



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00329**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2022** BOPI nr. **2/2022**

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

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ DE  
CONSTRUCȚII BUCUREȘTI,**  
*BD. LACUL TEI 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,  
C.P. MG-6, 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. MAIOR 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*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 5582573; RO 123365 B1;**  
**US 6734334 B2**

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



# RO 132948 B1

1 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  
3 și/sau fizică. Imobilizarea deșeurilor radioactive în matrici de fixare compatibile, se concreti-  
zează prin formarea de solide, cu grad ridicat de impermeabilitate la difuzia tritiului, cu  
5 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  
7 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  
9 penetrează majoritatea materialelor. Prin reacții radiochimice, tritiul se încorporează spontan  
în structurile moleculare ale compușilor organici. Din acest motiv, deșeurile radioactive cu  
11 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  
13 următoarele: moderator contaminat (CANDU), efluenți lichizi, efluenți gazoși, uleiuri, vaseline  
contaminate, echipamente contaminate, deșeuri compactibile și deșeuri mixte.

15 În majoritatea cazurilor, imobilizarea tritiului în matrice compatibile, prin procese fizice  
și/sau chimice, nu este suficientă pentru îndeplinirea condițiilor cerute la depozitare. Pentru  
17 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  
19 exemplu o anvelopă de beton, care să asigure atât o barieră suplimentară la difuzia  
radionuclizilor, cât și conservarea integrității fizice.

21 Invenția se concretizează într-un sistem de încapsulare a deșeurilor tritiate, solide și  
lichide, alcătuit din material compozit - mortar fin de ciment și barieră de difuzie. Mortarul fin  
23 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 deșeul solid conta-  
25 minat cu tritiu. Bariera de difuzie a tritiului din mortarul fin de ciment este un microbeton pe  
bază de ciment Portland, fier obținut din măcinarea deșeurilor de sticlă CRT și agregat din  
27 beton reciclat. Sunt prezentate compoziția și proprietățile mortarului fin de ciment de  
încapsulare a deșeurilor tritiate și ale barierei suplimentare de difuzie.

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

33 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  
35 managementului deșeurilor radioactive.

Conform brevetului **US 5582573 A** "*Metodă pentru tratarea și stabilizarea deșeurilor  
37 periculoase*", materiale de joasă radioactivitate sunt fixate într-o matrice cimentoidă formată  
din mortar fin de ciment Portland și mici cantități de silicați alcalini, respectiv agenți de  
39 gelifiere. Părți din ciment sunt înlocuite cu adaosuri puzzolanice ca zgură de furnal, cenușa  
de termocentrală sau praful de ciment din procesul de fabricație. Compoziția conține (masic):  
41 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,  
43 2% agent gelifiere și 1% stearat de calciu. Containerele cu materialul solidificat sunt  
depozitate în mine dezafectate.

45 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  
47 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

# RO 132948 B1

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 hidrofیلă, 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 hidrofیلă 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.

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 0-2 mm).

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

# RO 132948 B1

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

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

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

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

30 Până în prezent nu s-a utilizat o metodă de încapsulare a deșeurilor tritiate în mortar  
31 fin de ciment cu adaos activ hidraulic pe bază de pulbere de sticlă reciclată CRT și barieră  
32 suplimentară de difuzie din microbeton cu agregat din deșeu de demolare.

33 Componentii mortarului fin de încapsulare LLTW sunt cimentul Portland tip CEM II/A-  
34 V 42,5N, adaosul pulverulent de deșeu de sticlă CRT, nisipul (0/2 mm) de sticlă CRT, aditivul  
35 superplastifiant și aditivul modificator de viscozitate. Componentii microbetonului cu funcție  
36 de barieră de difuzie sunt cimentul Portland tip CEM II/A-V 42,5N, adaosul pulverulent de  
37 deșeu de sticlă CRT, agregatul din beton de demolare și aditivul superplastifiant, puternic  
38 reducător de apă.

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

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

# RO 132948 B1

Principiul de încapsulare a LLTW în mortar fin, cu barieră suplimentară de difuzie din microbeton este prezentat în fig. 1. Deșeu tritiat este încapsulat în mortarul fin 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 mortarului fin 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.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în posibilitatea realizării unui material compozit pe bază de resurse secundare, de tip mortar fin de ciment și deșeu de sticlă reciclat 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, cât și a deșeuului 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.

- Compoziții mortarelor fine cu ciment Portland și nisip reciclat din deșeuri minerale:
- ciment CEM II/A-V 42,5N (CRH);
  - nisip reciclat din deșeu de sticlă CRT, fracțiunile granulare 0...1 mm și 1...2 mm;
  - raport A/C = 0,35'
  - aditiv superplastifiant și aditiv de reglare a vâscozității.

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

Ca etape ale obținerii mortarelor fine, 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.

# RO 132948 B1

1 Fluiditatea a fost apreciată prin măsurarea timpului de curgere pentru 1 dm<sup>3</sup> mortar  
fin proaspăt, printr-o pâlnie conică Marsh cu diuza de 10 mm. S-au turnat prisme de  
3 4 x 4 x 16 cm pentru încercarea rezistențelor la încovoiere și la compresiune (pe capete de  
prisme) și determinarea absorbției de apă.

5 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.

7 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 mortar fin în proporție  
9 prestabilită. Raportul volumic deșeu:mortar fin de încapsulare a variat 30:70, 50:50, 60:40,  
în funcție de caracteristicile LLTW.

11 Avantajele invenției, față de cele cunoscute, sunt următoarele:

13 - 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  
15 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  
17 și a schimbului de vapori de apă THO/H<sub>2</sub>O;

19 - adaosurile minerale pulverulente, active hidraulic (puzzolane), pe bază de resurse  
secundare, introduse fie în componența cimentului-cenușă zburătoare, fie a mortarului fin  
cu deșeu de sticlă CRT (în cazul prezentei invenției), permit o încărcare crescută a apei  
21 tritiate, dar în același timp și rate mai mari de eliberare (difuzie) a tritiului din matricea de  
încapsulare;

23 - pentru a minimiza eliberarea de tritium în mediul înconjurător, prin lixiviere și difuzie  
și prin evaporarea apei tritiate la un nivel acceptabil de scăzut, este necesară și obligatorie  
25 aplicarea oricăror alte bariere fizice suplimentare, aspect concretizat în prezenta invenție de  
un microbeton de ciment cu agregat din deșeu de demolare.

27 În continuare se prezintă 4 exemple de realizare a invenției.

## Exemplul 1

29 Mortar fin 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  
31 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 vâscozitate).  
33 Raportul masic ciment:nisip, este de 1:0,94. Raportul apă:ciment este de 0,35.

35 Proprietățile fizico-mecanice ale mortarului fin sunt date în tabelul 1.

37 *Proprietățile mortarului fin cu adaos de filer de sticlă CRT, în proporție de 6%,  
pentru încapsularea deșeurilor tritiate*

Tabelul 1

Cod	Masa volumică în stare proaspătă, kg/m <sup>3</sup>	Timp curgere Marsh, sec	Densitatea aparentă în stare întărită, kg/m <sup>3</sup>	Absorbția apei, %	Rezistența la compresiune, MPa		Rezistența la tracțiune, MPa	
					28 zile	360 zile	28 zile	360 zile
TS1	2172	78	2365	2,16	58	84,8	10	12,1

# RO 132948 B1

## Exemplul 2

Mortar fin 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 deseul 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 vâscozitate). Raportul masic ciment:nisip, este de 1:0,88. Raportul apă:ciment este de 0,35.

Proprietățile fizico-mecanice ale mortarului fin sunt date în tabelul 2.

*Proprietățile mortarului fin cu adaos de filer de sticlă CRT, în proporție de 12%, pentru încapsularea deșeurilor tritiate*

Tabelul 2

Cod	Masa volumică în stare proaspătă, kg/m <sup>3</sup>	Timp curgere Marsh, sec	Densitatea aparentă în stare întărită, kg/m <sup>3</sup>	Absorbția apei, %	Rezistența la compresiune, MPa		Rezistența la tracțiune, MPa	
					28 zile	360 zile	28 zile	360 zile
TS2	2211	89	2354	2,89	58,1	78,1	9,6	12,0

## Exemplul 3

Mortar fin 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 deseul 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 vâscozitate). Raportul masic ciment nisip, este de 1:0,82. Raportul apă:ciment este de 0,35. Proprietățile fizico-mecanice ale mortarului fin sunt date în tabelul 3.

*Proprietățile mortarului fin cu adaos de filer de sticlă CRT, în proporție de 18%, pentru încapsularea deșeurilor tritiate*

Tabelul 3

Cod	Masa volumică în stare proaspătă, kg/m <sup>3</sup>	Timp curgere Marsh, sec	Densitatea aparentă în stare întărită, kg/m <sup>3</sup>	Absorbția apei, %	Rezistența la compresiune, MPa		Rezistența la tracțiune, MPa	
					28 zile	360 zile	28 zile	360 zile
TS3	2231	87	2321	3,21	59,2	62	10,2	9,9

## Exemplul 4

Microbeton cu agregat reciclat din beton, cu funcție de barieră de difuzie a tritiului din matricea de încapsulare alcătuită din mortar fin de tip TS1, TS2 sau TS3.

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.

# RO 132948 B1

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

3 *Proprietățile fizico-mecanice ale microbetonului cu funcție de barieră secundară  
de protecție la difuzia tritiului din matricea de încapsulare*

5 *Tabelul 4*

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

11

13 Prepararea deșeurilor radioactive solide tritiate este realizată prin contaminare cu tritiu 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-Puomicină 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 maximum 3 mm, iar apoi au fost contaminate controlat cu cei doi agenți.

17 Deșeurile tritiate obținute s-au amestecat cu mortar fin fluid și s-au turnat în: Tipare cilindrice din PVC din care deșeul solidificat s-a decofrat după 28 zile; s-au obținut probe solidificate fără barieră suplimentară de difuzie, care au fost testate la lixivierea tritiului;

21 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.

23 Radioactivitatea inițială a probelor preparate - tip mortar fin cu deșeu tritiat - este prezentată în tabelul 5.

25

27 *Activitate inițială a tritiului (Bq) în deșeurilor încapsulate în mortar fin,  
cu sau fără barieră suplimentară de difuzie*

27

*Tabelul 5*

Tip	Agent contaminant/masă deșeu	Activitate inițială tritiu/probă, Bq
TS1	Hidrofil (puomicine-T)/1 g	633,33 x 10 <sup>3</sup>
	Hidrofob (testosterone-T)/1 g	171,16 x 10 <sup>5</sup>
TS2	Hidrofil (puomicine-T)/1 g	633,33 x 10 <sup>3</sup>
	Hidrofob (testosterone-T)/1 g	171,16 x 10 <sup>5</sup>
TS3	Hidrofil (puomicine-T)/1 g	633,33 x 10 <sup>3</sup>
	Hidrofob (testosterone-T)/1 g	171,16 x 10 <sup>5</sup>

37

39 Probele au fost imersate în soluție apoasă (lixiviant) de NaCl 0,9% + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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.

43 Activitatea tritiului transferată în apa de imersie s-a calculat, pentru fiecare tip de deșeu și mortar fin de încapsulare, ca procent din activitatea inițială a mortarului fin cu deșeu încorporat. Activitatea tritiului exprimată prin concentrația tritiului în apa de imersie la 1, 2,

45



# RO 132948 B1

5, 30 și 168 de zile de la introducerea probelor de deșeu tritiat încapsulat în mortar fin fără bariera de difuzie este influențată de tipul de mortar fin, tipul de deșeu și de timp. Dinamica transferului tritiului în apa de imersie este descrisă în fig. 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).

Mortarul fin TS1 a avut capacitatea de transfer a tritiului în apa de imersie de 27% pentru deșeu hidrofил și de 24% pentru deșeu hidrofob, din activitatea inițială fără barieră secundară de difuzie, în comparație cu TS2 care a avut 30% pentru deșeu hidrofил și 25% pentru deșeu hidrofob, respectiv cu TS3, 37% pentru deșeu hidrofил și 28% pentru deșeu hidrofob.

Probele preparate din mortarul fin tip TS1 prezintă o capacitate superioară de fixare a tritiului, comparativ cu probele preparate din mortarele fine de tip TS2 și TS3, pentru ambele tipuri de deșeuri radioactive cu tritium: hidrofил și hidrofob.

Pentru toate cele trei tipuri de mortare fine studiate, transferul tritium - apă de imersie este superior în deșeurile de tip radioactiv conținând un compus hidrofил cu tritium, comparativ cu deșeurile radioactive conținând un compus hidrofob cu tritium.

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 mortar fin, tipul de deșeu tritiat și timpul de imersie. Testul este realizat pe mortare fine cu deșeu tritiat înglobat și anvelopă de microbeton ca barieră secundară de protecție la difuzia tritiului.

## *Activitatea tritiului în apa de imersie a probelor de mortar fin cu deșeu tritiat înglobat și cu barieră secundară din microbeton*

*Tabelul 6*

Durata imersie (zile)	Procent din activitatea totală transferată, în funcție de tipul probei și timpul de imersie (%)					
	TS1		TS2		TS3	
	Deșeu hidrofил	Deșeu hidrofob	Deșeu hidrofил	Deșeu hidrofob	Deșeu hidrofил	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:

- 1,01%, respectiv 0,81%, pentru mortarul fin TS1;
- 1,05%, respectiv 1,15%, pentru mortarul fin TS2;
- 1,72%, respectiv 0,88%, pentru mortarul fin TS3.

# RO 132948 B1

## Revendicări

1

3

1. Mortar fin cu capacitate de încapsulare a deșeurilor contaminate cu tritium, cu nivel scăzut de radioactivitate, **caracterizat prin aceea că**, este obținut din ciment Portland, sticlă de la tuburile catodice ale TV fin măcinată, ca substituent în proporție de 6%, 12%, 18% a cimentului, nisip reciclat din sticlă de la tuburile catodice la un raport masic ciment:nisip selectat dintre 1:0,94; 1:0,88; și 1:0,82 și aditivi de tip superplastifiant și modificator de vâscozitate.

9

2. Mortar fin cu capacitate de încapsulare a deșeurilor contaminate cu tritium, cu nivel scăzut de radioactivitate, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, are capacitatea de transfer a tritiului în apa de imersie cuprinsă în intervalul 27...37% pentru deșeurii hidrofili și de 24...28% pentru deșeurii hidrofobe.

11

13

3. Material compozit care are o capacitate de încapsulare a deșeurilor contaminate cu tritium, **caracterizat prin aceea că**, este alcătuit din mortarul fin, definit în revendicarea 1, în matricea căruia este înglobat deșeurii tritiat solid și o anvelopă de microbeton, cu funcție de barieră secundară care limitează transferul tritiului la maximum 1,72% pentru deșeurii hidrofili și maximum 0,88% pentru deșeurii hidrofobe.

15

17

(51) Int.Cl.

G21F 1/04<sup>(2006.01)</sup>,

G21F 9/36<sup>(2006.01)</sup>

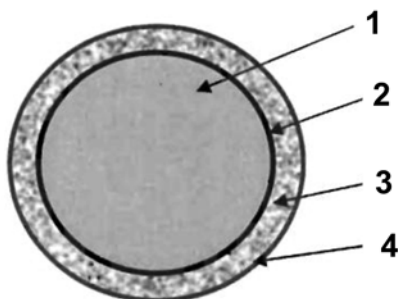


Fig. 1

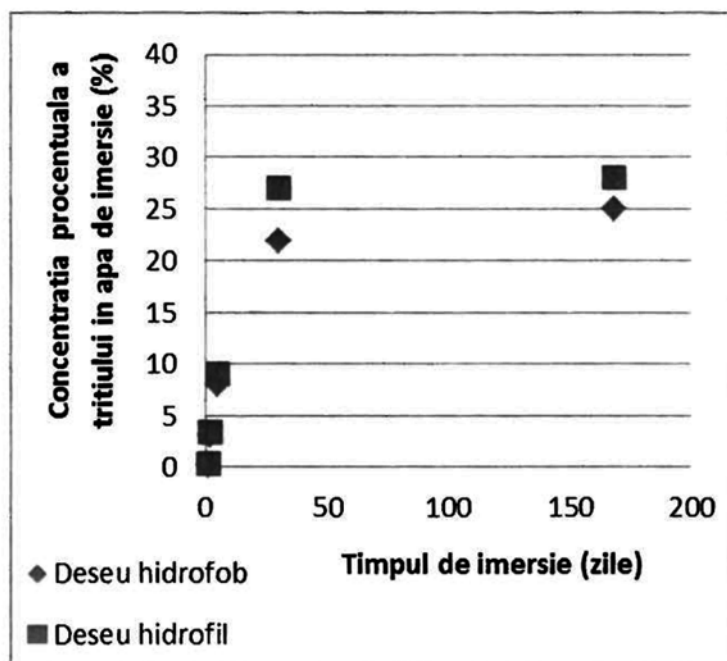


Fig. 2

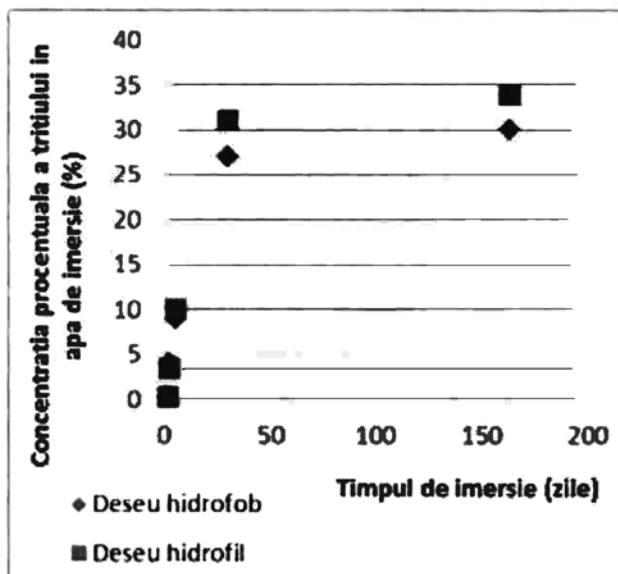


Fig. 3

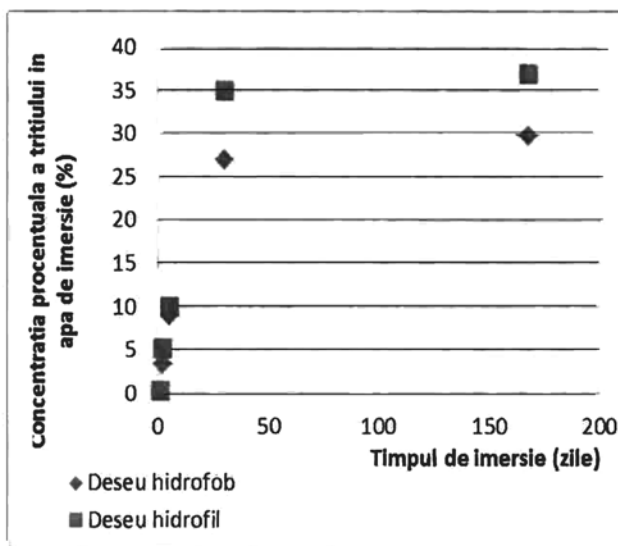


Fig. 4

