



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **95789** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
G21F 9/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2014 07162	(72) Винахідник(и): Кривенко Павло Васильович (UA), Петропавловський Олег Миколайович (UA), Пушкарь Василь Іванович (UA), Ковальчук Олександр Юрійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 25.06.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.01.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.01.2015, Бюл.№ 1	(73) Власник(и): КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ, пр. Повітрофлотський, 31, м. Київ-37, 03680 (UA)

(54) ЛУЖНА ЦЕМЕНТНА КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ НИЗЬКОГО ТА СЕРЕДНЬОГО РІВНІВ АКТИВНОСТІ

(57) Реферат:

Лужна цементна композиція для іммобілізації рідких радіоактивних відходів низького та середнього рівнів активності включає мелений доменний гранульований шлак, лужний компонент і глинисту складову (бентоніт, каолін), вміщує кальційвмісний компонент у вигляді гідратного вапна чи портландцементу. Як лужний компонент вміщує безводну кальциновану соду чи її суміш з сухим метасилікатом натрію п'ятиводним у співвідношеннях 0,2-0,4:0,6-0,8 відповідно, при наступному співвідношенні компонентів, % за масою:

мелений доменний гранульований шлак	46,5-70,0
кальційвмісний компонент	10,0-17,0
глинистий компонент	10,0-30,0
лужний компонент	5,0-10,0.

U
UA 95789

Корисна модель належить до галузі локалізації рідких радіоактивних відходів, належить до індексу G21F 9/16 згідно Міжнародної патентної класифікації (Українська версія 2013.01) та може бути використана у атомній енергетиці та радіохімічних виробництвах для іммобілізації у цементній матриці рідких радіоактивних відходів (РРВ) у вигляді сольових розчинів чи пульп іонообмінних смол (ПІС).

Назва корисної моделі - "Лужна цементна композиція для іммобілізації рідких радіоактивних відходів низького та середнього рівнів активності". Дана композиція, яка включає мелений доменний гранульований шлак, лужний компонент і глинисту складову (бентоніт, каолін), відрізняється тим, що з метою спрощення технологічного процесу цементування, скорочення часу затвердження суміші лужного цементу та РРВ, підвищення морозостійкості та тріщиностійкості кінцевого продукту, підвищення вмісту відходів за об'ємом у цементній матриці при збереженні високої міцності та низької швидкості вилугування радіонуклідів вона додатково містить кальційвмісний компонент у вигляді гідратного вапна чи портландцементу, а як лужний компонент містить безводну кальціновану соду чи її суміш з сухим метасилікатом натрію п'ятиводним у співвідношеннях (0,2-0,4):(0,6-0,8) відповідно, при наступному співвідношенні компонентів, % за масою:

мелений доменний граншлак	48,0-70,0
кальційвмісний компонент	10,0-17,0
глинистий компонент	10,0-30,0
лужний компонент	5,0-10,0.

Спосіб використання такої композиції при іммобілізації РРВ полягає у змішуванні до однорідного стану РРВ у вигляді сольових розчинів чи пульпи іонообмінних смол із складовими лужної цементної композиції при розчинно-цементному відношенні (Р/Ц) не менше 0,75 та розливання отриманого розчину у ємкість (форму) для затвердження.

Корисна модель належить до галузі локалізації рідких радіоактивних відходів шляхом цементування, а саме до складів цементів і технології цементування РРВ низького та середнього рівнів активності, що забезпечує отримання штучного каменю з високими показниками міцності, довговічності та низьким ступенем вилугування радіонуклідів.

Рівень техніки - серед аналогів відомий склад лужної цементної композиції, яка містить тонкодисперсний доменний шлак та лужний компонент у вигляді розчинів гідроксиду лужного металу та карбонату лужного металу. При змішуванні такої цементної композиції з розчинами РРВ отримують кінцевий водостійкий продукт у каменеподібному стані [1].

Недоліками такого рішення є невисокі ступінь наповнення РРВ і міцнісні показники кінцевого продукту, наявність спадів міцності у часі, підвищена ступінь вилугування радіонуклідів.

Відомий також склад цементної композиції для іммобілізації луговмісних РРВ у цементній матриці, який містить 50-85 % за масою меленого доменного шлаку або шлаку з добавкою 2,5-5,0 % за масою клінкеру чи портландцементу та 15-50 % за масою глинистого компоненту [2].

Недоліками такого рішення є підвищена в'язкість суміші з розчинами радіоактивного відходу, понижена тріщиностійкість кінцевого продукту, необхідність віброущільнення суміші при укладанні у форму.

Відома лужна цементна композиція для цементування РРВ, яка складається з 79,0-89,8 % меленого доменного гранульованого шлаку, 5,0-10,0 % бентоніту, 0,2-1,0 % суперпластифікатора С-3, 5,0-10,0 % волокнистого азбесту та лужного компоненту у вигляді розчину гідроксиду натрію з концентрацією 80-120 г/л [3].

Недоліками такої цементної композиції є використання високоеканцерогенної речовини (азбесту) та зниження рухливості розчинів за рахунок азбесту навіть при відносно високому розчинно-цементному відношенні (Р/В = 0,7-1,06) та використанні суперпластифікатора, необхідність додавання лужного компоненту у розчині, що значно зменшує ступінь наповнення кінцевого продукту вихідним РРВ за рахунок розбавлення сольового розчину чи пульпи, подовжені строки затвердження суміші з радіоактивними розчинами та невисока швидкість набору міцності затверділого продукту в ранньому віці.

Найбільш близькими за технічною суттю і результатами технічних досягнень є лужна цементна композиція, яка містить мелений доменний гранульований шлак (80-82 % за масою), глинистий компонент (бентоніт від 12 до 16 % за масою та каолін від 2 до 6 % за масою) та лужний компонент у вигляді розчину гідроксиду натрію з концентрацією 80-100 г/л [4].

Технологія використання такої композиції при іммобілізації РРВ полягає у приготуванні робочого розчину на базі суміші вихідного розчину РРВ та розчину гідроксиду натрію з концентрацією 80-100 г/л і змішуванні останнього з сухими складовими в'язучої композиції.

Недоліками такого рішення є двостадійна технологія, уповільнені терміни отвердження, підвищена здатність до утворення тріщин, понижена морозостійкість, понижений вміст РРВ за об'ємом у цементній матриці за рахунок розбавлення відходів розчином їдкого натрію.

Технічною задачею корисної моделі є спрощення технологічного процесу цементування РРВ у вигляді солових розчинів чи пульп, скорочення часу затвердження суміші геоцементу з РРВ, підвищення морозостійкості та тріщиностійкості кінцевого продукту, підвищення вмісту РРВ за об'ємом у цементній матриці при збереженні високої міцності та низької швидкості вилуговування радіонуклідів.

Технічний результат корисної моделі досягається тим, що на відміну від відомого рішення до складу цементу додатково вводять кальційвмісний компонент у вигляді гідратного вапна чи портландцементу, а як лужний компонент вводять безводну кальциновану соду чи її суміш з сухим метасилікатом натрію п'ятиводним у співвідношеннях 0,2-0,4:0,6-0,8 відповідно.

Спосіб використання такої композиції при іммобілізації РРВ полягає у змішуванні до однорідного стану РРВ чи пульпи відпрацьованих радіоактивних іонообмінних смол із складовими лужної цементної композиції при розчинно-цементному відношенні (Р/Ц) не менше 0,75 та розлив отриманого розчину у ємкість (форму) для затвердження.

Нижче наведений опис та характеристики сировинних компонентів, що використовуються для виготовлення лужної цементної композиції та кінцевого продукту при цементуванні РРВ та пульп.

Шлак доменний гранульований за ДСТУ Б В.2.7-261:2011, мелений до питомої поверхні 4200-4700 см²/г за приладом Блейну, метасилікат натрію п'ятиводний, згідно з нормативними документами, чинними в Україні, кальцинована сода за ГОСТ 5100-85, портландцемент марки не нижче М400 за ДСТУ Б В.2.7-46-2010, гідратне вапно за ГОСТ 9179-77, дрібнодисперсний бентоніт за ГОСТ 28177-89, дрібнодисперсний каолін за ГОСТ 21286-82 чи ГОСТ 19285-73, радіоактивні відходи реакторів АЕС РБМК та ВВР з солемістом ≥ 300 г/л, радіоактивні відпрацьовані іонообмінні смоли (пульпа) АЕС з водовмістом ≥ 50 % за масою.

Технічний результат запропонованого рішення забезпечується, по-перше, відсутністю додаткової технологічної операції приготування робочого розчину РРВ та пульпи, введенням до їх складу розчину лужного компонента, за рахунок використання останнього у сухому стані у складі лужної цементної композиції, що дозволяє збільшити вміст РРВ та пульп у цементній матриці (кінцевому продукті).

По-друге, використання у складі лужного компонента кальцинованої соди та додаткове введення гідратного вапна (Ca(OH)₂) чи портландцементу супроводжується катіонним обміном таких складових з утворенням, при їх розчиненні, їдкого лугу та карбонату кальцію, що швидко кристалізується, який, у свою чергу, прискорює кристалізацію гідросилікатних та гідроалюмосилікатних новоутворень, що утворюються в процесі гідратації шлакового компонента та лугу. Крім того, наявність у продуктах гідратації CaCO₃ супроводжується на початкових стадіях структуроутворення синтезом таумаситу (Ca₃Si(OH)₆(SO₄)(CO₃)12H₂O), характерною структурою якого є дрібнозернисті паралельноволокнисті кристалічні агрегати (до голчастих). Це додатково армує цементну матрицю кінцевого продукту. Такий напрямок процесу гідратації і синтезу новоутворень сприяє прискоренню твердіння системи: лужний цемент-розчин РРВ (пульпа іонообмінних смол) та утворенню жорсткого армованого каркасу цементної матриці, що забезпечує підвищення тріщиностійкості та морозостійкості.

Для демонстрації переваги заявленого рішення перед відомим проведено випробування з використанням як складових лужної цементної композиції та РРВ наступних матеріалів:

- доменний гранульований шлак ОАО "ММК ім. Ілліча" з вмістом склофази 68 % за масою, помелений у лабораторному кульовому млині до питомої поверхні 430 м²/кг, хімічний склад якого наведений в табл. 1;
- метасилікат натрію п'ятиводний - порошок білого кольору виробництва ТОВ "Сода-хлорит", м. Березняки (Росія);
- портландцемент Тип І М500 виробництва ПАТ "Волиньцемент", м. Здолбунів, Україна;
- кальцинована сода, порошок білого кольору, постачальник ТОВ "Маргуліс-Україна", м. Харків;
- бентонітовий глинопорошок марки ПБА-18, постачальник ПАТ "Дашуковські бентоніти" за ТУ У 14.2.00223941-003-2004 (Україна);
- каолін марки КН-84 постачальник ЗАТ Глуховецький каоліновий завод (Україна);
- гідратне вапно - сухий білий порошок, виробник Chemical Systems (Казахстан).
- як РРВ за заявленим рішенням використовували імітатори відпрацьованих кубових залишків АЕС РБМК та ВВР (сольових розчинів), характеристики яких наведені в табл. 2;

- як РРВ за прототипом використовували розчин, який імітує розчини АЕС РБМК та відповідає вимогам прототипу (табл. 3);
- як пульпи іонообмінних смол використовували імітатори пульп АЕС, характеристики яких наведені в табл. 4.

5

Таблиця 1

Хімічний склад шлаку

Вміст основних оксидів, % за масою									
SiO ₂	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	FeO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
39,3	1,39	5,15	6,5	0,32	47,6	0,31	0,51	0,63	0,26

Таблиця 2

Склад розчинів РРВ та їх характеристики

Склад солей	АЕС ВВР		АЕС РБМК	
	РРВ-1	РРВ-2	РРВ-3	
	Вміст солей, г/л	Вміст солей, г/л	Склад солей	Вміст солей, г/л
H ₃ BO ₃	69,2	123,0	NaNO ₃	266,538
NaNO ₃	131,5	280,6	Na ₂ SO ₄	20,280
NaCl	20,3	33,2	FeCl	0,016
Na ₂ SO ₄	18,6	28,9	NaCl	22,018
CaCl ₂	2,5	3,4	NH ₃ ·H ₂ O	0,765
CuCl ₂	2,4	3,2	Ca(Cl) ₂	0,023
Fe ₃ O ₄	5,7	7,7	NaOH	46,359
NaC ₂ H ₂ O ₄	6,9	8,9	-	-
CsNO ₃	15,0	14,6	CsNO ₃	15,0
SrNO ₃	17,5	12,0	SrNO ₃	17,5
Co(NO ₃) ₂	13,2	12,4	Co(NO ₃) ₂	13,2
Загальний солевміст розчину, г/л	302,8	527,9	401,7	
Густина розчину, г/см ³	1,15	1,30	1,24	
Концентрація солей в розчині, % за масою	26,3	40,23	32,8	
pH розчину	5,0	4,0	12,0	

Визначення строків затвердження розчинів виконували за методом занурення голки приладу Віка (ДСТУ Б В.2.7-185:2009), аналогічно до визначення кінця тужавлення цементів.

- 10 Випробування кінцевих продуктів на морозостійкість проводили на зразках 4 × 4х16 см у відповідності до методів підготовки зразків за ДСТУ Б В.2.7-48-96. "Бетони. Базовий (перший) метод визначення морозостійкості" з урахуванням вимог ГОСТ Р 51883-220 "Відходи радіоактивні цементовані" щодо температурного інтервалу замороження - відтавання зразків (+40 °С та -40 °С). При цьому відтавання, згідно даного ГОСТ, відбувається на повітрі, а
- 15 кількість циклів повинно бути не менше 30 з втратою міцності зразків не більше 25 %.

Таблиця 3

Склад розчинів РРВ за прототипом
(Патент РФ № 2122754)

АЕС РБМК	
РРВ-4	
Склад солей	Вміст солей, г/л
NaNO ₃	360,0
Na ₂ SO ₄	27,4
FeCl	0,02
NaCl	29,7

Продовження таблиці 3

Склад солей	Вміст солей, г/л
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0
$\text{Ca}(\text{Cl})_2$	0,03
$\text{NaOH} + \text{NaOH}$	62,6+37,4=100
CsNO_3	20,3
SrNO_3	23,6
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	17,8
Загальний солевміст розчину, г/л	579,6
Густина розчину, г/см ³	1,35
Концентрація солей в розчині, % за масою	42,9
pH розчину	12,5

Таблица 4

Склад пульп іонообмінних смол (ПІС) та їх характеристики

Найменування показників	Одиниці виміру	Показники	
		ПІС-1	ПІС-2
Вміст катіонітів	% за масою	65	-
Вміст аніонітів	% за масою	35	100
Вологовміст пульпи:	% за масою	50	50
Вміст сухих складових (катіоніт + аніоніт)	% за масою	50	50
Густина пульпи, ρ:	кг/л	1,21	1,07
pH	од.	3,37	5,0

- 5 Випробування на тріщиностійкість виконували згідно методики "Гипроцемент" (Бутт Ю.М., Тимашев В.В. "Практикум по химической технологии вяжущих материалов". Учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. М. Высш. школа, 1973, - с. 241).

- 10 Для цього виготовляли по три зразки кілець з приготовлених розчинів РРВ та цементу, яким наповнювали металеві форми з піддоном діаметром 140 мм, серцевини діаметром 90 мм і висотою 30 мм та зовнішнім кільцем діаметром 127 мм. Потім форму з розчином встановлювали у ванну з гідрозатором. Після затвердіння з зразків знімали зовнішнє кільце і встановлювали зразки в умови з відносною вологістю $50 \pm 5\%$ і температурою $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Тріщиностійкість визначали за часом від приготування зразків до появи першої тріщини.

- 15 Ступінь вилугування Cs за методикою ГОСТ 29114-91 "Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания". Як середовище вилугування використовували дистильовану воду.

Результати випробувань при цементуванні, наведених РРВ та ПІС у складі лужної цементної матриці за заявленим рішенням та за прототипом, показані в табл. 5.

- 20 Як видно з представлених результатів, заявлене рішення має значні переваги над відомим і полягає у спрощенні технологічного процесу з підготовки складових при цементуванні, можливості збільшення наповнення РРВ у кінцевого продукту за об'ємом на 17,8-32,9 %, підвищенні морозостійкості на 18,75-62,5 % та підвищенні стійкості до тріщиноутворення на 33-140 % при збереженні високої міцності ≥ 10 МПа і низького ступеня вилугування Cs (10^{-4} - 10^{-5} г/см²·добу).

- 25 За межами заявленого вмісту складових лужної цементної композиції, як показано в таблиці, значно знижуються міцнісні показники та морозостійкість кінцевого продукту та підвищується ступінь вилугування цезію.

- 30 Таким чином, експериментальні дослідження підтверджують заявлені властивості заявленої композиції лужних цементів для іммобілізації рідких радіоактивних відходів низького та середнього рівнів активності.

Використання таких цементних композицій можливо реалізувати у атомній енергетиці та радіохімічних виробництвах на базі широко розповсюджених технологічних рішень, які

використовують в Україні та за кордоном для цементування розчинів радіоактивних відходів (РРВ) чи пульп іонообмінних смол (ПІС).

Таблиця 5

Склади лужних цементів (ЛЦ) та характеристики сумішей і кінцевого продукту при цементуванні РРВ

Склад лужної цементної композиції, % за масою				Склад суміші при цементуванні, % за масою				Характеристики суміші				Характеристики кінцевого продукту				
Шлак	Бентоніт	Кальцин. сода	Ca(OH) ₂	ЛЦ	РРВ-1	РРВ-3	ПІС-1	Р/Ц по масі	Об'єм РРВ в суміші, %	Розплив конусу Віка, мм	Кінець туж., годин.	R _{ст} після 28 діб, МПа	МРЗ, цикл. До втрати міцності 25 %	Тріщино-стійкість, міс./діб.	Ступінь вилугов. Цезію через 28 діб, г/см ² ·добу	
	Каолін	Метасил. натрію	ПЦ		РРВ-2	РРВ-4	ПІС-2									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Цементування РРВ																
48,0	<u>30,0</u> -	<u>4,0</u> 6,0	<u>12,0</u> -	52,0	<u>48,0</u> -	-	-	0,92	66,7	240	20	11,5	38	Після 2-х місяців випробування тріщин не виявлено	1,8·10 ⁻⁴	
	<u>20,0</u> -	<u>8,0</u> -	<u>17,0</u> -		<u>45,9</u> -											54,1
70,0	<u>10,0</u> -	<u>5,0</u> -	<u>15,0</u> -	55,5	<u>44,5</u> -	-	-	0,80	63,5	190	15	14,5	48		4,6·10 ⁻⁴	
	<u>-</u> 20,0	<u>2,0</u> 8,0	<u>10,0</u> -		<u>-</u> 45,6											54,4
58,0	<u>20,0</u> -	<u>8,0</u> -	<u>-</u> 14,0	54,4	<u>-</u> 45,6	-	-	0,84	64,0	170	15	14,0	50		2,2·10 ⁻⁴	
	<u>-</u> -	<u>5,0</u> -	<u>10,0</u> -		52,5											-
48,0	<u>-</u> 30	<u>8,0</u> -	<u>-</u> 14,0	55,5		-	<u>44,5</u> -	-	0,80	63,8	175	8	14,6		40	
	Цементування ПІС															
64,0	<u>10,0</u> -	<u>4,0</u> 6,0	<u>-</u> 16	56,9	-	-	<u>43,1</u> -	0,76	61,5	240	10	18,3	35	Після 2-х місяців випробування тріщин не виявлено	9,8·10 ⁻⁵	
	68,0	<u>10,0</u> -	<u>7,0</u> -				<u>15,0</u> -									50,2
55,0		<u>20,0</u> -	<u>8,0</u> -	<u>-</u> 17,0	50,1	-	-	<u>49,9</u> -	1,00	69,4	185	7	14,2		36	
	65,0	<u>-</u> 15,0	<u>2,0</u> 8,0	<u>10,0</u> -				55,9								-
55,0		<u>20,0</u> -	<u>8,0</u> -	<u>-</u> 17,0	56,9	-	-		<u>-</u> 43,1	0,76	63,4	190	8		10,8	
	За межами заявленого рішення															
48,0	<u>23,0</u> -	<u>12,0</u> -	<u>17,0</u> -	54,1	<u>45,9</u> -	-	-	0,85	65,7	190	22	10,2	30	Тріщин немає	8,8·10 ⁻⁴	
	70,0	<u>8,0</u> -	<u>4,0</u> -		<u>-</u> 18,0											55,5
64,0		<u>-</u> 17,0	<u>0,8</u> 3,2	<u>-</u> 15	52,5	-	<u>47,5</u> -	-	0,90	66,4	230	15	9,5		28	
	За прототипом (Патент РФ № 2122754)															
80	<u>14,0</u> 6,0	-	-	64,9	-	<u>-</u> 35,1	-	0,54	52,2	130	26	14,2	30	Тріщина через 1,5 міс.	7,4·10 ⁻⁴	
	80*					<u>14,0</u> 6,0										-

Примітка: * - Р/Ц доведено до значень наповнення РРВ по об'єму, як для представленого рішення.

5 Заявлені склади лужної цементної композиції не є очевидними і не витікають з відомих технічних рішень науково-технічної і патентної літератури.

Джерела використаної інформації:

1. Заявка Японії № 63-67879, МКИ⁴ G21F 9/16, 9/30. Опубл. 27.12.88 г.

2. Патент України № 27439 G01F 9/04, 9/16 "Спосіб тверднення радіоактивних відходів".

10 Опубл. 15.09.2000.

3. Патент РФ № 2375773, G21F 9/16 "Композиція для цементування рідких радіоактивних відходів". Опубл. 10.12.2009 р.

4. Патент РФ № 2122754, G21F 9/16. "Композиція на основі природних та штучних алюмосилікатних матеріалів для затвердження рідких низько- та середньо активних відходів з високою концентрацією солей натрію, вміщуючих радіоцезій". Опубл. 27.11.1998.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Лужна цементна композиція для іммобілізації рідких радіоактивних відходів низького та середнього рівнів активності, що включає мелений доменний гранульований шлак, лужний компонент і глинисту складову (бентоніт, каолін), яка **відрізняється** тим, що для спрощення технологічного процесу цементування, скорочення часу затвердження суміші лужного цементу та рідких радіоактивних відходів, підвищення морозостійкості та тріщиностійкості кінцевого продукту, підвищення вмісту відходів за об'ємом у цементній матриці при збереженні високої міцності та низької швидкості вилугування радіонуклідів вона додатково вміщує кальційвмісний компонент у вигляді гідратного вапна чи портландцементу, а як лужний компонент вміщує безводну кальциновану соду чи її суміш з сухим метасилікатом натрію п'ятиводним у співвідношеннях 0,2-0,4:0,6-0,8 відповідно, при наступному співвідношенні компонентів, % за масою:

мелений доменний	
гранульований шлак	46,5-70,0
кальційвмісний компонент	10,0-17,0
глинистий компонент	10,0-30,0
лужний компонент	5,0-10,0.

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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