



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **117014** (13) **U**
(51) МПК
G21F 9/16 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|--|---|
| <p>(21) Номер заявки: u 2017 00113</p> <p>(22) Дата подання заявки: 03.01.2017</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.06.2017</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.06.2017, Бюл.№ 11</p> | <p>(72) Винахідник(и): Сердюк Василь Романович (UA), Христич Олександр Володимирович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)</p> |
|--|---|

(54) СУМІШ ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

(57) Реферат:

Суміш для іммобілізації рідких радіоактивних відходів містить портландцемент та активну мінеральну добавку у вигляді золи ТЕС. Як мінеральні компоненти в неї введено червоний шлам, а також активований разом з золою ТЕС в полі НВЧ випромінювання опоковидний мергель.

UA 117014 U

Корисна модель належить до області депонування рідких токсичних відходів середнього та низького ступенів активності і може бути використана в атомній енергетиці і на радіохімічних виробництвах для іммобілізації з переведенням у стабільний агрегатний стан радіоактивних розчинів і пульп.

5 Відомі суміші композиційних матеріалів, до складу яких входять органічні або неорганічні в'язучі (портландцемент, шлакопортландцемент, доменні шлаки), сорбційні добавки (зазвичай це природні алюмосилікатні матеріали, наприклад бентоніт, вермикуліт, каолін), необхідні для фізико-хімічної стабілізації високотоксичних відходів з фіксацією радіонуклідів в структурі затверділого матричного матеріалу. Так, для переведення в стабільний твердий агрегатний стан радіоактивних концентратів відпрацьованих дезактивуючих розчинів АЕС відома композиція, що описана в патенті РФ № 2116681 М.кл. G21F 9/16, опублік. 20.02.1998, яка включає портландцемент, каустичний магнезит (будівельний оксид магнію) і вермикуліт при наступному співвідношенні рідких відходів і компонентів суміші: 1:(0,7-0,9):(0,2-0,25):(0,2-0,25).

10 Недоліком зазначеного складу суміші є те, що для неї передбачаються великі витрати мінерального в'язучого, також при цьому не забезпечується належний ступінь фізико-хімічної іммобілізації радіонуклідів в структурі затверділого матеріалу, що призводить до вилуговування їх в оточуюче середовище.

Найбільш близькою до заявленого складу є суха суміш для цементування рідких радіоактивних відходів (Патент РФ № 2360313, G21F 9/16, опубл. 27.06.2009), що містить портландцемент, природні алюмосилікатні матеріали (бентоніт, вермикуліт, каолін, клиноптилоліт), активні мінеральні добавки у вигляді низькокальцієвої золи ТЕЦ і суперпластифікатора С-3, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

| | |
|---|------------|
| портландцемент | 20,0-40,0 |
| природні алюмосилікатні матеріали (бентоніт, вермикуліт, каолін, клиноптилоліт) | 5,0-15,0 |
| суперпластифікатор С-3 | 0,2-1,0 |
| низькокальцієва зола ТЕЦ | 44,0-74,8. |

Недоліком даного складу композиції є те, що рідкі радіоактивні відходи, які утворюються на АЕС України (всі реактори ВВЕР), містять неорганічні сполуки борної кислоти і часто мають величину рН менше 7, що вимагає додаткового застосування технологій з нейтралізації кислот для отримання якісного затверділого матеріалу, який буде багатоконцентним та дорогавартісним.

В основу корисної моделі поставлена задача створення суміші для іммобілізації рідких радіоактивних відходів, в якій за рахунок введення активованих НВЧ-опроміненням дрібнодисперсних мінеральних компонентів (зола ТЕС і опоковидний мергель) і додавання техногенного продукту - червоний шлам, досягається можливість підвищення стабільності твердого агрегатного стану іммобілізованих відходів і надійності фіксації радіонуклідів у мінеральній матриці неорганічного в'язучого, скорочення термінів тужавіння сорбційно-в'язучої матриці протягом процесу депонування в її структурі рідких радіоактивних відходів, що призводить до зменшення вартості і підвищення технологічності спеціалізованого виробничого процесу.

Поставлена задача вирішується тим, що у суміші для іммобілізації рідких радіоактивних відходів, яка містить портландцемент та активну мінеральну добавку у вигляді золи ТЕС, згідно з корисною моделлю, як мінеральні компоненти в неї введено червоний шлам, а також активований разом з золою ТЕС в полі НВЧ випромінювання опоковидний мергель, при наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

| | |
|---------------------|--------|
| портландцемент | 35-40; |
| зола ТЕС | 27-20; |
| опоковидний мергель | 24-34; |
| червоний шлам | 14-6. |

Червоний шлам є відходом виробництва алюмінію і утворюється при очищенні бокситу в процесі виробництва глинозему по Байеровому процесі. Основними складовими червоних шламів є сполуки заліза, кремнію, кальцію, алюмінію, титану і луг.

45 Опоковидні мергелі належать до карбонатно-глинистих порід, до складу яких входить 50-75 % карбонатів (кальциту, рідше доломіту) і 25-50 % Al_2O_3 і SiO_2 . Використовувані природні і техногенні мінеральні сорбенти мають більшу поверхневу енергію і вони більш активні в порівнянні з іншими природними мінералами. Крім цього вони відомі як активні мінеральні добавки до цементного в'язучого.

Застосування високотемпературної технології НВЧ-активації суміші золи і опоковидного мергелю забезпечує набуття компонентами підвищених сорбційно-гідралічних властивостей. Внаслідок нагрівання відбувається руйнування поверхонь частинок компонентів, що призводить до збільшення кількості хімічно-активних його складників і збільшення площі сорбційно-активної поверхні сухого матеріалу, також забезпечується підвищення хімічно-сорбційних і реакційно-здатних властивостей по відношенню до компонентів рідкої фази.

Можливість реалізації заявленої корисної моделі підтверджується прикладом застосування запропонованого складу суміші.

Приклад 1. До складу сухої суміші, яка містить наступне співвідношення компонентів (мас %): портландцемент марки 400 - 35, зола ТЕС - 20, опоковидний мергель - 31, червоний шлам - 14, додавали рідкі радіоактивні відходи у вигляді рідкої фази кубових залишків з вмістом солей 420 г/л. Зразки тверднули в нормальних умовах протягом 28 діб і після завершення випробовувались, результати приведені в таблиці 1 (суміш 1).

Приклад 2. До складу сухої суміші, яка містить наступне співвідношення компонентів (мас %): портландцемент марки 400 - 35, зола ТЕС - 25, опоковидний мергель - 28, червоний шлам - 12, додавали рідкі радіоактивні відходи у вигляді рідкої фази кубових залишків з вмістом солей 420 г/л. Зразки тверднули в нормальних умовах протягом 28 діб і після завершення випробовувались, результати приведені в таблиці 1 (суміш 2).

Приклад 3. До складу сухої суміші, яка містить наступне співвідношення компонентів (мас %): портландцемент марки 400 - 35, зола ТЕС - 27, опоковидний мергель - 28, червоний шлам - 10, додавали рідкі радіоактивні відходи у вигляді рідкої фази кубових залишків з вмістом солей 420 г/л. Зразки тверднули в нормальних умовах протягом 28 діб і після завершення випробовувались, результати приведені в таблиці 1 (суміш 3).

Випробування зразків проводились за стандартними методиками згідно ГОСТ Р 51883-2002 «Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования», які були актуалізовані 21.05.2015 року, і ГОСТ 29114-91 «Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания». Результати випробування виготовлених серій зразків приведені в таблиці.

Таблиця

Основні показники серій зразків з іммобілізованими радіоактивними відходами.

| Показники | Вимоги ГОСТ Р 51883-2002 | Цементна композиція | Заявлені склади суміші | | |
|--|--------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| | | | 1 | 2 | 3 |
| Швидкість вилуговування (по Cs-137), г/см ² -доб. | 1·10 ⁻³ | 1,3·10 ⁻⁵ | 3,3·10 ⁻⁷ | 2,8·10 ⁻⁸ | 0,7·10 ⁻⁸ |
| Механічна міцність, МПа, не менше | 4,9 | 5,4 | 7,8 | 6,8 | 6,4 |

На підставі даних таблиці, отриманих після випробування зразків, можна стверджувати, що фізико-механічні характеристики моделей композиційного матеріалу з іммобілізованими радіоактивними відходами і їхні фізико-хімічні параметри відповідають регламентованим значенням нормативних документів.

В результаті проведених випробувань через 70 діб встановлено, що ~97 % радіоактивних речовин із «цементних» зразків в результаті вилуговування мігрували в водні розчини, а для зразків запропонованої суміші з застосуванням активованих мінеральних природних та техногенних сорбентів і додаванням червоного шламу, встановлено, що моделі заявлених композицій зберігають від 39 до 98 % радіоактивних речовин, а за найбільш небезпечним для навколишнього середовища радіонукліду Cs-137 - практично 98 % активності.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Суміш для іммобілізації рідких радіоактивних відходів, яка містить портландцемент та активну мінеральну добавку у вигляді золи ТЕС, яка **відрізняється** тим, що як мінеральні компоненти в неї введено червоний шлам, а також активований разом з золою ТЕС в полі НВЧ випромінювання опоковидний мергель, при наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

| | |
|---------------------|-------|
| портландцемент | 35-40 |
| золи ТЕС | 27-20 |
| опоковидний мергель | 24-34 |
| червоний шлам | 14-6. |

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601