



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43425 (13) C2

(51) 7 G21F9/04, G21F9/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОТВЕРДЖЕННЯ ЛУГОВІСНИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

(21) 98031107

(22) 04 03 1998

(24) 17 12 2001

(46) 17 12 2001, Бюл. № 11, 2001 р

(72) Кривенко Павло Васильович, Скурчинська
Жана Віталівна, Петропавловський Олег Мико-
лайович, Лисенко Галина Володимирівна, Гелеве-
ра Олександр Григорович(73) ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИ-
ТУТ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ ПРИ КИ-
ІВСЬКОМУ ДЕРЖАВНОМУ ТЕХНІЧНОМУ УНІВЕР-
СИТЕТІ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

(56) RU, C1, № 2087043, МПК G21F 9/16, 10 08 97

(57) Спосіб отвердження луговмісних радіоак-
тивних відходів, при якому відходи змішують з ка-
оліном, потім одержану суспензію витримують не
менше 10 хвилин і змішують з в'язучим, який
відрізняється тим, що луговмісні радіоактивні
відходи попередньо змішують до повного розчи-
нення при температурі 90-100°C з домішкою, що
вміщує кремнезем в аморфному або криптокри-
сталічному стані, яку взято в кількості, що забез-
печує в розчині молярне співвідношення оксидів
 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} - 0,5-1,2$

Винахід відноситься до хімічної галузі, а са-
ме до способу надійної імібілізації радіоактивних
відходів (РАВ) в міцний моноліт для довготривало-
го захоронення

Відомий також спосіб отвердження, який по-
лягає в тому, що радіоактивні відходи змішують з
глинистим компонентом, а отриману суспензію змі-
шують з цементом, в результаті чого отримують
затверділий моноліт [1]

Недоліком такого способу є підвищена
швидкість вилугування на початкових стадіях
тверднення і спади міцності у часі, які перешкод-
жають надійному довготривалому захороненню
відходів

Найбільш близьким за технічною суттю та
кінцевим результатом є спосіб отвердження відхо-
дів, який полягає в попередньому перемішуванні
відходів з глинистим компонентом до гомогенного
стану, витримуванні його у часі та змішуванні з в'я-
жучим [2]

Недоліком цього способу є невелика швид-
кість зростання міцності та підвищена швидкість
вилугування на початкових стадіях тверднення

За основу винаходу поставлена задача удо-
сконалення способу отвердження відходів, яка,
зокрема, сприяє підвищенню швидкості зростання
міцності і зменшенню швидкості вилугування з
моноліту на початкових строках при збереженні
довготривалої надійної імібілізації радіоактивних
елементів

Поставлена задача досягається за рахунок то-
го, що відходи змішують з каоліном, потім отриману
суспензію витримують не менше 10 хвилин і змі-
шують з в'язучим, яка відрізняється тим, що радіоак-
тивні відходи, які змішують лути попередньо змі-
шують до повного розчинення при температурі 90-
100 °C з, домішкою, що містить кремнезем, в аморф-
ному або криптокристалічному стані, яку взято в кіль-
кості, що забезпечує в розчині молярне співвідно-
шення оксидів $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} - 0,5 \text{ } 1,2$. Отриманий роз-
чин змішують з каоліном при рідинно-твердому спів-
відношенні 1,5-3,0 з подальшим витримуванням от-
риманої суспензії не менше 10 хвилин, а потім з в'я-
жучим при співвідношенні "каолін в'язуче" - 15-50
50-85 і водов'язучим відношенням 0,5-1,6

Як домішку, що вміщує кремнезем, викорис-
товують аморфний кремнезем природнього поход-
ження (трепел, опоку та інші), а також відходи ви-
робництва феросиліція, або феросилікохрома, або
ферохрома, або силікомарганця, або цирконію та
інші, як ультратонкодисперсний матеріал з ви-
сокою хімічною та гідралічною активністю, що міс-
тить 60-95 мас % активного SiO_2 і має питому по-
верхню 630-2500 м²/кг

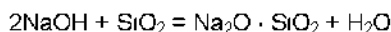
Як в'язуче використовують доменні, сталеп-
лавильні, ваграночні, феросплавні та інші шлаки з
питомою поверхнею 300-400 м²/кг та шлаки з до-
мішкою клінкеру або портландцементу в кількості
2,5-5 мас % від шлаку, шлакопортландцемент,
вапно гідратне

Хімічний склад шлаків представлено оксидами, мас % SiO_2 - 8,0-60,0, Al_2O_3 - 5,0-18,0, $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 0,1-30,0, CaO - 1,5-55,0, MgO - 1,0-18,0, MnO - 0,1-12,0, TiO_2 - 0,01-1,1, SO_3 до 3,5, P_2O_5 до 8,0

Як радіоактивні відходи використовують рідкі відходи ядерних установок низького та середнього рівня активності (10^4 - 10^8 Бк/л)

Як каолін використовують каолінтову глину з вмістом Al_2O_3 не менше 30%

Поставлена задача досягається за рахунок особливостей фізико-хімічних процесів, що відбуваються в результаті заявленого способу локалізації радіонуклідів, який забезпечує утворення на початковому етапі метасилікату натрію за рахунок взаємодії у вказаному інтервалі температур ідких лупів, що містяться у складі рідких радіоактивних відходів та, вміщуючою кремнезем, домішкою за реакцією



Наявність у дисперсійному середовищі метасилікату натрію з однієї сторони, який інтенсифікує процеси тверднення на початкових стадіях за рахунок підвищення рН з 12 до 12,5-13,5, а, з другої - синтез при його взаємодії з каоліном цеолітоподібних лужних алюмосилікатних новоутворень, у складі яких лужні радіонукліди виявляються хімічно зв'язаними, забезпечують формування міцного мінералоподібного штучного каменю та зниження швидкості вилугування радіонуклідів

З метою демонстрації переваг рішення, що заявляється, над відомим, тверднення здійснювали за запропонованим способом і за прототипом

В наведеному прикладі запропонованого способу використовували каолін з вмістом Al_2O_3 - 38 мас %

Як вміщуючу кремнезем домішку використовували аморфний кремнезем - відход виробництва металевого кремнію з вмістом активного SiO_2 93 мас % і питомою поверхнею $1850 \text{ м}^2 / \text{кг}$

Як в'язуче, за запропонованим способом використовували гранульовані тонкомелені шлаки з $S_{\text{плт}} = 350 \text{ м}^2 / \text{кг}$ (склади № 1-20), шлакопортландцемент з вмістом клінкеру 20%, шлаку - 80% (склади № 21-25) Хімічний склад шлаків представлений такими оксидами, мас % доменний граншлак (склади № 1-17), SiO_2 -33,18, Al_2O_3 -8,29, FeO -1,88, CaO -45,0, MgO -7,5, MnO -0,29, TiO_2 -0,63, SO_3 -

0,50, P_2O_5 - 0,22, Na_2O -0,68, K_2O -0,54, мартенівський шлак (склади № 18-20), SiO_2 - 22,90, Al_2O_3 - 3,16, $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 17,20, CaO -27,50, MgO -10,0, MnO -4,40

Як в'язуче за прототипом використовували доменний гранульований шлак з домішкою портландцементу 2,5 мас % (склади № 26, 27)

Як відход, що сприяє отвердженню використовували рідкі відходи (кубові залишки), що утворюються при експлуатації АЕС з вмістом основних сполук, мас % NaNO_3 до 70,0, $\text{NaOH}+\text{KOH}$ до 30,0 Вміст солей в відходах складав 700-890 г/л

Процес отвердження відходів складався з попереднього змішування до повного розчинення при температурі 90-100 °С з, вміщуючою кремнезем домішкою в аморфному або кристалоаморфному стані, яку взято в кількості, що забезпечує в розчині молярне співвідношення оксидів $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ - 0,5 - 1,2 Потім додавали каолін і суміш перемішували при рідинно-твердому відношенні 1,5-3,0 з витримуванням після перемішування не менше 10 хвилин Далі додавали в'язуче до забезпечення рідинно-твердого відношення 0,5-1,6 і суміш знову ретельно перемішували Отриманою таким чином сумішшю заповнювали форми з розмірами зразків 4 x 4 x 16 см, ущільнювали на вібротрампадинці з амплітудою 0,5 мм і частотою 3000 об/хв Після набору міцності в формах на протязі однієї доби зразки розпалублювали і ставили в стандартні умови тверднення Міцнісні характеристики визначали на ранніх стадіях тверднення, починаючи з 3^х добового віку Для випробування на вилугування зразки занурювались у воду після 7 діб тверднення Для порівняння контрольних зразків за прототипом (№ 26,27) занурювались у воду після 7 діб нормального тверднення Визначення швидкості вилугування проводилось згідно методики МАГАТЕ (ISO 6961-1982)

Приклади складів і результатів порівняльних випробувань за запропонованим способом і за прототипом наведені у таблиці

Результати порівняльних випробувань показали переваги способу, що заявляється над відомим, зокрема, у підвищенні швидкості набору міцності і зниженні швидкості вилугування на початкових строках з моноліту, що обумовлює довготривалу надійну імобілізацію радіоактивних елементів

1 Патент ФРН 3642975, кл 21 9/16, 1988р

2 Патент Росії 2087043 від 20 05 1993р

№ п/п	Склад сировинної суміші				SiO ₂	Вода	Вода	Вміст, г/л	Міцність на стиск, МПа після, діб				Швидкість вилугування на протязі доби, після 7 діб тверднення - г/см ² ·добу		
	Шлак	Шлак +2,5% п.ц.	ШПЦ	Као- лін	Na ₂ O	Глина	/в'я- жуче		3	7	14	28	28	90	180
1	85	-	-	15	0,5	3,0	0,5	700	7,2	16,0	26,1	30,1	2,0E-05	9,2E-06	4,0E-06
2	70	-	-	30	0,5	2,25	0,9	700	5,5	14,0	24,0	28,2	7,0E-05	2,0E-05	8,1E-06
3	50	-	-	50	0,5	1,5	1,37	700	3,1	7,6	15,5	21,4	9,6E-05	4,0E-05	1,0E-05
4	85	-	-	15	0,8	3,0	0,5	700	8,7	18,7	29,0	34,3	1,6E-06	8,6E-06	3,9E-06
5	70	-	-	30	0,8	2,25	0,85	700	7,0	17,0	26,1	31,3	6,3E-05	1,5E-05	7,8E-06
6	50	-	-	50	0,8	1,5	1,26	700	3,8	9,6	19,0	25,6	8,8E-05	3,9E-05	9,8E-06
7	85	-	-	15	1,1	3,0	0,5	700	14,1	24,2	32,5	37,2	1,1E-05	6,9E-06	3,0E-06
8	70	-	-	30	1,1	2,25	0,81	700	8,8	18,6	29,0	34,3	5,1E-05	1,1E-05	5,7E-06
9	50	-	-	50	1,1	1,5	1,16	700	5,0	13,7	23,8	28,4	6,8E-05	2,0E-05	6,1E-06
10	85	-	-	15	0,4	3,0	0,5	700	3,7	9,6	19,8	26,4	4,0E-05	2,2E-05	8,0E-06
11	85	-	-	15	1,2	2,25	0,5	700	15,0	25,5	34,0	39,1	8,3E-06	5,0E-06	2,4E-06
12	85	-	-	15	1,1	3,0	0,5	700	16,2	25,9	35,5	39,9	1,0E-05	5,9E-06	2,5E-06
13	85	-	-	15	1,1	3,0	0,5	700	9,7	15,2	26,5	31,1	5,0E-05	1,1E-05	5,1E-06
14	85	-	-	15	1,1	3,0	0,5	700	4,8	10,2	21,3	26,0	7,8E-05	3,0E-05	1,1E-05
15	85	-	85	15	0,5	3,0	0,5	700	4,0	10,1	20,4	26,6	4,8E-05	1,5E-05	9,7E-06
16	85	-	70	15	0,8	2,25	1,0	700	3,3	9,2	18,7	24,5	5,0E-05	2,0E-05	1,1E-05
17	85	-	50	15	1,1	1,5	1,6	700	3,0	8,1	16,0	22,0	7,0E-05	2,3E-05	1,8E-05
18	85	-	-	15	0,5	3,0	0,5	890	5,5	13,0	23,3	28,0	3,1E-05	1,2E-06	6,0E-06
19	70	-	-	30	0,8	2,25	1,0	890	5,0	12,0	21,5	27,2	9,0E-05	2,6E-05	1,0E-05
20	50	-	-	50	1,1	1,5	1,6	890	3,9	9,5	18,9	25,3	1,0E-04	3,2E-05	1,3E-05
21	-	-	85	15	0,5	3,0	0,5	890	3,8	9,4	18,6	25,0	5,2E-05	1,8E-05	1,0E-05
22	-	-	70	30	0,8	2,25	1,0	890	3,4	9,1	18,0	24,0	6,1E-05	2,3E-05	1,3E-05
23	-	-	50	50	1,1	1,5	1,6	890	3,0	7,4	16,3	21,6	9,2E-05	2,5E-05	1,3E-05
24	-	-	85	15	0,4	3,0	0,5	890	3,2	9,0	17,7	23,4	6,2E-05	2,6E-05	1 4E-05
25	-	-	85	15	1,2	2,25	0,5	890	7,5	18,1	26,8	32,2	2,1E-05	8,6E-06	5,0E-06
За прототипом (патент Росії № 2087043 від 20 05 1993 р.)															
26	-	85	-	15	-	3,0	0,5	700	1,5	3,5	10,0	25,2	6,5E-03	3,3E-03	1,1E-04
27	-	50	-	50	-	1,5	1,6	890	1,0	2,2	4,5	12,4	8,6E-03	4,8E-03	8 4E-04

Тираж 50 екз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03