



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00189**

(22) Data de depozit: **14.03.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.10.2011** BOPI nr. **10/2011**

(41) Data publicării cererii:
27.02.2009 BOPI nr. **2/2009**

(73) Titular:
• **REGIA AUTONOMĂ PENTRU ACTIVITĂȚI
NUCLEARE - SUCURSALA CERCETĂRI
NUCLEARE PITEȘTI, STR.CÂMPULUI
NR.1, PITEȘTI-MIOVENI, AG, RO**

(72) Inventatori:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**GB 2047946 A; WO 92/15098 A1;
RU 2201630 C2; CH 638921 A5; JP
9211194 A; WO 2006/027554 A1; EP
0124825 A2;
JP 1185494 A**

(54) **PROCEDEU PENTRU ÎNGLOBAREA ÎN SISTEME LIANTE
MIXTE CU ÎNTĂRIRE RAPIDĂ A AMESTECURILOR DE
SOLVENȚI RADIOACTIVI UZAȚI CONTAMINAȚI CU TRITIU ȘI
MATRICE DE CONDIȚIONARE A UNOR ASTFEL DE
AMESTECURI DE SOLVENȚI RADIOACTIVI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru înglobarea în sisteme liante mixte cu întărire rapidă a amestecurilor de solvenți radioactivi uzați contaminați cu tritium, și la o matrice de condiționare a unor astfel de deșeuri organice radioactive. Procedeu 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).

Revendicări: 8
Figuri: 2



RO 123365 B1

1 Inventția se referă la un procedeu pentru înglobarea în sisteme liante mixte cu întărire
rapidă a amestecurilor de solvenți radioactivi uzați contaminați cu tritium, cum ar fi acetona,
3 toluen, cloroform, etilenglicol, white-spirit, hidranal, solvenți proveniți din operațiile de decon-
taminare aplicate în centralele nucleare, precum și la o matrice de condiționare a unor astfel
5 de amestecuri de solvenți radioactivi.

7 Procedeu este cunoscut prin înglobarea deșeurilor radioactive lichide organice (ulei
uzat contaminat cu tritium) în diferite sisteme liante (ciment portland, ciment cu polimeri sau
ciment de anhidrit) cu aditivi specifici de emulsionare a uleiului și aditivi de accelerare a
9 prizei (N. Deneanu, M. Dulama, E. Baboescu, I. Teoreanu, *Condiționarea în ciment portland
a deșeurilor radioactive uleioase*. Revista de chimie 55 (12) pp. 966-970, 2004), precum și
11 prin înglobarea solventului uzat și a scintilatorilor lichizi uzați în ciment Portland cu aditiv de
emulsionare stearat de aluminiu (Dianu, M, Deneanu, N, Podina, C, "*Studies on the
13 processing of organic liquid wastes of the type organic solvents and liquid scintillation
mixtures generated at the Cernavoda Nuclear-Electric Station*". Revista de chimie, 56 (11),
15 pp. 1135-1139, 2005).

17 Scopul condiționării este obținerea unei combinații deșeu/matrice a căror formă să
prezinte stabilitate atât din punct de vedere fizic cât și chimic, stabilitate determinată prin
măsurarea variațiilor proprietăților fizico-chimice ale deșeurilor condiționate în condițiile
19 impuse la transport și depozitare, reglementate în fiecare țară în parte.

21 Brevetul **US 5269975** revendică condiționarea deșeurilor radioactive organice de tip
ulei uzat, solvenți halogenați și nehalogenați, pesticide, ierbicide, cu conținut de metale grele,
prin realizarea unor sisteme disperse cu surfactanți cationici, stabilizatori de tip alcooli
23 inferiori C₁-C₄, etilenglicol și înglobarea emulsiei rezultate în ciment compozit de tip II cu
conținut de cenușa de termocentrală, urmată de depozitarea formei deșeu solidificată.

25 Brevetul **US 4416810** recomandă condiționarea deșeurilor radioactive cu structură
aromatică, care cuprind soluțiile în toluen ale scintilatorilor lichizi, prin emulsionarea fazei
27 nepolare în apă cu ajutorul emulgatorilor de tip octilfenol etoxilat urmată de înglobarea în
ciment portland și cărbune activ.

29 Față de brevetele prezentate, pentru condiționarea deșeurilor organice radioactive
este necesară găsirea unui sistem liant mixt cu întărire rapidă care să permită creșterea
31 raportului de înglobare prin utilizarea unor emulgatori cu capacitate ridicată de emulsionare.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în:

33 - stabilirea unei matrice de condiționare pentru înglobarea deșeurilor radioactive
lichide organice (amestecurilor de solvenți contaminați cu tritium) și a cantităților relative pentru
35 materialele componente (ciment portland compozit/ciment aluminos, liant/agregat);

37 - obținerea unei forme finale de deșeu condiționat care să permită un procent de
înglobare volumetrică ridicat (27,5...29,5% vol), funcție de compoziția acestuia, și care să
îndeplinească cerințele pentru manipulare, transport și depozitare (timp de priză, rezistență
39 mecanică la compresiune, viteză de lixiviere a tritiului). Factorii de bază pentru proiectarea
amestecurilor de condiționare pentru un butoi de 218 l sunt prezentați în fig. 1.

41 Un obiect al prezentei invenții îl reprezintă un procedeu pentru înglobarea în sisteme
liante mixte cu întărire rapidă a amestecurilor de solvenți radioactivi uzați contaminați cu tritium
43 care constă în amestecarea și agitarea amestecului de solvent radioactiv uzat cu apă,
nonilfenol etoxilat cu grad de etoxilare 4 și nonilfenol etoxilat cu grad de etoxilare 9 până la
45 obținerea unei emulsii, urmată de omogenizarea într-un container de condiționare a emulsiei
cu un amestec uscat care constă din ciment portland compozit, ciment aluminos și nisip
47 cuarțos și de stocarea amestecului rezultat până la definitivarea structurii de rezistență.

RO 123365 B1

| | |
|--|----|
| Un alt obiect al prezentei invenții îl reprezintă o matrice de condiționare a unui amestec de solvent radioactiv contaminat cu tritium care cuprinde un liant format din ciment portland compozit și ciment aluminos și dintr-un agregat reprezentat de nisip cuarțos, într-un raport gravimetric ciment portland compozit/ciment aluminos/nisip cuarțos=6/(1...2)/(1...1,4). | 1 |
| Astfel, problema este rezolvată cu un procedeu prin care solventul radioactiv uzat este înglobat într-o matrice de condiționare în care se utilizează ca liant cimentul portland compozit cu clasă de rezistență mică și anumite proporții de ciment aluminos, ca agregat se folosește nisipul cuarțos și ca aditiv perechea de agenți de emulsionare nonil fenol etoxilat cu grad de etoxilare 4 și 9. | 3 |
| Valoarea de utilizare a procedurii de condiționare selectat este dată de gradul în care matricea aleasă răspunde, în urma utilizării, 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. | 5 |
| Determinările rezistenței la compresiune s-au realizat conform SR EN 196-1:2006, Metode de încercare ale cimenturilor - Partea 1: Determinarea rezistențelor mecanice. | 7 |
| Încercarea de lixiviere pe termen lung a formelor de deșeuri radioactive solidificate, conform ISO-6961:1998, permite măsurarea rezistenței la lixiviere a radionuclizilor din formele de deșeu radioactiv solidificate 28 zile. | 9 |
| Pentru determinarea densității amestecului de condiționare proaspăt, s-a utilizat standardul SR EN 12350-6:2005. | 11 |
| Procedeu, conform invenției, prezintă următoarele avantaje: | 13 |
| - este simplu și ușor de condus; | 15 |
| - asigură expunerea minimă la radiații a personalului operator; | 17 |
| - necesită materiale relativ ieftine și accesibile; | 19 |
| - necesită un conținut scăzut de emulgator; | 21 |
| - permite înglobarea volumetrică a solventului radioactiv uzat de până la 29,5%; | 23 |
| - matricea liantă (ciment portland compozit și ciment aluminos) asigură timp de priză rapid (60 min), controlabil, fără segregare în perioada de întărire; | 25 |
| - nu se generează deșeuri radioactive secundare; | 27 |
| - permite realizarea operațiilor de emulsionare a solventului radioactiv uzat cu apa și emulgatori, omogenizarea emulsiei cu matricea de condiționare (ciment portland compozit, ciment aluminos și nisip cuarțos), stocarea, transportul și depozitarea în containerul de 218 l, recomandat prin normele naționale de depozitare a deșeurilor radioactive; | 29 |
| - asigură protecția mediului prin obținerea unei viteze de lixiviere a tritiului cuprinsă între 1,08E-04 și 3,82E-06 cm/zi, funcție de activitatea inițială și volumul de înglobare a solventului radioactiv uzat; | 31 |
| - asigură integritatea containerului de transport și depozitare prin obținerea unei rezistențe la compresiune a matricei de condiționare de minim 10 N/mm ² . | 33 |
| Invenția va fi prezentată în continuare în mod detaliat. | 35 |
| Asocierea cimentului portland compozit cu anumite proporții de ciment aluminos și nisip cuarțos constituie o modalitate de utilizare a unor lianți micști cu întărire rapidă în matricea de condiționare, care permit creșterea eficienței de înglobare volumetrică a deșeurilor organice radioactive, o viteză mare de întărire, realizarea unor rezistențe mecanice mari și viteze de lixiviere a tritiului scăzute. | 37 |
| Schema de preparare a amestecurilor liante de condiționare a solventului radioactiv uzat este prezentată în fig. 2. | 39 |

RO 123365 B1

1 Procedeul conform invenției se realizează în mai multe etape, astfel:
2 - dozarea componentelor matriciale. Se realizează dozarea gravimetrică a cimentului
3 portland compozit, nisipului cuarțos și cimentului aluminos și dozarea volumetrică a
solventului uzat, a apei și a emulgatorilor;

5 - omogenizarea amestecului liant cu agregatul. Se amestecă pe cale uscată, până
la omogenizare, cimentul portland compozit cu nisipul și cimentul aluminos în proporțiile
7 ciment portland compozit/ciment aluminos/nisip cuarțos = $6/(1...2)/(1...1,4)$;

9 - emulsionarea solventului radioactiv uzat. Obținerea emulsiei constă în amestecarea
solventului cu apa și emulgatorii, timp de aproximativ 10 min, într-un raport gravimetric:
11 solvent radioactiv/nonil fenol etoxilat cu grad de etoxilare 4/nonil fenol etoxilat cu grad de
etoxilare 9/apă = $(4,415...4,868)/(0,03...0,033)/(0,03...0,033)/ (5,071...5,519)$. Emulsia
obținută are o stabilitate mai mare de 6 h;

13 - omogenizarea în containerul de depozitare. Amestecul solid obținut în etapa de
omogenizare a amestecului liant cu agregatul se adaugă, sub agitare, în emulsia dozată în
15 prealabil în containerul de depozitare. Amestecul se agită până la omogenizare. Amestecul
se întărește în maxim 2 h, fără pericol de segregare a fazelor sau fisurare;

17 - stocarea până la definitivarea structurii de rezistență. Formele deșeu obținute sunt
manipulabile după 14 zile și pot fi transportate după 28 zile.

19 Se dau în continuare trei exemple de realizare a invenției. Solventul uzat contaminat
radioactiv utilizat în experimente conține tritium cu o concentrație de activitate de $2,41E+06$
21 Bq/kg și are densitatea de $0,88 \text{ g/cm}^3$.

23 **Exemplul 1.** Într-un container de 218 l, se introduc sub agitare 0,33 kg emulgator
nonil fenol etoxilat cu grad de etoxilare 4 (NOFOX4), împreună cu 0,33 kg emulgator nonil
fenol etoxilat cu grad de etoxilare 9 (NOFOX9) și 55 l apă. Emulsia se obține prin adăugarea
25 treptată a componentei hidrofobe (60 l solvent radioactiv uzat), în amestecul de emulgatori
și apă. Emulsia se menține sub agitare la 1800 rot/min, timp de 10 min.

27 Emulsia obținută se amestecă mecanic cu amestecul uscat de lianți (190 kg ciment
portland compozit CEM II A-M 32,5R și 65 kg ciment aluminos GORKAL 70) și 35 kg nisip
29 cuarțos de Aghireș, dozat în prealabil, timp de 15 min.

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

31

Tabelul 1

| 33 | Caracteristici matrice de condiționare solvent radioactiv uzat | Valoare |
|----|--|-----------------------|
| | Densitate amestec crud, kg/m^3 | 1890 |
| 35 | Timp priză inițial, min. | 45 |
| | Timp priză final, min. | 60 |
| 37 | Rezistența la compresiune, N/mm^2 | 12,3 |
| | Viteza de lixiviere (după 60 de zile), cm/zi | $1,08 \times 10^{-4}$ |

39

41 **Exemplul 2.** Într-un container de 218 l, se introduc sub agitare 0,33 kg emulgator
nonil fenol etoxilat cu grad de etoxilare 4 (NOFOX4), împreună cu 0,33 kg emulgator nonil
fenol etoxilat cu grad de etoxilare 9 (NOFOX9) și 55 l apă. Emulsia se obține prin adăugarea
43 treptată a componentei hidrofobe (50 l solvent radioactiv uzat), în amestecul de emulgatori
și apă. Emulsia se menține sub agitare la 1800 rot/min, timp de 10 min.

RO 123365 B1

Emulsia obținută se amestecă mecanic cu amestecul uscat de lianți (215 kg ciment portland compozit CEM II A-M 32,5R și 35 kg ciment aluminos GORKAL 70) și 50 kg nisip cuarțos de Aghireș, dozat în prealabil, timp de 15 min.

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

Tabelul 2

| Caracteristici matrice de condiționare solvent radioactiv uzat | Valoare |
|--|----------------------|
| Densitate amestec crud, kg/m ³ | 1940 |
| Timp priză inițial, min. | 45 |
| Timp priză final, min. | 60 |
| Rezistența la compresiune, N/mm ² | 13,5 |
| Viteza de lixiviere (după 60 de zile), cm/zi | 8,3x10 ⁻⁵ |

Exemplul 3. Într-un container de 218 l, se introduc sub agitare 0,33 kg emulgator nonil fenol etoxilat cu grad de etoxilare 4 (NOFOX4), împreună cu 0,33 kg emulgator nonil fenol etoxilat cu grad de etoxilare 9 (NOFOX9) și 55 l apă. Emulsia se obține prin adăugarea treptată a componentei hidrofobe (60 l solvent radioactiv uzat), în amestecul de emulgatori și apă. Emulsia se menține sub agitare la 1800 rot/min, timp de 10 min.

Emulsia obținută se amestecă mecanic cu amestecul uscat de lianți (215 kg ciment portland compozit CEM II A-M 32,5R și 35 kg ciment aluminos GORKAL 70) și 45 kg nisip cuarțos de Aghireș, dozat în prealabil, timp de 15 min.

Rezultatele obținute pentru formele de deșeu condiționat sunt cuprinse în tabelul 3.

Tabelul 3

| Caracteristici matrice de condiționare solvent radioactiv uzat | Valoare |
|--|----------------------|
| Densitate amestec crud, kg/m ³ | 1900 |
| Timp priză inițial, min. | 60 |
| Timp priză final, min. | 75 |
| Rezistența la compresiune, N/mm ² | 12,6 |
| Viteza de lixiviere (după 60 de zile), cm/zi | 5,5x10 ⁻⁵ |

S-a constatat că toate amestecurile de condiționare răspund cerințelor de depozitare, conform standardului de firma SF-ICN 012/1994, actualizare 3/2002.

Procedeul conform invenției permite lărgirea domeniului de aplicabilitate și pentru alte tipuri de deșeuri lichide organice și anume scintilatori uzați proveniți din activitatea de măsurare a tritiului sau C-14, precum și pentru uleiuri uzate contaminate cu tritium, provenite din centrale nucleare.

Prin aplicarea procedurii se obțin în condiții tehnice și economice avantajoase produse cu caracteristici ale formelor finale favorabile transportului și depozitării, conform normelor și reglementărilor din domeniul nuclear.

RO 123365 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu pentru înglobarea în sisteme liante mixte cu întărire rapidă a amestecurilor de solvenți radioactivi uzați contaminați cu tritium, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în amestecarea și agitarea amestecului de solvent radioactiv uzat cu apă, nonilfenol etoxilat cu grad de etoxilare 4 și nonilfenol etoxilat cu grad de etoxilare 9, până la obținerea unei emulsii, urmată de omogenizarea într-un container de condiționare a emulsiei cu un amestec uscat, care constă din ciment portland compozit, ciment aluminos și nisip cuarțos, și de stocarea amestecului rezultat până la definitivarea structurii de rezistență.

5

7

9

11

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** raportul gravimetric între cimentul portland compozit, cimentul aluminos și nisipul cuarțos în amestecul uscat este de $6/(1...2)/(1...1,4)$.

13

15

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** omogenizarea emulsiei cu amestecul uscat se efectuează într-un container de 218 l, care devine și container de transport și depozitare a deșeurilor radioactiv.

17

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** apa, nonil fenolul etoxilat cu grad de etoxilare 4 și 9 și solventul radioactiv uzat se agită timp de 10-15 min până la emulsionare.

19

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** perioada de stocare a amestecului final până la definitivarea structurii de rezistență este de 28 de zile.

21

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul de solvenți radioactivi uzați poate cuprinde acetonă, toluen, cloroform, etilenglicol, white-spirit, hidranal, urme ulei și vaseline.

23

25

7. Matrice de condiționare a unui amestec de solvent radioactiv contaminat cu tritium, **caracterizată prin aceea că** aceasta cuprinde un liant format din ciment portland compozit și ciment aluminos și dintr-un agregat reprezentat de nisip cuarțos, într-un raport gravimetric $\text{ciment portland compozit/ciment aluminos/nisip cuarțos}=6/(1...2)/(1...1,4)$.

27

29

8. Matrice de condiționare, conform revendicării 7, **caracterizată prin aceea că** amestecul de solvent radioactiv poate cuprinde solvenți uzați, uleiuri uzate și/sau scintilatori lichizi uzați.

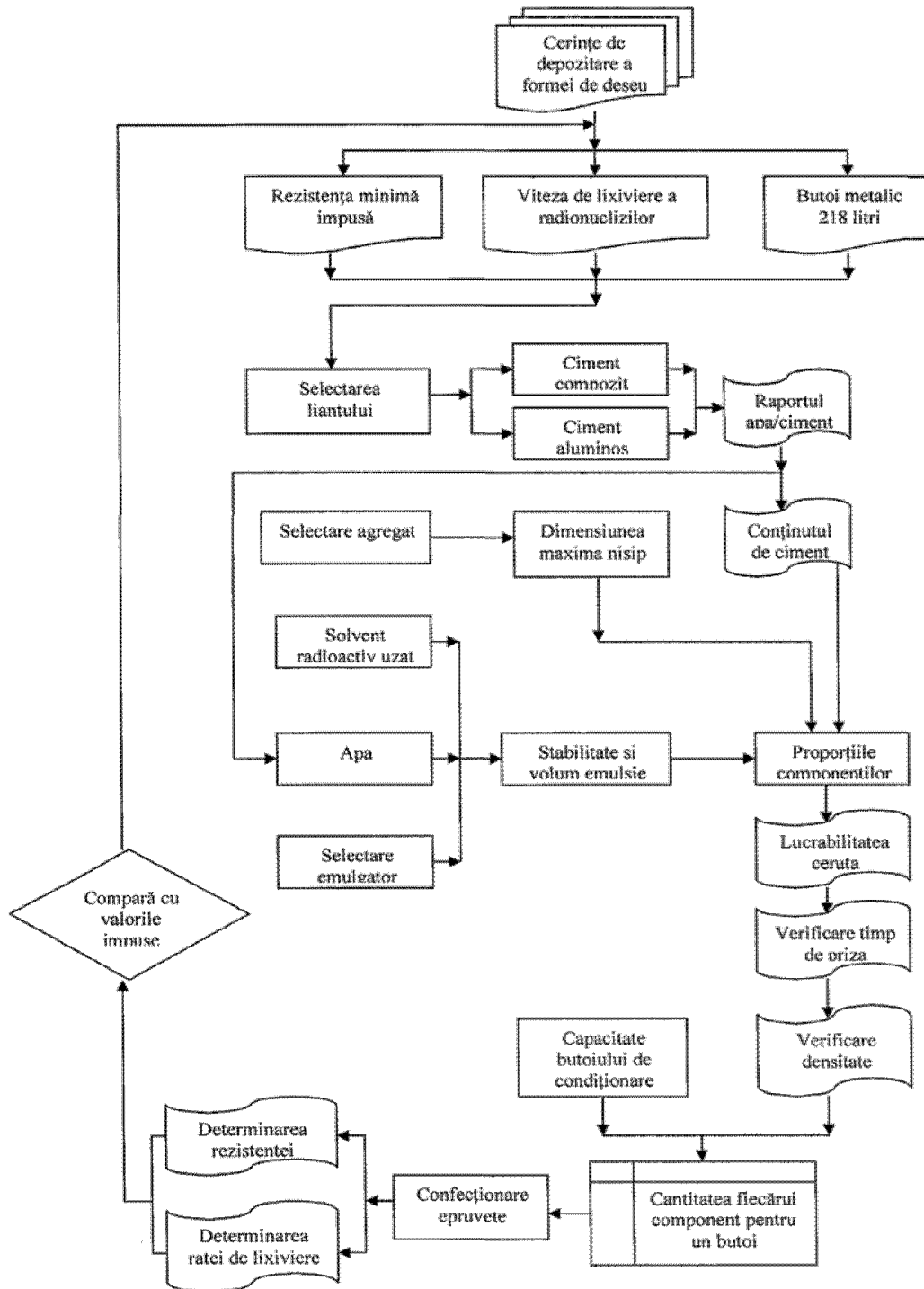


Fig. 1

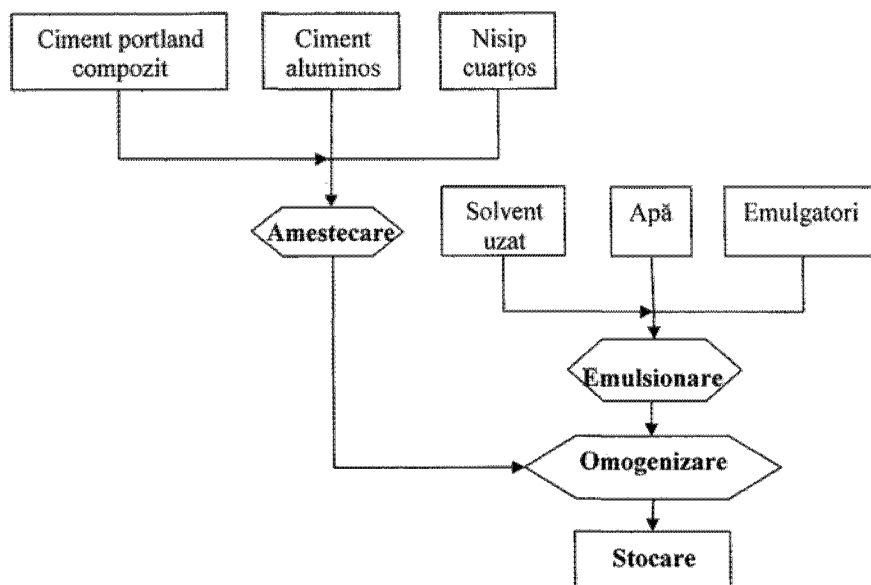


Fig. 2

