



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01000**

(22) Data de depozit: **21.10.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2013** BOPI nr. **2/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.05.2012 BOPI nr. **5/2012**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **REGIA AUTONOMĂ PENTRU ACTIVITĂȚI
NUCLEARE - SUCURSALA CERCETĂRI
NUCLEARE PITEȘTI, STR.CÂMPULUI
NR.1, PITEȘTI-MIOVENI, AG, RO**

(72) Inventatori:

• **PISCUREANU AURELIA ALEXANDRINA,
STR.DR.LEONIDA VARNALI NR.15, AP.1,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **VĂRĂȘTEANU DANA SIMONA,
ALEEA BARAJUL UZULUI NR.4, BL.Y15,
SC.A, ET.4, AP.18, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CHICAN IRINA ELENA, STR.GODENI
NR. 50, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPESCU ION, PIAȚA VASILE MILEA
NR.2, BL. MOBIL LUX, SC.B, AP.34,
PITEȘTI, AG, RO;**
• **DENEANU NICOLETA,
STR. LUCIAN BLAGA NR.1 BIS, PITEȘTI,
AG, RO;**
• **DULAMA MIRELA,
STR. IANCU DE HUNEDOARA NR.4,
BL.B21, SC.D, AP.12, PITEȘTI, AG, RO;**
• **DUMITRU ELENA, STR. PIETEI, BL. F4,
SC.A, AP.8, MIOVENI, AG, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

RO 123365 B1; WO 92/15098 A1

(54) **EMULGATOR ȘI EMULSIE PENTRU CONDIȚIONAREA
ULEIURILOR ȘI SOLVENȚILOR UZAȚI, CONTAMINAȚI
RADIOACTIV**



1 Invenția se referă la un emulgator și la o emulsie pe baza acestui emulgator, utilizată
2 pentru tratarea unor uleiuri și a unor solvenți uzați, contaminați radioactiv, în vederea trans-
3 portului și depozitării finale în condiții de siguranță pentru populație și mediu.

4 Deșeurile radioactive, lichide, organice sunt generate în ciclul combustibilului nuclear,
5 în centre de cercetări nucleare, în centre medicale, prin utilizarea unor anumiți radioizotopi,
6 sau în laboratoarele de radiochimie la măsurarea tritiului sau ^{14}C , prin metoda cu scintilatori
7 lichizi. Centralele Nucleare - Electrice de tip CANDU generează, în timpul funcționării nor-
8 male, o varietate de deșeuri organice, lichide, cu activitate slabă și medie, dar care conțin
9 radioizotopi în cantități care pot prezenta un potențial factor de risc asupra mediului și a
10 populației, dacă nu sunt gospodărite corespunzător. Majoritatea acestor deșeuri sunt slab
11 radioactive β/γ și, în general, conțin radioizotopi emițători α (tritiu și ^{14}C). Deșeurile radio-
12 active, lichide, organice, tipice includ lubrifianți și fluide hidraulice de la operarea reactorilor
13 nucleari, solvenți și diluanți din ciclul de retratare a combustibilului nuclear, scintilatori lichizi
14 de la laboratoarele de analize radiochimice, amestecuri de solvenți organici de la deconta-
15 minarea echipamentelor. Deșeurile cu ulei, produse într-o centrală nucleară de tip CANDU,
16 conțin: ulei lubrifiant provenit de la pompele de transport, fluide hidraulice de la mașina de
17 încărcat - descărcat combustibil nuclear, ulei de la turbine. Principala sursă de contaminare
18 o constituie contactul cu lichidul de răcire primară din reactor (deșeul conține o cantitate de
19 apă grea), rezultând un ulei tritiat, cu activitate intermediară (H-3 mai mult de $1,8 \text{ TBq/l}$). O
20 categorie de deșeuri radioactive organice, în cantitate mai mică, $0,5 \text{ m}^3/\text{an}$, o constituie sol-
21 venții organici folosiți în operațiile de degresare și decontaminare a suprafețelor și a
22 echipamentelor. Aceștia sunt amestecuri de solvenți, cum ar fi acetonă, toluen, cloroform,
23 etilenglicol, white-spirit, în proporții aleatoare, urme de uleiuri și vaseline.

24 Una dintre cele mai utilizate matrice de condiționare a deșeurilor lichide, organice,
25 radioactive este cimentul. Condiționarea deșeurilor radioactive, prin acest procedeu de
26 imobilizare, implică acele operațiuni care transformă deșeurile radioactive într-o formă
27 potrivită pentru manipulare, transport, depozitare intermediară și depozitare definitivă. Scopul
28 condiționării este obținerea unei combinații deșeu/matrice a cărei formă să prezinte stabilitate
29 atât din punct de vedere fizic, cât și chimic, stabilitate determinată prin măsurarea variațiilor
30 proprietăților fizico-chimice ale deșeurilor condiționate, în condițiile impuse la transport și
31 depozitare, reglementate în fiecare țară în parte.

32 Brevetul **US 5269975** revendică realizarea unor sisteme disperse cu surfactanți
33 cationici, stabilizatori de tip alcooli inferiori $\text{C}_1\text{-C}_4$, etilenglicol și silice, utilizate în condi-
34 ționarea prin solidificare, în ciment, a deșeurilor organice de tip kerosen, benzen, clorbenzen,
35 pesticide, ierbicide, cu conținut de metale grele sau radioactive.

36 Brevetul **US 4416810** recomandă condiționarea deșeurilor cu structură aromatică,
37 cum sunt, de exemplu, soluțiile în toluen ale scintilatorilor lichizi, prin emulsionarea fazei
38 nepolare în apă, cu ajutorul emulgatorilor de tip octilfenol etoxilat, urmată de realizarea unei
39 matrice emulsie - ciment. Conform invenției, la 100 g ciment, se utilizează circa 32 mL apă,
40 $20\text{...}30 \text{ mL}$ deșeu lichid aromatic cu conținut de scintilatori lichizi și circa 4 mL emulgator, de
41 exemplu, Triton X-100 (octilfenol etoxilat cu $9,5$ moli de etilen-oxid) cu balanța hidrofil-lipofil
42 $13,4$. Rezistența la compresiune a matricei solide este de minimum 2000 psi ($13,79 \text{ N/mm}^2$).

43 Față de brevetele prezentate, pentru condiționarea uleiurilor și solvenților uzați,
44 contaminați radioactiv, este necesară utilizarea unor emulgatori cu capacitate ridicată de
45 emulsionare.

46 În brevetul **RO 123365 B1**, se regăsește un procedeu pentru înglobarea, în sisteme
47 liante mixte, cu întărire rapidă, a amestecurilor de solvenți radioactivi, uzați, contaminați cu
48 tritiu, și la o matrice de condiționare a unor astfel de deșeuri organice, radioactive. Procedeu
49 presupune obținerea unei emulsii prin amestecarea solventului radioactiv uzat cu apă și cu

emulgatorii nonilfenol etoxilat cu grad de etoxilare 4 și, respectiv, 9, urmată de omogenizarea emulsiei cu un amestec uscat, ce constă din ciment portland compozit, ciment aluminos și nisip cuarțos. Raportul gravimetric între cimentul portland compozit, cimentul aluminos și nisipul cuarțos, în amestecul uscat, este de 6 / (1...2) : (1...1,4), informație regăsită și în N. Deneanu, M. Dulamă, E. Baboescu, I. Teoreanu, "Condiționarea în ciment portland a deșeurilor radioactive uleioase", <i>Revista de Chimie</i> , vol. 55, nr. 12, pp. 966...970, 2004.	1
Prin Hotărârea nr. 932/10 din iunie 2004, pentru modificarea și completarea HG, nr. 347/2003, privind restricționarea introducerii pe piață și a utilizării anumitor substanțe și preparate chimice periculoase, se interzice introducerea pe piață și utilizarea, ca substanțe și constituenți ai preparatelor chimice, în concentrații mai mari sau egale cu 0,1 procente de masă a nonilfenolului $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$ și a nonilfenolului etoxilat $(C_2H_4O)_n C_{15}H_{24}O$.	3
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unui sistem de emulgatori, utilizat în procesul de condiționare, în matrice liantă, a uleiurilor și a solvenților radioactivi, uzați.	5
Emulgatorul pentru formularea unei emulsii utilizate pentru tratarea unor uleiuri și a unor solvenți uzați, contaminați radioactiv, conform invenției, este constituit din 40...60% alcoolii C_{12} - C_{14} , etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid și 60...40% alcoolii C_{12} - C_{14} , etoxilați cu 9...11 moli de etilen-oxid, procente fiind exprimate în greutate.	7
Emulsia pe baza emulgatorului conform invenției este constituită din 0,3...5,4% alcoolii C_{12} - C_{14} , etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, 5,4...0,3% alcoolii C_{12} - C_{14} , etoxilați cu 9...11 moli de etilen-oxid, 48,8...57% ulei sau solvent uzat și 32,2...50,6% apă, procente fiind exprimate în greutate.	9
Emulsiile obținute cu sistemul de emulgatori selecționați, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	11
- bună stabilitate în timp;	13
- au în compoziția lor agenți de suprafață neionici cu grad înalt de biodegradabilitate și acceptați de reglementările UE.	15
Valoarea de utilizare a sistemului de emulgatori selecționați este dată de gradul în care emulgatorii aleși răspund, în urma utilizării acestora, obiectivelor procesului de condiționare a deșeurilor radioactive, organice, pe baza comparării rezultatelor înregistrate pentru forma deșeu (rezistența la compresiune, viteza de lixiviere a radionuclizilor conținuți) cu cele prevăzute în documentațiile în vigoare, la nivel național - standardul de firmă SF-ICN 012/1994, actualizare 3/2002.	17
Determinările rezistenței la compresiune s-au realizat conform SR EN 196-1:2006, Metode de încercare ale cimenturilor, Partea 1: Determinarea rezistențelor mecanice, pe epruvete de formă prismatică, cu dimensiunile de 40x40x160 mm. Amestecul de condiționare este preparat prin amestecare mecanică, compactat într-un tipar, utilizând un aparat de șoc. Epruvetele decofrate după 24 h sunt păstrate în atmosferă protejată timp de 28 zile până la încercare.	19
Capacitatea de lixiviere este un parametru care se referă la rata de eliberare a speciilor radioactive din forma de deșeu - matrice, ca rezultat al interacțiunii cu apa. Formele de deșeu radioactiv condiționat trebuie să prezinte o rezistență mare la lixiviere, deci o viteză mică de eliberare a radionuclizilor în mediu. Încercarea de lixiviere, pe termen lung, a formelor de deșeu radioactive, solidificate, conform ISO-6961:1998, permite măsurarea rezistenței la lixiviere a radionuclizilor din formele de deșeu radioactiv solidificate, timp de 28 de zile. Metoda de testare cere ca epruvetele să fie cilindrice (cu raportul diametru/înălțime apropiat de unitate), iar valoarea raportului între volumul de lixiviant și suprafața expusă a epruvetei să fie cuprinsă între 0,1 și 0,2 m. Ca lixiviant, s-a utilizat apă demineralizată;	21

RO 127407 B1

testarea s-a efectuat la 20°C. Lixiviantul s-a schimbat complet, după următorul program: după 1, 3 și 7 zile, o dată pe săptămână în a treia, a patra și a cincea săptămână, o dată pe lună în următoarele trei luni. Probele care prezintă conductivitate mare, ca și un pH diferit de neutru trebuie distilate pentru a nu induce erori la determinarea tritiului prin metoda cu scintilatori lichizi.

Criteriile care au stat la baza evaluării eficienței emulgatorilor pentru deșeurile organice radioactive de tip ulei și solvent sunt stabilitatea emulsiei și performanțele formelor de deșeu condiționate, și anume:

- emulsia deșeu să fie stabilă minimum 5 h de la preparare, pentru uleiul uzat, contaminat radioactiv, și 45 min, pentru solventul radioactiv, uzat, suficient pentru utilizarea acestora, pentru condiționare în matricea liantă;

- aspect vizual: blocul beton - deșeu radioactiv, organic, lichid să prezinte structură compactă, fără lichid liber, fisuri sau crăpături superficiale;

- rezistența la compresiune a blocului beton radioactiv - minimum 5×10^6 N/m²;

- viteza de lixiviere pentru tritiu: maximum 10^{-3} cm/zi;

Emulsia ulei/apă s-a realizat prin amestecarea emulgatorului în apă, apoi s-a adăugat un volum de ulei cunoscut, urmată de dispersarea cu ajutorul unui agitator.

Uleiul radioactiv, uzat, utilizat în experimente, conține tritiu cu o concentrație de activitate de $1,45 \times 10^8$ Bq/l.

Solventul uzat, contaminat, radioactiv, utilizat în experimente, conține tritiu cu o concentrație de activitate de $2,55 \times 10^5$ Bq/l.

Au fost realizate experimental mai multe emulsii, pentru uleiul și solventul uzat, contaminat radioactiv, utilizând, pentru emulsionarea deșeurilor radioactive, emulgatori de tip alcoolii C₁₂-C₁₄, etoxilați, și anume:

- alcoolii C₁₂-C₁₄, etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, cu balanța hidrofil-lipofil (HLB) de 8,2;

- alcoolii C₁₂-C₁₄, etoxilați cu 9 moli de etilen-oxid, cu HLB de 12,8;

- alcoolii C₁₂-C₁₄, etoxilați cu 11 moli de etilen-oxid, cu HLB de 14,3. Timpul de agitare

- emulsionare, stabilit experimental, este de 10 min. Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un vas cu agitator, se introduc, sub agitare, 5 g alcoolii C₁₂-C₁₄, etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, 5 g alcoolii C₁₂-C₁₄, etoxilați cu 9 moli de etilen-oxid și 40 g apă. Emulsia se obține, prin adăugarea treptată, a 50 g ulei radioactiv, uzat, în amestecul de emulgatori și apă. Emulsia se menține sub agitare la 1800 rot/min, timp de 10 min.

Timpul la care apare primul strat de lichid monofazic la suprafața emulsiei este considerat o caracteristică corelată cu stabilitatea emulsiei, mai exact, cu viteza de separare a fazei organice, datorită coalescenței picăturilor. Fenomenul de separare (aparitia stratului monofazic) a fost urmărit vizual, în timp. Emulsia este stabilă, timp de 5 h.

Densitatea emulsiei este de 0,70 g/cm³.

Emulsia obținută se utilizează, în proporție de 26,8%, în matricea de condiționare emulsie - amestec liant (ciment aluminos-ciment portland compozit).

Rezultatele obținute pentru formele de deșeu condiționate sunt cuprinse în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristici matrice de condiționare ulei radioactiv, uzat	Valoare
Rezistența la compresiune, N/mm ²	11,3
Viteza de lixiviere (după 60 de zile), cm/zi	10^{-5}

Exemplul 2. Într-un vas cu agitator, se introduc, sub agitare, 0,3 g alcoolii $C_{12}-C_{14}$, etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, împreună cu 0,3 g alcoolii $C_{12}-C_{14}$, etoxilați cu 11 moli de etilen-oxid și 50 g apă. Emulsia se obține, prin adăugarea treptată, a 49,4 g solvent radioactiv, uzat, în amestecul de emulgatori și apă. Emulsia se menține sub agitare, la 1800 rot/min, timp de 10 min.

Timpul la care apare primul strat de lichid monofazic la suprafața emulsiei este considerat o caracteristică corelată cu stabilitatea emulsiei, mai exact, cu viteza de separare a fazei organice, datorită coalescenței picăturilor. Fenomenul de separare (aparitia stratului monofazic) a fost urmărit vizual, în timp. Emulsia este stabilă, timp de 45 min.

Densitatea emulsiei este de 0,70 g/cm³.

Emulsia obținută se utilizează în proporție de 28,5% în matricea de condiționare emulsie - amestec liant (ciment aluminos-ciment portland compozit) - nisip Aghireș.

Rezultatele obținute pentru formele de deșeu condiționat sunt cuprinse în tabelul 2.

Tabelul 2

Caracteristici matrice de condiționare solvent radioactiv, uzat	Valoare
Rezistența la compresiune, N/mm ²	13,3
Viteza de lixiviere (după 60 de zile), cm/zi	10 ⁻⁵

1

Revendicări

3

1. Emulgator pentru formularea unei emulsii utilizate pentru tratarea unor uleiuri și a unor solvenți uzați, contaminați radioactiv, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 40...60% alcooli C_{12} - C_{14} , etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid și 60...40% alcooli C_{12} - C_{14} , etoxilați cu 9...11 moli de etilen-oxid, procente fiind exprimate în greutate.

7

2. Emulsie pe baza emulgatorului definit în revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** este constituită din 0,3...5,4% alcooli C_{12} - C_{14} , etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, 5,4...0,3% alcooli C_{12} - C_{14} , etoxilați cu 9...11 moli de etilen-oxid, 48,8...57% ulei sau solvent uzat și 32,2...50,6% apă, procente fiind exprimate în greutate.

9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 91/2013