, and I.Teoreanu, The calorimetry study of mixed cements and its application in the conditioning of solvent radioactive waste, Romanian Journal of Materials, 2009, **39** (3), 226.
22. M.Ioan, L.Radu, C.Măndoiu, A rapid method for assessing the standard strength of cement, Romanian Journal of Materials 2006, **36** (2), 120.
23. M.Ioan, L.Radu, and C.Măndoiu, Software-enhanced rapid method for assessing the standard strength of cement CEM II/A, and B-S, Romanian Journal of Materials 2008, **38** (2), 91.
24. A. Wagh, R. Strain, S. Jeong, D. Reed, T. Krouse, and D. Singh, Ceramics, J. Nucl. Mater., 1999, p 295-307.
25. N. Deneanu, M. Dulamă, and I. Teoreanu, Magnesium Phosphates Binding Systems for Immobilizing Solvent Radioactive Wastes, Rev. Chim 2008, **59**(4) 430.
26. *** Council Directive 2003/53/EC (on nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement) insofar as it relates to nonylphenol and nonylphenol ethoxylate ("the restricted substances").
27. *** Achieve the modern additives of the metal, textile industries, and from decontamination of the radioactive wastes, CEEX-RELANSIN 242/2006.
28. *** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Improved Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 350, IAEA, Vienna, 1993.
29. *** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Evaluation of Low and Intermediate Level Radioactive Solidified Waste Forms and Packages, IAEATECDOC-568, IAEA, Vienna , 1990.
30. J.A. Stegemann, P.L. Coté, Investigation of Test Methods for Solidified Waste Evaluation — A Cooperative Program, Rep. EPS 3/H4/8, Environment Canada, Ottawa, 1991.
31. *** AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, Measurement of the Leachability of Solidified Low-level Radioactive Wastes by a Short-term Test Procedure, Rep. ANSI/ ANS-16.1-1986, ANS, La Grange Park, IL, 1986.
32. *** ASTM INTERNATIONAL, Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens, ASTM Standard C39/C39M-03, ASTM, West Conshohocken, PA.
33. *** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Regulations for the Safe Transport of Radioactive Materials, 1996.
34. *** Safety Standards Series No. TS-R-1 (ST-1, Revised), IAEA, Vienna , 2000.
35. *** ASTM INTERNATIONAL, Standard Test Methods for Flammability Potential Screening Analysis of Waste, ASTM Standard D4982-95(2001), ASTM, West Conshohocken, PA
36. ***INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Determination of Gas Porosity and Gas Permeability of Hydraulic Binders Containing Embedded Radioactive Waste, ISO 11599, ISO, Geneva (1997).
