



УКРАЇНА

(19) UA (11) 29117 (13) A

(51) 6 G21F9/36

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СУМІШ ДЛЯ КОНСЕРВАЦІЇ ТВЕРДИХ ВИСОКОРАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

(21) 98010151

(22) 13.01.1998

(24) 16.10.2000

(33) UA

(46) 16.10.2000, Бюл. № 5, 2000 р.

(72) Кіпко Ернест Якович, Спічак Юрій Миколайович, Цаплін Євген Геннадійович

(73) ДЕРЖАВНЕ ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО ПО ПРОЕКТНИМ ТАМПОНАЖНИМ ТА ГЕОЛОГОРОЗВІДУВАЛЬНИМ РОБОТАМ СПЕЦТАМПОНАЖГЕОЛОГІЯ

(57) 1. Суміш для твердих радіоактивних відходів, на основі глиноцементної тампонажної суміші, яка **відрізняється** тим, що з метою зниження радіоактивного впливу на стінки контейнерів в глиноцементну суміш вводять радіопоглинаючу добавку-барит при співвідношенні компонентів:

н

- глинистий розчин	73,3-53,3
- поглинаюча добавка	21,7-26,7
- цемент	5,0-20,0

2. Суміш по п. 1, яка **відрізняється** тим, що у випадку застосування магнезійного цементу як в'язучого (сіль Сореля), суміш для консервації твердих РАВ має співвідношення компонентів (% маси):

- глинистий розчин	72,4-50,8
- поглинаюча добавка (барит)	21,5-25,4
- магнезит	4,9-19,0
- хлористий або сірчаноокислий магній	1,2-4,8

Винахід належить до галузі охорони навколишнього середовища і стосується захоронення радіоактивних відходів (РАВ).

В процесі виробництва електроенергії на ядерних електростанціях і при виробництві ядерних матеріалів утворюються високорадіоактивні відходи (РАВ), які потребують захоронення. Для цього РАВ розміщують в спеціальні контейнери, які від ЯЕС доставляють до місця тимчасового або постійного захоронення. Контейнери для РАВ являють собою металеві циліндричні ємкості (200-літрові), вкриті спеціальною антикорозійною оболонкою. Головна мета контейнерів - утримувати в собі РАВ і запобігати витіканню РАВ в навколишнє середовище. Для захоронення високорадіоактивних РАВ використовують контейнери, виготовлені з корозійностійкого і жароміцного цирконію. Використовують також контейнери з нержавіючої або вуглецевої сталі та з міді. Недоліком використання контейнерів для зберігання РАВ є те, що тривале зберігання не гарантується з причини корозії контейнерів внаслідок радіо- та теплового впливу РАВ на стінки контейнерів. Можливі також пошкодження контейнерів при деформаціях в процесі транспортування або внаслідок посування гірничих порід, в яких споруджується підземне сховище. В усіх випадках пошкодження контейнерів веде до забруднення навколишнього середовища.

Для того, щоб зменшити вплив РАВ пошкоджених контейнерів на середовище, РАВ в контейнерах капсулізують шляхом заповнення вільного об'єму затвердіваючою сумішшю [3]. Основні вимоги до капсулізуючої суміші:

- нерозмивність у воді;
- непроникність для води;
- жаростійкість;
- хімічна інертність;
- радіоізолююча здібність.

В значній мірі цим вимогам задовільнює глиноцементна суміш по а.с. № 612518 "Тампонажна суміш" (прототип), що використовується при ізоляції гірничих виробок від водопритоків. Глиноцементна суміш достатньо стійка у воді, водонепроникна, хімічно інертна і може бути застосована для капсулізації РАВ.

Однак при невисокій щільності складових компонентів та самої суміші склад по а.с. № 612518 є слабкою радіоізолюючою речовиною і має малий масовий коефіцієнт поглинання.

В основу винаходу поставлена задача підвищення надійності консервації твердих радіоактивних відходів в контейнерах засобом введення в капсулізуючий розчин радіопоглинаючої добавки для забезпечення зниження радіоактивного та теплового впливу на стінки контейнерів.

Означена мета досягається тим, що вільний об'єм в контейнерах поміж твердими РАВ запов-

нують глиноцементною сумішшю з радіопоглинаючою добавкою при співвідношенні компонентів (% мас):

- глинистий розчин	73,3-53,3
- поглинаюча добавка	21,7-26,7
- в'язуче	5,0-20,0.

Самотвердіюча суміш приведенного складу якісно характеризується високою мірою поглинання радіації, седиментаційною стійкістю, стійкістю до суфозійного вилужування компонентів та пластичністю протягом усього строку служби.

Опис фізичного стану і якості інгредієнтів, що входять до складу, приведена в табл. 1.

Нижче детально викладено вплив кожного з компонентів на структуру та властивості антирадіоактивної суміші.

Глина є основою ізолюючої суспензії, і забезпечує її помпупання, седиментаційну стійкість, непроникість (стійкість до суфозійного вилужування) і пластичність затверділої суміші.

Глини відрізняються великою різноманітністю по мінералогічному та гранулометричному складу. Для створення антирадіоактивної ізолюючої суміші доцільно застосовувати каолінітові або полімінеральні глини з малою кількістю піску, що забезпечує можливість введення в глинисту суспензію високоефективних поглиначів. В бентонітових глинах вміст твердого недостатній для утворення стабільних антирадіоактивних суспензій.

В'язуче. Для затвердіння суспензії вказаного складу можна використовувати практично будь-яке відоме гідравлічне в'язуче в кількості, що забезпечує необхідну міцність та час помпупання суспензії. До них відносяться магнезіальний цемент портландцемент і глиноземистий цемент.

Вода служить для одержання однорідної стабільної суспензії, забезпечує помпупання та гідратацію в'язучого в процесі твердіння. Вода не повинна вмішувати домішок, що перешкоджають гідратації в'язучого. У випадку застосування магнезіального в'язучого, вода для розчину мусить вмішувати солі $MgCl_2$ або $MgSO_4$ в кількості 20-25% від ваги магнезиту (MgO), що вводиться для затвердіння.

Поглинаюча добавка - речовина з високим значенням масового коефіцієнту ослаблення, який є пропорційним щільності речовини. Окрім того, добавка, що застосовується в радіоізолюючих суспензіях, мусить відповідати таким вимогам: хімічна інертність, невелика розчинність у воді, не погіршувати властивості глинистої суспензії, не погіршувати властивості в'язучого.

Лабораторними дослідженнями встановлено, що цим вимогам найповніше відповідає барит $BaSO_4$. Щоб не погіршувалась реологія суміші, слід накладати вимогу до дисперсності бариту, яка, має бути не гірше дисперсності цементу. У такому випадку суспензії полімінеральних глин при щільності 1180-1200 $кг/м^3$ без погіршення реології можуть утримувати від 350 кг до 600 кг бариту на 1 $м^3$ суспензії в залежності від якості дисперсії бариту.

Для затвердіння застосовується цемент у кількості, необхідній для отримання заданої проектом міцності, але не менш 80 кг на, 1 $м^3$ суспензії. У разі менших кількостей важко гарантувати нерозмив суспензії у випадку виникнення руху води.

Максимальна, кількість добавки цементу обмежена здатністю суміші до помпупання. Якщо врахувати, що здатними до помпупання є суміші з початковою пластичною міцністю до 0,5 $кПа$, то верхня межа вмісту цементу - 450 кг на 1 $м^3$ суспензії. Звідси склад антирадіаційної суспензії, що рекомендується (% маси):

- глинистий розчин	73,3-53,3
- цемент	5,0-20,0
- барит	21,7-26,7.

Приготування 1 $м^3$ твердіючої радіоізолюючої суспензії рекомендованого складу при середньому співвідношенні компонентів здійснюють таким чином. В глинисту суспензію щільністю 1190 $кг/м^3$ в кількості 0,84 $м^3$ додають дисперсний барит в кількості 397 кг і ретельно перемішують. Потім в суміш вводять цемент в кількості 221 кг і також ретельно перемішують протягом 1-5 хв.

Суміш має бути використана, не пізніше, ніж через 30 хвилин після введення цементу. Технологічні параметри суміші при середньому співвідношенні компонентів:

- щільність 1614 $кг/м^3$
- статичне напруження зсуву 350 Па
- динамічне напруження зсуву 104 Па
- пластична міцність:
- свіжоприготовленої суміші 0,35 $кПа$
- через 1 добу 120 $кПа$
- через 10 діб 3,6 $МПа$
- через 30 діб 6,8 $МПа$
- проникність через 10 діб при тиску 1 $МПа$ немає.

У разі використання магнезитового цементу як в'язучого в глинистий розчин щільністю 1180-1200 $кг/м^3$ додають 20-112 $кг/м^3$ хлористого магнію і досягають його повного розчинення. Потім додають 350-600 $кг/м^3$ бариту і безпосередньо перед застосуванням вводять магнезит в кількості 80-450 $кг/м^3$. Вказаний склад відповідає співвідношенню компонентів (% мас):

- глинистий розчин	72,4-50,8
- барит	21,5-25,4
- магнезит	4,9-19,0
- хлористий магній	1,2-4,8.

Технологічні параметри суміші з магнезитовим в'язучим при середньому співвідношенні компонентів близькі до параметрів суміші з портландцементом як в'язучим. В табл. 2 приведені результати порівняльних випробувань по поглинанню випромінювання радіоізолюючої суміші при середньому співвідношенні компонентів суміші за прототипом і цементного каменя В/Ц – 0,5 тобто при вмісті цементу 1200 $кг/м^3$.

З приведених даних виходить, що при меншій вмісті цементу, суміш за прототипом має коефіцієнти ослаблення, які можна порівняти з коефіцієнтами ослаблення цементного каменя. При цьому суміш, що пропонується, ефективніша за цемент в 1,35-1,9 рази. Таким чином, суміш для консервації твердих відходів, що пропонується, виконує поставлену задачу - зниження радіоактивного впливу на стінки контейнерів при зберіганні суфозійної стійкості в умовах обводнення, що забезпечує надійну капсулізацію твердих РАВ і дозволяє знизити вимоги до матеріалу контейнерів.

Джерела інформації
 1. Пілот завод по ізоляції РАВ. Інженерні ба-
 р'єри. Заповнення контейнерів і камер/штреків. За-
 каз № 1. Субконтракт №-982-503-005, 1995.
 СП МК/СТГ. Бойсі. Айдахо.

2. Коннер, Джессі Р. Хімічне закріплення та за-
 твердження шкідливих відходів. Нью-Йорк: Ван
 Ностранд Райнольд, 1990.

3. А.с. № 612518. Тампонажна суміш. / Е.Я. Кі-
 пко та ін. Не опубл.

Таблиця 1

Звідна таблиця фізичного стану та якості інгредієнтів у початковому вигляді

Найменування компонентів	Початковий стан і воднофізичні властивості	В якому вигляді застосовується в радіо-ізолюючій суспензії	Примітки
Глина	Тверда маса об'ємною щільністю 1900-2200 кг/м ³ , питома щільність скелету - 2700-2800 кг/м ³ . Мінералогічний склад: монтморилоніт, каолінит, гідрослюда, кварц. Можливі домішки інших мінералів. Пропонований гранулометричний склад: пісок – не більше 10%, порошок – до 35%, глина – більше 50%. Число пластичності 25-30%. В хімічному складі переважно окиси алюмінію і кремнію. Видобувається в кар'єрах. На спеціальних заводах з грудкової глини готують глинопорошок.	У вигляді водної суспензії щільністю 1100-1200 кг/м ³	
Цемент портландський або глиноземистий	Порошок світло-сірого кольору з питомою поверхнею 0,25-1,5 м ² /Г. Випускається цементними заводами.	Додається як в'язуче в початковому вигляді	Додається в суспензію безпосередньо перед нагнітанням
Цемент магнезальний	Порошок білий або злегка забарвлений. У хімічному складі представлений тільки оксидом магнію. Випускається заводами. Утворює малорозчинні солі при реакції з хлористим або сірчаноокислим магнієм. Внаслідок реакції утворюється, так звана, сіль Сореля, яка поряд з гідрооксидом магнію є основною цементуючою речовиною.	Додається як в'язуче в початковому вигляді. Для затвердження вода затвердіння повинна вміщувати хлористий або сірчаноокислий магній	Додається в суспензію безпосередньо перед нагнітанням
Барит	Хімічна формула BaSO ₄ . Мінерал безбарвний. Щільність 4500 кг/м ³ . Дуже мало розчинний у воді. Видобувається у промислових масштабах.	Застосовується у вигляді порошку з тонкістю помелу не гірше 0,5 м ² /Г	

Таблиця 2

Лінійні коефіцієнти ослаблення, μ , см⁻¹ для цементного каменя та баритової твердіючої суспензії в залежності від енергії γ -променів

E, KeV	μ , см ⁻¹ для цем. каменя	μ , см ⁻¹ радіоізолюючої суспензії	μ , см ⁻¹ , склад за прототипом
50	0,4569	0,8725	0,2691
100	0,3182	0,5659	0,2060
200	0,2216	0,3670	0,1576
400	0,1543	0,2380	0,1206
600	0,1249	0,1848	0,1032
800	0,1075	0,1544	0,0923
1000	0,0957	0,1343	0,0847
1200	0,0870	0,1198	0,0789
1400	0,0803	0,1088	0,0744

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 34 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
