



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00329

(22) Data de depozit: 30/05/2017

(41) Data publicării cererii:
29/11/2018 BOPI nr. 11/2018

(71) Solicitant:

- UNIVERSITATEA TEHNICĂ DE CONSTRUCȚII BUCUREȘTI, BD. LACUL ȚEI NR. 122-124, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA HULUBEI", STR.REACTORULUI NR.30, MĂGURELE, IF, RO;
- CEPROCIM S.A., BD.PRECIZIEI NR.6, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- GHEORGHE MARIA, ALEEA CALATIS NR. 16, BL. A10, SC. D, ET.3, AP. 57, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

- FUGARU VIOREL, STR.PARIS NR.51, AP.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- PETRE IONELA, BD.GHENCEA NR.30, BL.C 76, SC.3, ET.4, AP.92, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- SACA NASTASIA, STR. MAJOR V. BĂCILĂ NR. 32-34, BL. 2, SC. 1, AP. 92, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- RADU LIDIA RODICA, STR.RADOVANU, NR.5, BL.41, SC.2, ET.8, AP.101, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- MAZILU CLAUDIU, STR.PREVEDERII, NR.17, BL.R13, SC.A, AP.17, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- POSTOLACHE CRISTIAN, STR. ROVINE NR.3, BL. 65, ET. 2, AP. 15, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **MATERIAL COMPOZIT PE BAZĂ DE RESURSE MINERALE SECUNDARE PENTRU ÎNCAPSULAREA DEȘEURILOR RADIOACTIVE CU CONȚINUT DE TRITIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit pentru încapsularea deșeurilor radioactive având conținut de tritiiu. Materialul conform invenției este format din grout matrice de încapsulare, constituit din ciment Portland cu adaos de cenușă zburătoare, deșeu de sticlă de la tuburile catodice TV având o granulație sub 0,125 mm, ca adaos hidraulic de substituție parțială a cimentului, 6...18% din masa cimentului, nisip reciclat din deșeu de sticlă, cu fracții granulare 0/1 și 0/2 mm, cu un raport masic ciment:nisip de 1:0,82...0,94, apă, și un raport apă:ciment de 0,35, aditiv superplastifiant și aditiv modificator de viscozitate, și o barieră secundară de

protecție la difuzia tritiului, constituită din microbeton cu ciment, adaos de deșeu de sticlă de la tuburi catodice TV, agregat din deșeu de demolare, într-un raport volumetric ciment:agregat de 1:1, apă, și un raport apă:ciment de 0,45, și aditiv superplastifiant, puternic reducător de apă, materialul având o capacitate de limitare a transferului tritiului la 1% din activitatea inițială a deșeurii tritiat.

Revendicări: 4

Figuri: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**MATERIAL COMPOZIT, PE BAZĂ DE RESURSE MINERALE
SECUNDARE, PENTRU ÎNCAPSULAREA DEȘEURILOR RADIOACTIVE,
CU CONȚINUT DE TRITIU**

DESCRIERE

Pentru a preveni dispersia pe scară largă a radionuclizilor în mediu, deșeurile radioactive produse în diverse instalații nucleare sunt încorporate în matrici de fixare chimică și/sau fizică. Imobilizarea deșeurilor radioactive în matrici de fixare compatibile, se concretizează prin formarea de solide, cu grad ridicat de impermeabilitate la difuzia tritiului, cu rezistență mecanică și stabilitate fizico-chimică pentru manipulare, transport și depozitare.

Datorită timpului relativ scurt de înjumătățire a tritiului ($T_{1/2}=12,3$ ani), este posibilă stocarea intermediară a deșeurilor cu tritiu până la reducerea activității la o valoare sub limita de excludere. Tritiul în formă elementară, apă lichidă sau vapori, este ușor absorbit și penetrează majoritatea materialelor. Prin reacții radiochimice, tritiul se încorporează spontan în structurile moleculare ale compușilor organici. Din acest motiv, deșeurile radioactive cu tritiu rezultate, nu se rezumă strict la THO (DTO) și TH (DT) utilizate în procesele tehnologice (reactoare nucleare, instalații de detritiere, fuziune controlată etc.) și pot include și următoarele: moderator contaminat (CANDU), efluenți lichizi, efluenți gazoși, uleiuri, vase contaminate, echipamente contaminate, deșeuri compactibile și deșeuri mixte.

În majoritatea cazurilor, imobilizarea tritiului în matrice compatibilă, prin procese fizice și/sau chimice, nu este suficientă pentru îndeplinirea condițiilor cerute la depozitare. Pentru depozitarea pe termen lung, în condiții de siguranță, a deșeurilor cu tritiu condiționate în matrici de fixare, este necesară introducerea acestora într-un recipient suplimentar, de exemplu o anvelopă de beton, care să asigure atât o barieră suplimentară la difuzia radionuclizilor, cât și conservarea integrității fizice.

Invenția se concretizează într-un sistem de încapsulare a deșeurilor tritiate, solide și lichide, alcătuit din material compozit - grout de ciment și barieră de difuzie. Groutul din ciment cu adaos activ hidraulic pe bază de sticlă reciclată de la tuburile catodice TV (Cathodic Ray Tube, CRT) și nisip reciclat din sticlă CRT, înglobează deșeurile solide contaminate cu tritiu. Barierea de difuzie a tritiului din groutul de ciment este un microbeton pe bază de ciment Portland, fier obținut din măcinarea deșeurilor de sticlă CRT și agregat din beton reciclat. Sunt prezentate compoziția și proprietățile groutului de ciment de încapsulare a deșeurilor tritiate și ale barierei suplimentare de difuzie.

În țara noastră nu s-a utilizat până în prezent o metodă de încapsulare a deșeurilor tritiate în grout de ciment cu adaos activ hidraulic, pe bază de pulbere de sticlă reciclată de la tuburile catodice TV (Cathodic Ray Tube, CRT) și barieră suplimentară de difuzie din microbeton cu agregat din beton de demolare.

Stadiul tehnicii

Sunt cunoscute diferite metode de încapsulare a deșeurilor tritiate în matrice minerală sau polimerică. Matricea minerală, pe bază de ciment Portland este larg aplicată în domeniul managementului deșeurilor radioactive.

Conform brevetului US 5582573 A "Metodă pentru tratarea și stabilizarea deșeurilor periculoase", materiale de joasă radioactivitate sunt fixate într-o matrice

M



cimentoidă formată din grout de ciment Portland și mici cantități de silicați alcalini, respectiv agenți de gelifiere. Părți din ciment sunt înlocuite cu adaosuri puzzolanice ca zgura de furnal, cenușa de termocentrală sau praful de ciment din procesul de fabricație. Compoziția conține (masic): 25% ciment, 16% zgură de furnal, 13% apă, 40% material solid contaminat radioactiv (masa de deșeu a fost de 1g/ probă, iar masa probei a variat între 56-59 g), 3% silicat de potasiu, 2% agent gelifiere și 1% stearat de calciu. Containerele cu materialul solidificat sunt depozitate în mine dezafectate.

Brevetul US 4174293 "Procedeu de eliminare a soluțiilor apoase ce conțin izotopi radioactivi" descrie o metodă de fixare, prin încapsulare în matrice cimentoidă, a soluțiilor apoase radioactive (deșeu lichid tritiat) și cuprinde ca etape: dispersarea soluției, in situ, într-un recipient ce conține pulbere de ciment Portland, solidificarea amestecului format, urmată de impregnarea cimentului întărit cu monomeri și catalizatori de polimerizare, respectiv polimerizarea propriu-zisă și stocarea containerelor cu material întărit. Ca monomeri s-au folosit stirenul, metilmetacrilatul, amestec de 60% stiren și 40% estervinil acrilonitril.

Brevetul US 5481061 "Metodă de solidificare a deșeurilor radioactive" prezintă o metodă de încapsulare a deșeurilor radioactive cu ciment, ca material principal de înglobare. Compozițional, într-o primă etapă, sunt mixate împreună cimentul, apa de amestecare și o emulsie polimerică hidrofilă, adăugarea deșeurilor radioactive lichid concentrat cu conținut de sulfat de sodiu și mixarea, în a doua etapă, urmată de introducerea amestecului final în containerul de stocare. Raportul inițial apă/ciment este cuprins între 0,15-0,45, iar emulsia hidrofilă este din latex.

Brevetul US 6734334 B2 "Metode de imobilizare a deșeurilor radioactive și periculoase" utilizează mai multe procese de fixare a deșeurilor ce conțin radionuclizi. Fiecare proces include o barieră contra lixivierii și difuziei radionuclizilor din deșeu. Prima barieră este creată prin integrarea deșeurilor radioactive, prin absorbție, într-un mineral imobilizant (fosfați, silicați, oxizi etc.). A doua barieră este un strat de material neradioactiv obținut prin sinterizare. Barierele trei și patru sunt din roci vitroase sau sticlă cu compoziții similare cu a rocii indigene din aria de depozitare.

În brevetul US 4379081 "Metodă de încapsulare a deșeurilor radioactive" se prezintă o metodă de fixare, în matrice cimentoidă, a deșeurilor radioactive lichide cu conținut de borați, provenite de la sistemul de răcire al reactoarelor. Borații blochează hidratarea compușilor mineralogici ai cimentului prin formarea de borați de Ca la suprafața particulelor de ciment, în acest mod întârziind priza cimentului.

Metoda adoptată în brevet presupune mixarea prin forfecare, la viteză mare, a cimentului cu deșeu radioactiv lichid, pentru a elimina efectele nedorite ale boraților, cu obținerea unei paste tixotrope cu lucrabilitate extremă, fără mustire, cu timp final de întărire mai redus decât în mod obișnuit și cu o rezistență, în final, foarte mare.

În brevetele menționate se realizează încapsularea deșeurilor radioactive, solide sau lichide, prin diferite tehnici, în matrici minerale (în special, cu conținut de ciment Portland) sau matrici mixte minerale/polimerice. Se folosesc în compozițiile prezentate și adaosuri puzzolanice minerale (zgură, cenușă de termocentrală etc.), dar nu sunt semnalate studii care să folosească sticla CRT ca adaos puzzolanic (fracția foarte fină) sau ca barieră de ecranare a radiațiilor datorită conținutului de Pb (fracția 0-2mm).

Scopul invenției

Invenția are ca scop obținerea unui material compozit special, de tip grout de ciment cu adaos hidraulic activ, cu capacitate de fixare a deșeurilor cu conținut tritiiu, incluse în domeniul celor cu nivel scăzut de radioactivitate (LLTW). Un obiectiv

04

W



al prezentei invenții constă stabilirea pe bază experimentală a unei compoziții pentru încapsularea deșeurilor cu nivel scăzut de radioactivitate, contaminate cu tritium, într-un sistem cu barieră de difuzie pentru tritium.

Materialele cu matrice liantă pe bază de ciment, de tip grout pentru încapsularea LLTW și microbeton, ca barieră de difuzie, sunt considerate ideale pentru încapsulare, deoarece matricea de ciment cu adaos mineral puzzolanic, dobândește structură de întărire evolutivă, cu înglobarea fizică și/sau chimică a radionuclizilor și are o durată foarte lungă de viață.

Prezenta invenție descrie un material compozit pentru încapsularea deșeurilor radioactive cu tritium, cu nivel scăzut de radioactivitate (LLTW) într-o formă monolitică, de grout întărit, cu barieră secundară din microbeton pentru limitarea difuziei tritiului.

Conceptul de barieră fizică multiplă constă în realizarea de bariere fizice succesive, fiecare cu o contribuție la limitarea eliberării tritiului în mediul înconjurător.

Groutul este un mortar fin de ciment, de consistență plastică sau fluidă și cu stabilitate la segregare. Groutul autocompactant are capacitate de compactare, sub propria greutate și de confinare, prin umplerea celor mai mici spații, în containere cu deșeuri solide de tip LLTW. Groutul autocompactant cu filere și agregat fin din materiale secundare/deșeuri este un material compozit inovativ necesar în domeniul managementului deșeurilor radioactive. Matricea liantă pe bază de ciment și pulberi hidraulic active, are capacitatea de formare a hidrocompușilor gelici și cristalini, cu rol esențial de fixare a tritiului. Bariera de difuzie este realizată din microbeton cu ciment Portland și cu agregat pe bază de deșeu de beton.

Groutul cu capacitate de încapsulare a deșeurilor radioactive cu tritium și nivel scăzut de radioactivitate, LLTW, este constituit din ciment Portland cu adaos de cenușă zburătoare tip CEM II/A-V 42,5N și materii prime secundare recuperate din deșeu de sticlă de la tuburile catodice TV, denumită în continuare sticlă CRT (Cathodic Ray Tube). Deșeu de sticlă CRT măcinat fin, sub 0,125mm, a avut rol de adaos hidraulic (puzzolană) și a substituit parțial cimentul Portland în matricea de încapsulare a LLTW. Deșeu de sticlă CRT măcinat, fracția granulară cu $D_{max} = 2mm$ a substituit nisipul natural din compoziția groutului.

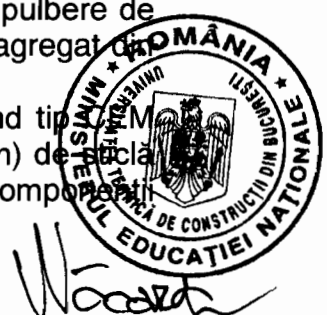
Fixarea tritiului din deșeurile radioactive este favorizată de conținutul în hidrocompuși cu apă gelică și hidroxilică, rezultați prin hidratarea cimentului Portland și din reacția puzzolanică. Acesta a fost criteriul principal de utilizare a deșeuului de sticlă fin măcinat. De asemenea, datorită conținutului de plumb, groutul cu adaos de sticlă CRT este un material compozit favorabil ecranării radiațiilor ionizante. Prin urmare, groutul cu adaos de sticlă CRT sub formă de pulbere, cu rol de puzzolană, este favorabil atât încapsulării tritiului, prin potențialul ridicat de formare a hidrocompușilor gelici, cât și ecranării radiațiilor ionizante, prin conținutul de plumb.

Microbetonul cu funcție de barieră secundară de protecție la difuzia tritiului din matricea de încapsulare este constituit din ciment Portland CEM II/A-V 42,5N, filer de sticlă CRT, microagregat reciclat din deșeu de beton și aditiv superplastifiant, puternic reducător de apă.

Noutatea invenției

În țara noastră nu s-a utilizat până în prezent o metodă de încapsulare a deșeurilor tritiate în grout de ciment cu adaos activ hidraulic pe bază de pulbere de sticlă reciclată CRT și barieră suplimentară de difuzie din microbeton cu agregat de deșeu de demolare.

Compoziții groutului de încapsulare LLTW sunt cimentul Portland tip CEM II/A-V 42,5N, adaosul pulverulent de deșeu de sticlă CRT, nisipul (0/2mm) de sticlă CRT, aditivul superplastifiant și aditivul modificador de viscozitate. Compoziții



microbetonului cu funcție de barieră de difuzie sunt cimentul Portland tip CEM II/A-V 42,5N, adaosul pulverulent de deșeu de sticlă CRT, agregatul din beton de demolare și aditivul superplastifiant, puternic reducător de apă.

S-a stabilit compoziția optimă pentru grouturi pe criteriul raportului apă/ciment (A/C) minim, cu valoare de 0,35, pentru o fluiditate acceptabilă și stabilitate la segregare. Raportul A/C=0,35 asigură o compactitate ridicată, necesară pentru limitarea transferului tritiului în mediul înconjurător.

Compoziția groutului a fost stabilită astfel încât să răspundă cerințelor de impermeabilitate sporită la difuzia tritiului, cât și caracteristicilor ingineresti cerute referitoare la fluiditate, ca timp de curgere Marsh, pentru umplerea celor mai mici spații din containerul cu deșeuri LLTW solide. De asemenea, un rol esențial asupra durabilității formei monolitice a LLTW și depozitării în siguranță, îl au și caracteristicile de absorbție a apei și de evoluție a rezistenței mecanice.

Principiul de încapsulare a LLTW în grout, cu barieră suplimentară de difuzie din microbeton este prezentat în figura 1. Deșeurii tritiată este încapsulat în grout de ciment și deșeu de sticlă CRT (1 din fig.1), aflat într-un container primar (2) poziționat la rândul lui în interiorul unui container secundar (4). Spațiul dintre cele două containere este umplut cu microbetonul cu rol de barieră suplimentară de difuzie (3), realizat cu agregat din deșeu de demolare.

Criteriile de selectare a materialelor au pornit de la necesitatea atingerii performanțelor funcționale ale groutului referitoare la capacitatea ridicată de fixare a radionuclizilor pe termen lung, condiționată de volumul compușilor cu apă legată – cristalină și gelică, impermeabilitatea apreciată prin capacitatea de absorbție a apei.

Încorporarea deșeurilor într-un amestec de materiale plastice este limitată de incapacitatea matricei de a izola deșeurile din mediul înconjurător. Matricea cu încărcătură de peste 30% deșeu radioactiv s-a dovedit nesatisfăcătoare din cauza tendinței mari de difuzie a radionuclizilor. Astfel, o vulnerabilitate majoră a procedeelelor cunoscute utilizate pentru a încapsula deșeurile radioactive este limitarea capacității de lixiviere a radionuclizilor. Alte dezavantaje ale proceselor de încapsulare pe bază de polimeri termorigizi includ eficiența scăzută a încapsulării deșeurilor datorată instabilității structurale ce favorizează difuzia radionuclizilor, utilizarea de substanțe reactive, necesitatea echipamentelor de tratament termic pentru formarea blocului monolitic deșeu/polimer, care duc la creșterea costurilor de operare.

Cimenturile hidraulice sunt materialele investigate cel mai mult și folosite în aplicații practice pentru condiționarea și eliminarea deșeurilor radioactive, în scopul minimizării riscurilor de eliberare a radionuclizilor din deșeurile solidificate în mediul înconjurător. Cimentul este cel mai ieftin material care, prin dezvoltarea structurii de întărire, fixează prin hidratare o cantitate considerabilă (20%) de apă. Raportul apă/ciment cât mai apropiat de 0,2 asigură un grad ridicat de compactitate prin diminuarea porilor umpluți cu apă (inclusiv, apă tritiată), cu potențial ridicat de eliminare în mediul înconjurător.

Prin urmare:

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în posibilitatea realizării unui material compozit pe bază de resurse secundare, de tip grout de ciment și deșeu de sticlă reciclată pentru încorporarea deșeurilor tritiate și un microbeton de ciment, cu agregat reciclat, cu funcție de barieră suplimentară de difuzie.

Prin folosirea sticlei reciclate CRT ca adaos hidraulic și nisip reciclat, ca deșeu de demolare ca agregat pentru microbetonul barierei de difuzie, simultan cu



Încapsularea deșeurilor tritiate, se realizează un nou și eficient model de valorificare a acestor deșeuri.

De aceea, cimentul este un material de imobilizare deja acceptat și folosit în multe țări pentru încorporarea și eliminarea deșeurilor radioactive de diferite tipuri. În ultimul timp, se acordă o atenție sporită și adaosurilor pulverulente, hidraulic active, de substituție a cimentului.

Componenții grouturilor cu ciment Portland și nisip reciclat din deșeuri minerale:

- ciment CEM II/A-V 42,5N (CRH);
- nisip reciclat din deșeu de sticlă CRT, fracțiile granulare 0/1mm și 1/2mm;
- raport A/C = 0,35;
- aditiv superplastifiat și aditiv de reglare a viscozității.

Pentru omogenizarea amestecului de materii prime s-a folosit un malaxor cu amestecare forțată, programabil.

Ca etape ale obținerii grouturilor, pentru toate compozițiile, inițial s-a amestecat apa cu aditivii și cu cimentul, la viteză mică. În pauza dintre cele două etape de amestecare s-a adăugat agregatul, urmat de omogenizarea amestecului la viteză mare a malaxorului.

Fluiditatea a fost apreciată prin măsurarea timpului de curgere pentru 1dm³ grout proaspăt, printr-o pâlnie conică Marsh cu diuza de 10mm. S-au turnat prisme de 4x4x16cm pentru încercarea rezistențelor la încovoiere și la compresiune (pe capete de prisme) și determinarea absorbției de apă.

Probele obținute au fost păstrate timp de 28 de zile, respectiv 150 de zile, în apă, conform prevederilor SR EN 196-1:2006 pentru încercări mecanice.

S-au realizat tuburi (de simulare a containerelor) de microbeton cu funcție de barieră de difuzie, iar în acestea s-a introdus amestecul de deșeu LLTW și grout în proporție prestabilită. Raportul volumic deșeu/grout de încapsulare a variat 30/70, 50/50, 60/50, în funcție de caracteristicile LLTW.

În consecință:

Avantajele soluției propuse în brevet, față de cele cunoscute, sunt următoarele:

- Cimenturile hidraulice sunt cele mai simple și mai puțin costisitoare materiale de solidificare a deșeurilor tritiate solide și lichide (în special, apă tritiată, THO). Cimenturile Portland par a fi cele mai bune tipuri de ciment utilizate pentru imobilizarea tritiului. Cu toate acestea, cimentul nu are capacitatea de a menține totalitatea apei tritiate încorporate, astfel încât nu poate asigura, prin el însuși, un efect de barieră adecvat împotriva difuziei tritiului și a schimbului de vapori de apă THO/H₂O.
- Adaosurile minerale pulverulente, active hidraulic (puzzolane), pe bază de resurse secundare, introduse fie în componența cimentului-cenușă zburătoare, fie a groutului cu deșeu de sticlă CRT (în cazul prezentei invenții), permit o încărcare crescută a apei tritiate, dar în același timp și rate mai mari de eliberare (difuzie) a tritiului din matricea de încapsulare.
- Pentru a minimiza eliberarea de tritiu în mediul înconjurător, prin lixiviere și difuzie și prin evaporarea apei tritiate la un nivel acceptabil de scăzut, este necesară și obligatorie aplicarea oricăror alte bariere fizice suplimentare, aspect concretizat în prezenta invenție de un microbeton de ciment agregat din deșeu de demolare.



Exemplul 1

Grout cu deșeu de sticlă CRT cu capacitate de încapsulare a deșeurilor cu conținut de tritium, având în compoziție: ciment Portland tip CEM II/A-V 42,5N, filer din deșeu de sticlă CRT, ca substituent în proporție de 6% a cimentului, nisip reciclat obținut prin măcinarea deșeurilor de sticlă CRT și aditivi (superplastifiant și modificator de viscozitate). Raportul masic ciment:nisip, este de 1:0,94. Raportul apă/ciment este de 0,35.

Proprietățile fizico-mecanice ale groutului sunt date în tabelul 1.

Tabelul 1. Proprietățile groutului cu adaos de filer de sticlă CRT, în proporție de 6%, pentru încapsularea deșeurilor tritiate

Cod grout	Masa volumică în stare proaspătă, kg/m ³	Timp curgere Marsh, sec	Densitatea aparentă în stare întărită, kg/m ³	Absorbția apei, %	Rezistența la compresiune, MPa		Rezistența la tracțiune, MPa	
					28zile	360zile	28zile	360zile
ST1	2172	78	2365	2,16	58	84,8	10	12,1

Exemplul 2

Grout cu deșeu de sticlă CRT cu capacitate de încapsulare a deșeurilor cu conținut de tritium, având în compoziție: ciment Portland tip CEM II/A-V 42,5N, filer din deșeu de sticlă CRT, ca substituent, în proporție de 12% a cimentului, nisip reciclat obținut prin măcinarea deșeurilor de sticlă CRT și aditivi (superplastifiant și modificator de viscozitate). Raportul masic ciment:nisip, este de 1:0,88. Raportul apă/ciment este de 0,35.

Proprietățile fizico-mecanice ale groutului sunt date în tabelul 2.

Tabelul 2. Proprietățile groutului cu adaos de filer de sticlă CRT, în proporție de 12%, pentru încapsularea deșeurilor tritiate

Cod grout	Masa volumică în stare proaspătă, kg/m ³	Timp curgere Marsh, sec	Densitatea aparentă în stare întărită, kg/m ³	Absorbția apei, %	Rezistența la compresiune, MPa		Rezistența la tracțiune, MPa	
					28zile	360zile	28zile	360zile
ST2	2211	89	2354	2,89	58,1	78,1	9,6	12,0

Exemplul 3

Grout cu deșeu de sticlă CRT, cu capacitate de încapsulare a deșeurilor cu conținut de tritium, cu nivel scăzut de radioactivitate, având în compoziție: ciment Portland tip CEM II/A-V 42,5N, filer din deșeu de sticlă CRT, ca substituent, în proporție de 18% a cimentului, nisip reciclat obținut prin măcinarea deșeurilor de sticlă CRT și aditivi (superplastifiant și modificator de viscozitate). Raportul masic ciment:nisip, este de 1:0,82. Raportul apă/ciment este de 0,35. Proprietățile fizico-mecanice ale groutului sunt date în tabelul 3.

Tabelul 3. Proprietățile groutului cu adaos de filer de sticlă CRT, în proporție de 18%, pentru încapsularea deșeurilor tritiate

Cod grout	Masa volumică în stare proaspătă, kg/m ³	Timp curgere Marsh, sec	Densitatea aparentă în stare întărită, kg/m ³	Absorbția apei, %	Rezistența la compresiune, MPa		Rezistența la tracțiune, MPa	
					28zile	360zile	28zile	360zile
ST3	2231	87	2321	3,21	59,2	62	10,2	12,1



Exemplul 4

Microbeton cu agregat reciclat din beton, cu funcție de barieră de difuzie a tritiului din matricea de încapsulare alcătuită din grout de tip ST1, ST2 sau ST3.

Microbetonul folosit ca barieră secundară de protecție la difuzia tritiului are compoziția alcătuită din ciment CEM II/A-V 42,5N și agregat din beton reciclat, în proporție volumică ciment:agregat de 1:1. De asemenea, include filer din deșeu de sticlă CRT-10% din ciment, aditiv superplastifiant. Raportul apă/ciment este de 0,45.

Proprietățile fizico-mecanice ale microbetonului sunt date în tabelul 4.

Tabelul 4. Proprietățile fizico-mecanice ale microbetonului cu funcție de barieră secundară de protecție la difuzia tritiului din matricea de încapsulare

Cod microbeton	Densitatea aparentă, kg/m ³	Absorbția apei, %	Rezistența la compresiune, MPa		Rezistența la tracțiune, MPa	
			28 zile	360 zile	28 zile	360 zile
MB7	2221	2,13	28 zile	360 zile	28 zile	360 zile
			44,8	57,9	11,1	11,9

Prepararea deșeurilor radioactive solide tritiate este realizată prin contaminare cu tritium conținut de contaminant lichid: a) hidrofob- Testosteron -1,2-T în soluție de alcool etilic absolut cu activitate specifică de 102,7 MBq/ml și b) hidrofil- Puromicină aminonucleotide-T în soluție apoasă cu activitate specifică de 3,8 MBq/ml. Deșeurile tritiate sunt de natură organică (mase plastice, vată, tifon, cauciucuri) și au fost măcinate până la dimensiunea de maxim 3 mm, iar apoi au fost contaminate controlat cu cei doi agenți.

Deșeurile tritiate obținute s-au amestecat cu grout fluid și s-au turnat în:

- Tipare cilindrice din PVC din care deșeurile solidificate s-a decofrat după 28 zile; s-au obținut probe solidificate fără barieră suplimentară de difuzie, care au fost testate la lixivierea tritiului;
- Inele de microbeton cu funcție de barieră suplimentară de protecție la difuzia tritiului, întreg sistemul fiind supus, după 28 zile, testului de lixiviere a tritiului.

Radioactivitatea inițială a probelor preparate – tip grout cu deșeu tritiat – este prezentată în tabelul 5.

Tabelul 5. Activitate inițială a tritiului (Bq) în deșeurilor încapsulate în grout, cu sau fără barieră suplimentară de difuzie

Tip grout	Agent contaminant/masă deșeu	Activitate inițială tritium/probă, Bq
TS1	Hidrofil (puromicine-T)/1 g	633,33x10 ³
	Hidrofob (testosterone-T)/1 g	171,16x10 ⁵
TS2	Hidrofil (puromicine-T)/1 g	633,33x10 ³
	Hidrofob (testosterone-T)/1 g	171,16x10 ⁵
TS3	Hidrofil (puromicine-T)/1 g	633,33x10 ³
	Hidrofob (testosterone-T)/1 g	171,16x10 ⁵

Probele au fost imersate în soluție apoasă (lixiviant) de NaCl 0,9%+Na₂CO₃ 0,01%, cu pH controlat, 6,5. Au fost prelevate la intervale de timp prestabilite câte 100 μl de soluție de imersie și adăugată în 10 ml scintilator lichid ULTIMAGOLD M; s-a măsurat radioactivitatea la un spectrometru cu scintilatori lichizi (LSC) tip TRICARB TR2800. Protocolul de măsurare a fost: nuclid selectat H-3, timp de măsurare: 2 x 5 min.

Activitatea tritiului transferată în apa de imersie s-a calculat, pentru fiecare tip de deșeu și grout de încapsulare, ca procent din activitatea inițială.



groutului cu deșeu încorporat. Activitatea tritiului exprimată prin concentrația tritiului în apa de imersie la 1, 2, 5, 30 și 168 de zile de la introducerea probelor de deșeu tritiat încapsulat în grout fără bariera de difuzie este influențată de tipul de grout, tipul de deșeu și de timp. Dinamica transferului tritiului în apa de imersie este descrisă în figurile 2, 3 și 4 (procentul din activitatea inițială a tritiului transferată în apa de imersie, pentru fiecare tip de deșeu și matrice de fixare).

Transferul tritiului din matricea de fixare în apa de imersie este aproximativ liniar în primele 20-30 de zile de la imersare, după care se reduce foarte mult (concentrația tritiului din apa de imersie devine invariabilă, intră pe un palier). Probele preparate din groutul tip TS1 prezintă o capacitate superioară de fixare a tritiului, comparativ cu probele preparate din grouturile de tip TS2 și TS3, pentru ambele tipuri de deșeuri radioactive cu tritiu: hidofil și hidrofob. Pentru toate cele trei tipuri de grout studiate, transferul tritiu – apă de imersie este superior în deșeurile de tip radioactiv conținând un compus hidofil cu tritiu, comparativ cu deșeurile radioactive conținând un compus hidrofob cu tritiu.

În tabelul 6 sunt prezentate valorile activității tritiului în apa de imersie, ca procent din activitatea totală a tritiului înglobat în matricea de fixare, în funcție de tipul de grout, tipul de deșeu tritiat și timpul de imersie. Testul este realizat pe grouturi cu deșeu tritiat înglobat și anvelopă de microbeton ca barieră secundară de protecție la difuzia tritiului.

Tabelul 6. Activitatea tritiului în apa de imersie a probelor de grout cu deșeu tritiat înglobat și cu barieră secundară din microbeton

Durata imersie (zile)	Procent din activitatea totală transferată, în funcție de tipul probei și timpul de imersie (%)					
	TS1		TS2		TS3	
	Deșeu hidofil	Deșeu hidrofob	Deșeu hidofil	Deșeu hidrofob	Deșeu hidofil	Deșeu hidrofob
30	<0,1	<0,03	<0,1	<0,03	<0,41	<0,04
90	0,30	0,38	0,40	0,40	1,35	0,48
180	1,01	0,81	1,05	1,15	1,72	0,88

Introducerea unei bariere secundare la difuzia tritiului în apa de imersie a determinat reducerea semnificativă a transferului tritiului din matricea de fixare, astfel că după 180 de zile de la imersarea probelor cu anvelopă de microbeton, activitatea tritiului în mediul de imersie a fost de aproximativ 1%.



04

REVENDICĂRI

1. Grout cu capacitate de încapsulare a deșeurilor contaminate cu tritium, de tip LLTW, **caracterizat prin aceea** că este obținut din ciment Portland, sticlă CRT fin măcinată, ca substituent în proporție de 6% a cimentului, nisip reciclat din sticlă CRT cu raport masic ciment:nisip de 1:0,94 și aditivi (superplastifiant și modificator de viscozitate). Capacitatea de transfer a tritiului în apa de imersie este de 27% pentru deșeurile hidrofili și de 24% pentru deșeurile hidrofobe, din activitatea inițială fără barieră secundară de difuzie și de 1,01%, respectiv 0,81%, cu aplicarea unei bariere secundare de protecție din microbeton.

2. Grout cu capacitate de încapsulare a deșeurilor contaminate cu tritium, de tip LLTW, **caracterizat prin aceea** că este obținut din ciment Portland, sticlă CRT fin măcinată, ca substituent în proporție de 12% a cimentului, nisip reciclat din sticlă CRT cu raport masic ciment:nisip de 1:0,88 și aditivi (superplastifiant și modificator de viscozitate). Capacitatea de transfer a tritiului în apa de imersie este de 30% pentru deșeurile hidrofili și de 25% pentru deșeurile hidrofobe, din activitatea inițială, fără barieră secundară de difuzie și de 1,05%, respectiv 1,15%, cu aplicarea unei bariere secundare de protecție din microbeton.

3. Grout cu capacitate de încapsulare a deșeurilor contaminate cu tritium, de tip LLTW, **caracterizat prin aceea** că este obținut din ciment Portland, sticlă CRT fin măcinată, ca substituent în proporție de 18% a cimentului, nisip reciclat din sticlă CRT cu raport masic ciment:nisip de 1:0,82 și aditivi (superplastifiant și modificator de viscozitate). Capacitatea de transfer a tritiului în apa de imersie este de 37% pentru deșeurile hidrofili și de 28% pentru deșeurile hidrofobe, din activitatea inițială, fără barieră secundară de difuzie și de 1,72%, respectiv 1,88%, cu aplicarea unei bariere secundare de protecție din microbeton.

4. Material compozit cu capacitate de încapsulare a deșeurilor contaminate cu tritium, de tip LLTW, **caracterizat prin aceea** că este alcătuit din grout în matricea căruia este înglobat deșeurile tritiate solide, conform cu revendicările 1, 2 și 3 și o anvelopă de microbeton, cu funcție de barieră secundară de protecție la difuzia tritiului. Barierea de difuzie este obligatorie, deoarece limitează transferul tritiului, în medie, la 1% din activitatea inițială a deșeurilor tritiate.

04



DESENE

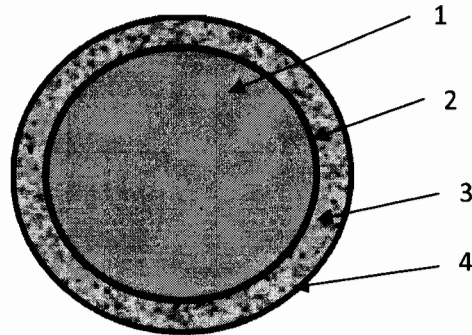


Figura 1. Sistem de încapsulare a deșeurii tritiate în grout de ciment și cu barieră de difuzie din microbeton

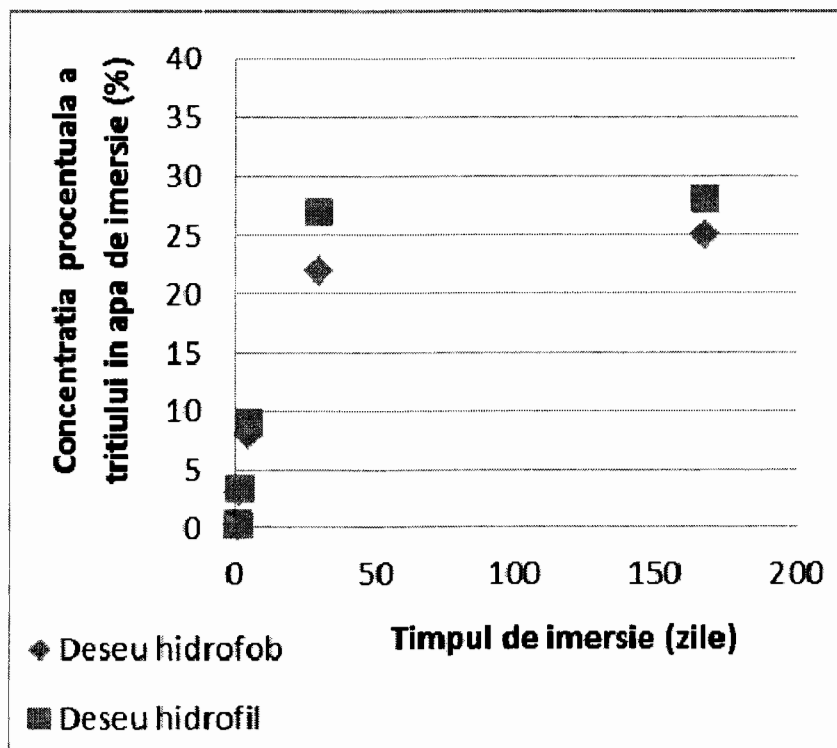


Figura 2. Dinamica transferului tritiului din probele de grout tip TS1

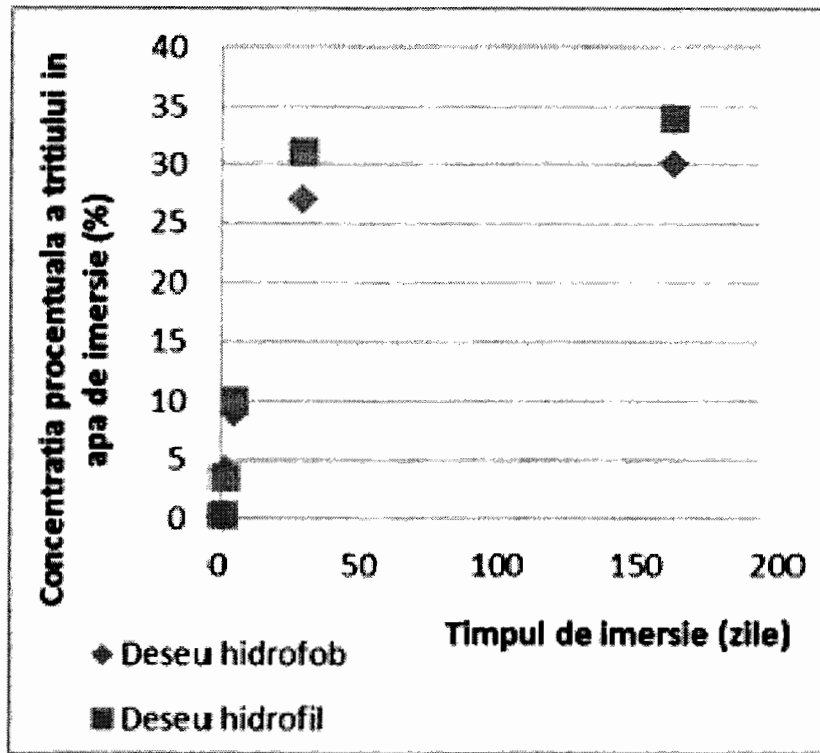


Figura 3. Dinamica transferului tritiului din probele de grout tip TS2

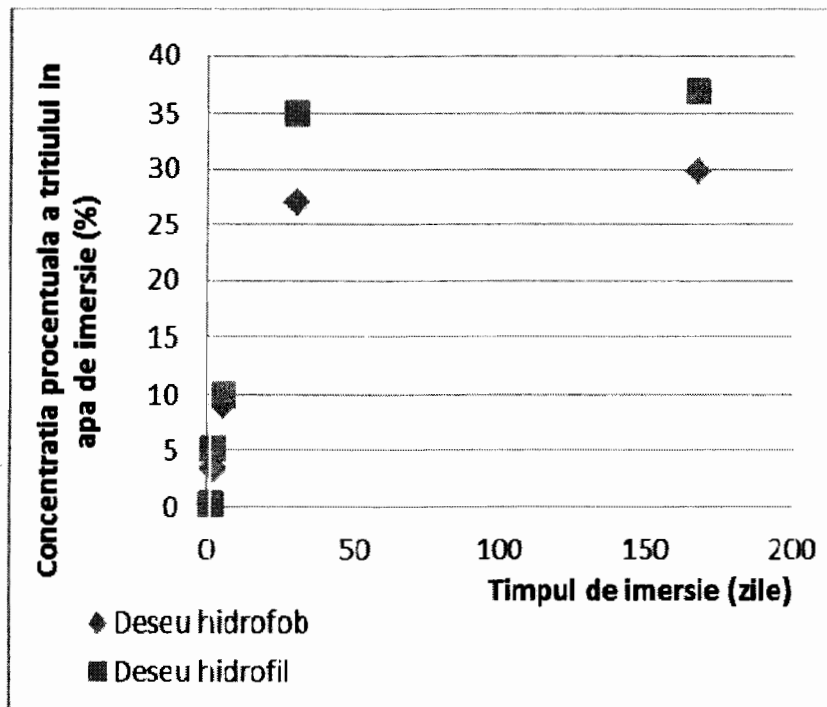


Figura 4. Dinamica transferului tritiului din probele de grout tip TS3

AM

