

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2483375

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И СПОСОБ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (РУ)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2011134168

Приоритет изобретения **12 августа 2011 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **27 мая 2013 г.**

Срок действия патента истекает **12 августа 2031 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'B.P. Simonov', is written over the printed name.



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ИЗМЕНЕНИЕ

В ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ


№ 2483375

Восстановление действия патента

Дата, с которой действие патента восстановлено: **02.10.2019**

Запись внесена в Государственный реестр
изобретений Российской Федерации
02 октября 2019 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

 **Г.П. Ивлиев**



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ИЗМЕНЕНИЕ

В ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2483375

Изменение наименования, фамилии, имени, отчества патентообладателя

Патентообладатель(и): *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский
горный университет» (RU)*

Запись внесена в Государственный реестр
изобретений Российской Федерации
20 ноября 2019 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Излиев



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011134168/07, 12.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.08.2011

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2013 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 27.05.2013 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2378723 C2, 10.09.2009. RU 2214011
C2, 10.10.2003. RU 2381580 C1, 10.02.2010. NZ
536431 A, 30.06.2006. US 6399848 B1,
04.06.2002.

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВПО "Национальный минерально-
сырьевой университет "Горный", отдел ИС и
ТТ

(72) Автор(ы):

**Степанов Игорь Константинович (RU),
Муратов Олег Энверович (RU),
Игнатов Александр Александрович (RU),
Степанов Андрей Игоревич (RU),
Лебедев Владимир Александрович (RU),
Лелявин Игорь Александрович (RU),
Пискунов Владимир Маркович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Национальный минерально-сырьевой
университет "Горный" (RU)**

**(54) КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ
РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И СПОСОБ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области атомной техники и касается технологии переработки высокосолевых жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности, содержащих до 30% органических веществ, путем включения их в магнезиальный цемент. Композиционный материал имеет следующий состав, мас. %: порошок магнезитовый каустический 27-28, твердые соли 5-6, хлорид кальция (CaCl₂) 0,1-6, каталитическая углеродосодержащая добавка 0,1-0,2; раствор ферроцианида калия 0,05-0,1; раствор нитрата никеля 0,05-0,1, жидкие радиоактивные отходы - остальное. В

жидкие радиоактивные отходы вводят ингредиенты в следующей последовательности: твердые соли, раствор ферроцианида калия, раствор нитрата никеля, хлорид кальция, каталитическая углеродосодержащая добавка, порошок магнезитовый каустический. Изобретение позволяет получать компаунды, отвечающие основным требованиям их качества по ГОСТ Р 51883-2002 (скорость выщелачивания для цезия-137 $\leq 1 \cdot 10^{-3}$, достигнутая - $2 \cdot 10^{-5}$ г/см²-сут, а механическая прочность на сжатие ≥ 5 МПа), с наполнением сухими радиоактивными солями до 37 мас. % 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G21F 9/16 (2006.01)
G21F 9/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011134168/07, 12.08.2011**

(24) Effective date for property rights:
12.08.2011

Priority:

(22) Date of filing: **12.08.2011**

(43) Application published: **20.02.2013 Bull. 5**

(45) Date of publication: **27.05.2013 Bull. 15**

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,
FGBOU VPO "Natsional'nyj mineral'no-syr'evoj
universitet "Gornyj", otdel IS i TT**

(72) Inventor(s):

**Stepanov Igor' Konstantinovich (RU),
Muratov Oleg Ehnverovich (RU),
Ignatov Aleksandr Aleksandrovich (RU),
Stepanov Andrej Igorevich (RU),
Lebedev Vladimir Aleksandrovich (RU),
Leljavin Igor' Aleksandrovich (RU),
Piskunov Vladimir Markovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Natsional'nyj
mineral'no-syr'evoj universitet "Gornyj" (RU)**

(54) COMPOSITE MATERIAL FOR IMMOBILISATION OF LIQUID RADIOACTIVE WASTES, AND ITS APPLICATION METHOD

(57) Abstract:

FIELD: power industry.

SUBSTANCE: invention refers to processing technology of high-salty liquid radioactive wastes of low and medium activity level, which contain up to 30% of organic substances by their being added to magnesite cement. Composite material has the following composition: loose dead-burned magnesite caustic powder - 27-28 wt %, hard salts - 5-6 wt %, calcium chloride (CaCl₂) - 0.1-6 wt %, catalytic carbon-bearing additive - 0.1-0.2 wt %; potassium ferrocyanide solution - 0.05-0.1 wt %; and nickel nitrate solution - 0.05-0.1 wt %, and liquid radioactive wastes are the rest. The following

sequence of ingredients is added to liquid radioactive wastes: hard salts, potassium ferrocyanide solution, nickel nitrate solution, calcium chloride, catalytic carbon-bearing additive, and loose dead-burned magnesite caustic powder. The invention allows obtaining compounds meeting the main requirements of their quality as per GOST R 51883-2002 (cesium leaching rate $-137 \leq 1 \cdot 10^{-3}$, achieved - $2 \cdot 10^{-5} \text{g/cm}^2 \cdot \text{day}$, and compressive mechanical strength $\geq 5 \text{ MPa}$), with filling of dry radioactive layers of up to 37 wt %.

EFFECT: compliance with the main requirements.
2 cl

Изобретение относится к области атомной техники и касается технологии переработки радиоактивных отходов. В настоящее время проблема безопасного обращения с радиоактивными отходами является одной из основных проблем, от которой зависят масштабы и динамика развития ядерной энергетики, а также дальнейшее внедрение радиационных технологий. Предлагаемое изобретение, более конкретно, относится к области переработки высокосолевых жидких радиоактивных отходов (ЖРО) низкого и среднего уровня активности, содержащих до 30% органических веществ. Такие отходы образуются, например, в результате дезактивации малосолевых радиоактивно загрязненных вод на предприятиях по обращению с радиоактивными отходами и на действующих АЭС термическим способом (дистилляция или упаривание). Данный способ дезактивации реализуется в специальных выпарных аппаратах (перегонных кубах) с подводом тепла водяным паром через стенку аппарата. Конечными продуктами работы аппаратов являются дистиллят и небольшие по объему ЖРО, называемые кубовыми остатками (КО), в которых концентрации радионуклидов и солей в 60-300 раз больше, чем в исходных ЖРО. Таким образом, способ дистилляции или упаривания приводит лишь к уменьшению объема ЖРО за счет концентрирования и не решает проблемы обеспечения длительного и безопасного для окружающей среды хранения ЖРО.

В настоящее время одной из наиболее перспективных технологий иммобилизации ЖРО, получаемых в результате процесса дистилляции или упаривания, является их омоноличивание, т.е. включение их в матричные затвердевающие составы. Эти составы должны отвечать требованиям ГОСТ Р 51883-2002 (Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования). Следует отметить, что технология иммобилизации ЖРО посредством омоноличивания предпочтительно не должна требовать высоких энергетических затрат и осуществляться при любых положительных температурах на оборудовании, применяющемся при обычном цементировании.

Известен (А.А.Игнатов и др. Разработка и испытания матричных составов для цементирования ЖРО ЛСК «Радон» // «Экология и атомная энергетика», №2(17), с.91) матричный состав для цементирования ЖРО специальных прачечных, в который входят: портландцемент марок М-400 (М-500), хлорид кальция, природный сорбент (бентонит или природная смесь бентонита с цеолитом). К недостаткам данного состава следует отнести: использование относительно дорогих материалов, которые широко применяются в строительстве, а также не очень высокая степень наполнения цементных компаундов сухими радиоактивными солями.

Известен (авторское свидетельство СССР №1275560 А, 1986 г.) способ отверждения ЖРО путем их упаривания до получения шлама с кристаллогидратной водой и далее включение шлама в битум при температуре (50-90)°С и в отношении шлама к битуму 1:4. Указанный способ имеет ряд существенных недостатков. Так в получаемой композиции шлам - битум содержание отходов мало, и поэтому его эффективность невысока. Кроме того, способ имеет высокую энергоемкость из-за длительного упаривания ЖРО и высокую пожароопасность ввиду горючести битума.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков к предлагаемому техническому решению является композиционный материал, защищенный патентом РФ №2378723 от 10.04.2010 г., в связи с этим он принят за прототип. Известный композиционный материал для иммобилизации радиоактивных и химических токсичных отходов имеет следующий состав, мас. %:

	наполнитель	30-50
	каталитическая добавка в виде порошка	
	породы шунгита или белой сажи	0,01-0,5
5	водные растворы хлористого магния с плотностью 1,1-1,3 г/см ³ или сульфата магния с плотностью 1,2-1,35 г/см ³	остальное.

В качестве наполнителя композиционный материал содержит металлургический шлак с размерами частиц до 0,074 мм или золу от сжигания органических и/или неорганических веществ. Дополнительно материал содержит до 0,5% бентонитовой глины.

Недостатком этого композиционного материала является превышение одного из основных, согласно ГОСТ Р 51883-2002, показателей качества цементных компаундов, а именно - скорости выщелачивания для цезия-137 ($\leq 1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут) - даже при малой степени наполнения (3-8 мас.%) компаундов радиоактивными солями. Это связано с тем, что матрица магниезального цемента (МЦ) не является барьером для цезия-137, а эффективности введенных в композиционный материал сорбентов для удержания радионуклидов с требуемыми показателями недостаточно.

Также известны способы иммобилизации радиоактивных отходов, в том числе, в минеральные матричные блоки. Например, в соответствии с патентом РФ №2189652 предложен способ иммобилизации радиоактивных отходов в минеральный матричный блок, включающий смешивание радиоактивных отходов с окислителем, восстановителем и минеральной добавкой в определенной пропорции, заполнение зазора между наружной и внутренней емкостями порошкообразным неорганическим теплоизоляционным материалом, загрузку полученной смеси во внутреннюю емкость, нагрев смеси радиоактивных отходов с окислителем, восстановителем и минеральной добавкой путем инициирования в ней экзотермической реакции между окислителем и восстановителем, получение расплава конечного продукта и его охлаждение. Однако данный способ сложен технологически, энергоемок и требует для своей реализации применения специального устройства.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков к предлагаемому в изобретении является способ иммобилизации жидких радиоактивных отходов в соответствии с патентом РФ №2214011 (прототип), включающий их концентрирование и отверждение с выдерживанием смеси до формирования прочного твердого монолитного блока, фиксирующего в своей структуре компоненты радиоактивных отходов, отличающийся тем, что отверждение осуществляют путем смешивания радиоактивных отходов с раствором хлористого магния плотностью 1,2-1,35 г/см³, магниезального вяжущего и тонкодисперсного минерального наполнителя с размерами частиц 0,005-0,015 мм. Недостатками данного способа является превышение нормативной скорости выщелачивания для цезия-137 и недостаточная наполняемость конечного продукта радиоактивными отходами, содержащими значительное количество органических и поверхностно-активных веществ.

Технический результат, на достижение которого направлено изобретение, заключается в разработке такого композиционного материала и способа его применения, которые позволяют иммобилизовать ЖРО с качеством, отвечающим ГОСТ Р 51883-2002, а именно скорость выщелачивания для цезия-137 обеспечивается $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут при достижении степени наполнения компаундов сухими радиоактивными солями 35-37%.

С этой целью в композиционном материале для иммобилизации высокосолевого

жидких радиоактивных отходов, включающем отвердитель, порошок магнезитовый каустический и каталитическую углеродосодержащую добавку, в качестве отвердителя применены твердые соли и в состав материала дополнительно введены растворы ферроцианида калия и нитрата никеля, а также хлорид кальция при следующем соотношении мас. %:

5

10

твердые соли	5-6
порошок магнезитовый каустический	27-28
каталитическая углеродосодержащая добавка	0,1-0,2
раствор ферроцианида калия	0,05-0,1
раствор нитрата никеля	0,05-0,1
хлорид кальция (CaCl ₂)	0,1-6
жидкие радиоактивные отходы	остальное

15

Дополнительными отличиями предлагаемого композиционного материала является применение в качестве твердых солей шестиводного хлорида магния (MgCl₂·6H₂O) или семиводного сульфата магния (MgSO₄·7H₂O), а в качестве каталитической добавки - белой сажи, шунгита или пирокарбона.

20

25

30

Также с целью достижения поставленного технического результата в изобретении предлагается в способе применения композиционного материала для иммобилизации высокосолевого жидких радиоактивных отходов, состоящем в их концентрировании и отверждении с помощью композиционного материала, включающего отвердитель, порошок магнезитовый каустический и каталитическую углеродосодержащую добавку, с выдерживанием смеси до формирования прочного твердого монолитного блока, фиксирующего в своей структуре компоненты радиоактивных отходов, в качестве отвердителя предлагается использовать твердые соли, а в композиционный материал дополнительно вводить растворы ферроцианида калия и нитрата никеля, а также хлорид кальция при следующем соотношении мас. %:

35

твердые соли	5-6
порошок магнезитовый каустический	27-28
каталитическая углеродосодержащая добавка	0,1-0,2
раствор ферроцианида калия	0,05-0,1
раствор нитрата никеля	0,05-0,1
хлорид кальция (CaCl ₂)	0,1-6
жидкие радиоактивные отходы с pH≤9,7-9,9,	остальное

40

Причем отверждение предлагается проводить введением в жидкие радиоактивные отходы ингредиентов композиционного материала в следующей последовательности: 1 - твердые соли, 2 - раствор ферроцианида калия, 3 - раствор нитрата никеля, 4 - хлорид кальция, 5 - каталитическая углеродосодержащая добавка и 6 - порошок магнезитовый каустический при непрерывном перемешивании смеси.

45

Дополнительными отличиями предлагаемого способа является применение в качестве твердых солей шести водного хлорида магния (MgCl₂·6H₂O) или семиводного сульфата магния (MgSO₄·7H₂O), а в качестве каталитической добавки - белой сажи, шунгита или пирокарбона.

50

Применение в составе предложенного композиционного материала в качестве отвердителей порошка магнезитового каустического вместо ненасыщенных растворов хлорида или сульфата магния твердых солей позволяет использовать воду, содержащуюся в составе ЖРО для образования насыщенных растворов хлорида или сульфата магния, и обеспечивает повышение наполняемости конечного продукта

(отвердевшего компаунда) радиоактивными отходами.

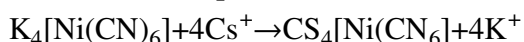
Введение растворов гексацианоферрата калия (желтой кровяной соли) и азотнокислого никеля, образующих при смешении труднорастворимое соединение - ферроцианид никеля-калия (ФЦНК), являющийся эффективным селективным сорбентом на цезий, обеспечивает существенное уменьшение скорости выщелачивания из отвердевшего компаунда цезия-137.

И, наконец, введение в состав компаунда хлорида кальция позволяет увеличить степень наполнения компаунда радиоактивными солями и связать входящие в состав отходов фосфаты, оксалаты, силикаты в труднорастворимые соединения.

Один из вариантов выполнения разработанного способа омоноличивания ЖРО описан ниже. В качестве ЖРО использовались кубовые остатки спецпрачечной, содержащие фосфаты, силикаты, сульфаты, оксалаты, органические и поверхностно-активные вещества. Солесодержание кубовых остатков составляло 400-600 г/л, а органических и поверхностно-активных веществ - до 30 мас. %.

А. ЖРО подают насосом из расходной емкости, оборудованной дозирующим устройством, в смеситель установки цементирования (если pH ЖРО больше 9,7-9,9, в него вводят необходимый объем соляной кислоты), затем дозатором подают в смеситель кристаллогидраты сульфата магния или сернокислого магния и смесь перемешивают в течение 3-5 мин. После такого контакта кристаллизационная вода солей переходит в ЖРО и немного его разжижает.

Б. В смесь «А», находящуюся в смесителе, с помощью дозатора вводят отмеренный объем желтой кровяной соли и смесь перемешивают в течение 3-5 мин, а затем туда же подают отмеренный объем нитрата никеля и смесь перемешивают в течение 3-5 мин, после чего выдерживают в течение 2-3 ч с периодическим перемешиванием через каждые 0,5 ч. По реакции:



получают ФЦНК, который обладает высокой эффективностью очистки цезия-137 (коэффициент очистки до 10^3). Следует иметь в виду, что образованное труднорастворимое соединение при $pH \geq 10$ начинает эффективно растворяться.

В. В смесь «Б» дозатором сбрасывают отмеренную навеску порошка хлорида кальция из расчета 0,1-0,2 г на 1 г сухих радиоактивных солей. Содержащиеся в составе ЖРО фосфаты, оксалаты, силикаты, карбонаты натрия, натриевые соли жирных кислот образуют труднорастворимые соединения. В объеме смеси образуются сгустки (осадок), которые после перемешивания в течение 3-5 мин достигают сметанообразного состояния средней густоты. Так как фосфаты кальция мало растворимы, при образовании осадка происходит сокристаллизация, соосаждение и сорбция радионуклидов, т.е. дополнительная очистка. При этом pH среды смеси должна быть в диапазоне 9,7-9,9. [Осадительные методы очистки ЖРО: Методические указания / ЛТИ им. Ленсовета. - Л., 1989. - с.6-7].

Г. В смесь «В» из емкости-дозатора с отмеренной навеской вводят каталитическую добавку в виде порошков «белой сажи», шунгита или пироксилина, затем навеску бентонитовой глины, которая составляет 0,5-1% от массы МЦ, и осуществляют перемешивание в течение 3-5 мин. Каталитическая добавка в количествах 0,2-0,6 мас. % от массы сухих радиоактивных солей способствует совмещению компонентов ЖРО и МЦ с получением более прочных компаундов. Bentonитовая глина является сорбентом для стронция-90, активность которого в ЖРО соизмерима с активностью цезия-137, и дополнительным сорбентом для цезия. Затем в смеситель порциями всыпают порошок магнезитовый каустический (марка ПМК-87) при постоянном

перемешивании магнезиального теста. Когда ЖРО становится густым, в него добавляют воду или ЖРО, затем вновь порцию ПМК, воду или ЖРО и так поступают до полного опорожнения дозатора. Полученное цементное тесто нужной

консистенции заливают в штатные 200 л железные бочки или в железобетонные

невозвратные защитные контейнеры типа НЗК, предназначенные для хранения, транспортировки и захоронения РАО низкой и средней активности. Емкости выдерживают на воздухе до превращения компаунда в монолит.

Положительные свойства разработанного композиционного материала и способа его применения для переработки ЖРО омоноличиванием (созданием магнезиального компаунда) подтверждаются экспериментально.

Пример 1. Определение в соответствии с изобретением зависимости механической устойчивости отвержденных компаундов от соотношения отверждающих кубовые остатки ингредиентов - хлорида (сульфата) магния и порошка магнезитового каустического (ПМК-87).

В экспериментах в качестве ЖРО использовались реальные кубовые остатки от установки дистилляции ЖРО с содержанием 400-600 г/л, сульфат и хлорид магния марки «Ч» (ГОСТ 7759-73) и порошок магнезитовый каустический (ПМК-87), изготовленный по ГОСТ 1216-87. Этот порошок получен улавливанием пыли при обжиге природного магнезита. Он на 82-83% состоит из MgO, содержит до 2,5% CaO и 2,5% SiO₂ и имеет плотность 3,1-3,4 г/см³.

Зависимость прочности отвержденных ЖРО спецпрачечных от соотношения ПМК/MgCl₂ приведена в табл.1. Из таблицы видно, что при создании цементирующих компаундов соотношение ПМК/MgCl₂(MgSO₄) должно быть не менее чем 4:1.

Таблица 1			
Влияние соотношения ПМК/MgCl ₂ от 2:1 до 4:1 на механическую устойчивость компаундов в воде			
Состав цемента, г*		Соотношение ПМК-8 MgCl ₂ (MgSO ₄)	Вид образцов после выдержки в воде**
ПМК-87	MgCl ₂ (MgSO ₄)		
8,0	4,0	2:1	Развалился после 1 сут
8,6	3,4	2,5:1	Развалился после 3 сут
9,0	3,0	3:1	Много трещин
9,4	2,7	3,5:1	Меньше, чем в экспер. 3
9,6	2,4	4:1	Без трещин

*) - содержание ЖРО во всех компаундах было одинаково - 12 г (600 г/л), в качестве каталитической добавки использовали навески шунгита или белой сажи, массы которых составляли 0,2-0,3 мас.% от массы реагентов ЦК.

**) - время сушки образцов после изготовления в помещении при 18-20°C составляло 10 сут, а выдержки их в воде - 20 сут.

Пример 2. Подтверждение эффективности рекомендуемого изобретением сорбента для удержания цезия-137 в магнезиальных компаундах.

Для сравнения поведения цезия-137 в компаундах без включения в них селективных сорбентов и эффективности сорбентов, применяющихся для его удержания, были изготовлены компаунды из магнезиального цемента и портландцемента марки-400. В экспериментах использовали природные сорбенты: цеолит (Ц), вермикулит (В), бентонит (Б), природную смесь бентонита (40-45%) с цеолитом (33-35%), залегающую на территории Белгородской области, а также синтезируемый в предлагаемом компаунде ферроцианид никеля-калия. Количество сорбента в компаундах составляло 10% от массы цементов, при использовании ФЦНК других сорбентов в них не было.

Согласно ГОСТ 29114-91 выщелачивание в дистиллированной воде при температуре 25°C рекомендуют проводить в течение 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 дней, а далее

через 10-14 дней. Испытания прекращают, когда скорость выщелачивания становится практически постоянной (предел точности измерений $\pm 10\%$).

Для определения активности цезия-137 выщелаты передавали в колбачках на гамма-спектрометрические измерения, которые проводили на анализаторе с полупроводниковым германий-литиевым детектором.

В каждом контактном растворе определяли активность цезия и рассчитывали процент активности, перешедшей из образцов в растворы, и скорость его выщелачивания в $(\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ по формуле:

$$R_{\text{равновесная}} = a \cdot m / A_0 \cdot s \cdot v = K \cdot a / A_0 \cdot v, \text{ г}/\text{см}^2 \cdot \text{сут}$$

где a - радиоактивность в аликвоте цезия-137, выщелоченного за интервал времени;

A_0 - удельная радиоактивность нуклида в исходном образце, составляла $(3-6) \cdot 10^5$ Бк/образец за счет введения в компаунд «крепкого» раствора цезия-137;

s - открытая «геометрическая» поверхность образца, см^2 ;

v - продолжительность n -го периода выщелачивания, сутки;

m - масса образца;

$$K = m/s.$$

При проведении лабораторных экспериментов коэффициент $K = m/s$ был равен приблизительно $1/2$. Из анализа формулы скорости выщелачивания следует, что для получения ее с численным значением не более $1 \cdot 10^{-3}$ надо, чтобы соотношение a/A_0 не превышало $1/20$. То есть за время испытаний (100 сут) из образцов должно выщелачиваться не более 20% от первоначальной активности: $R_{\text{равновесная}} = 1 \cdot 10^{-3} = 1/2 \cdot 20/100 \cdot 1/100$.

Результаты выщелачивания цезия-137 из компаундов различного состава, содержащих и не содержащих селективные сорбенты на цезий, приведены в табл.2, из анализа которых можно сделать следующие выводы:

- матрицы обоих цементов не являются барьером для цезия-137 (см. результаты по образцам 1.1 и 3.1), и теряют 85-98% активности;

- матрицы цементов, содержащие CaCl_2 и шунгит (см. п.1.2, 3.2 и 3.3), обладают тем же недостатком: за 40 дней из образцов выходит 85-82% активности;

- при использовании портландцемента наиболее эффективно цезий сорбирует Б-Ц-глина, второй по эффективности является бентонитовая глина;

- при использовании МЦ наиболее эффективно цезий сорбирует синтезированный в матрице ферроцианид никеля-калия (ФЦНК), второй по эффективности является Б-Ц-глина, далее - бентонитовая глина; скорости выщелачивания составляли $2 \cdot 10^{-5}$, $4,5 \cdot 10^{-4}$ и $7,5 \cdot 10^{-4}$ $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сут}$ соответственно.

При изготовлении цементных образцов с синтезом в них ферроцианида никеля осаждали не менее 95-97% цезия. Однако затем с первыми 6-7 выщелатами происходило вымывание цезия-137 на 80 и более процентов из-за растворения большей части образовавшегося соединения $\text{Cs}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$, так как оно стойко только до величины рН не более 10.

Особенностью магнизиальных цементов является то, что при длительном контакте с водой (50-100 сут) величины рН в них составляют 6,5-6,8. В МЦ величина рН обуславливается количеством щелочи в ЖРО и, как правило, не превышает значений 10-10,5.

Компонентный состав цементного компаунда	Удаленная из образца активность, %	Усредненная скорость выщелачивания, г/см ² -сут
1.1. ЖРО+цемент	98	5·10 ⁻³
1.2. ЖРО+CaCl ₂ +цемент	85	4·10 ⁻³
5 1.3. ЖРО+CaCl ₂ +цемент+ФЦНК	82	4·10 ⁻³
1.4. ЖРО+цемент+CaCl ₂ +Ц	23	1,1·10 ⁻³
1.5. ЖРО+цемент+CaCl ₂ +Б	5,4	2,7·10 ^{-4*}
1.6. ЖРО+цемент+CaCl ₂ +Б-Ц	1,2	6·10 ⁻⁵
3.1. ЖРО+МЦ	85	4·10 ⁻³
10 3.2. ЖРО+CaCl ₂ +МЦ	83	4·10 ⁻³
3.3. ЖРО+CaCl ₂ +шунгит+МЦ	82	4·10 ⁻³
3.3. ЖРО+Ц+CaCl ₂ +шунгит+МЦ	40	2·10 ⁻³
3.4. ЖРО+В+CaCl ₂ +шунгит+МЦ	49	3·10 ⁻³
3.4. ЖРО+Б+CaCl ₂ +шунгит+МЦ	15	7,5·10 ⁻⁴
15 3.5. ЖРО+CaCl ₂ +шунгит+МЦ+Б	24	1,2·10 ⁻³
3.6. ЖРО+Б-Ц+CaCl ₂ +шунгит+МЦ	9	4,5·10 ⁻⁴
3.7. ЖРО+ФЦНК+CaCl ₂ +шунгит+МЦ	0,4	2·10 ⁻⁵

20 При проведении процесса цементирования после введения в смеситель установки ЖРО необходимо замерять pH и при необходимости, как это и предписано предложенным способом, снижать его до значений 9,7-9,9 концентрированными растворами соляной кислоты.

25 Следует обратить внимание на результаты экспериментов п.3.4 и 3.5. Они в полтора раза различаются количеством активности, вышедшей из компаундов, несмотря на одинаковый компонентный состав из-за того, что в п.3.5 бентонит был введен вготавливаемую смесь последним компонентом, а в п.3.4 он предварительно вводился в ЖРО. Условия сорбции цезия-137 во втором эксперименте были значительно лучше. Поэтому для получения требуемых параметров качества МЦ 30 следует строго соблюдать последовательность ввода компонентов и временные характеристики процесса.

В литературе указаны оптимальные условия соосаждения цезия-137 с осадком ФЦНК, а также влияние органических комплексообразующих и ПАВ на этот процесс 35 только для нескольких растворов. Для высокосолевых ЖРО спецпрачечных они отсутствуют. Поэтому за основу были взяты методические указания ЛТИ им.Ленсовета, согласно которым для эффективного соосаждения цезия-137 концентрация ФЦНК в ЖРО должна составлять 0,002-0,005 моль/л. К_{оч} по цезию может достигать 10³. Но если ЖРО содержат, например, оксалат-ионы в 40 количествах 10-100 мг/л, то К_{очистки} уменьшается, как минимум, на порядок (в 10 раз). В такой сложной смеси, какой является ЖРО, только экспериментально можно определить оптимальные концентрации ферроцианида калия и нитрата никеля, которые надо создать, чтобы на 95-97% соосадить микроколичества цезия с осадком 45 ФРНК. В вышеописанных экспериментах с получением ФЦНК ее концентрация составляла 0,002 моль/л.

Пример 3. Обеспечение максимальной степени наполнения МЦ сухими радиоактивными солями ЖРО спецпрачечных.

50 В экспериментах в качестве ЖРО использовались реальные кубовые остатки (КО) от установки дистилляции ЖРО. Количества ингредиентов магниальных компаундов, используемых в эксперименте, полученная степень наполнения и поведение образцов приведены в табл.3.

Состав и свойства МК с высоким содержанием сухих солей				
ПМК-87, г	MgCl ₂	ЖРО, *г	Степень наполнения компаунда солями, %	Поведение МК вводе
7	3	10	30	разрушился
		11	35	стойк
		13	37	стойк

*) - для точного вычисления степени наполнения компаундов сухими солями одновременно отбирали 2 параллельные пробы ЖРО, одну высушивали до постоянной массы, а вторую использовали для цементирования; масса сухого остатка в пробе 3 была равна 5,6 г при массе ЦК после сушки 15 г. Шунгит брали в количестве 0,2% от массы реагентов МК; для синтеза ФЦНК брали 0,5 мл 14% раствора ферроцианида калия и 0,75 мл 13% раствора хлорида никеля (мольное соотношение указанных реактивов составляло 1:1,5). Масса бентонитовой глины - 1% от массы реагентов ПМК+MgCl₂.

После изготовления компаундов их сначала выдерживали 30 сут (для созревания) в сухой среде, затем проверяли на устойчивость в водной среде в течение 50 сут, а далее сушили до постоянной массы и затем с помощью лабораторного гидравлического прессы определили механическую прочность образцов серий 2 и 3, которая была на уровне 5,5-5,0 МПа соответственно. Степень наполнения компаундов сухими солями для эксперимента 3 достигала 37% при минимально допустимой прочности образца на сжатие.

Из этого эксперимента пересчитаем реальные концентрации всех ингредиентов, входящих в состав магниезиального компаунда, из расчета омоноличивания 1 кг реальных КО, содержащих в среднем от 440 до 460 г сухих радиоактивных солей.

В КО надо ввести дополнительно около 90 г MgCl₂ и 90 г CaCl₂ (10-20% от массы сухих солей). С учетом кристаллизационной воды значения указанных масс надо умножить примерно на 2. Следовательно, вводимая масса воды с реагентами составит около 180 г.

В создаваемый компаунд для связывания всей воды необходимо будет добавить 440-450 г ПМК-87, содержащего до 83% MgO. В пересчете на 100% вещество масса окиси магния составит около 367 г. Следовательно, массу компонентов МЦ будем считать, равной 367+90=457 г. Рекомендуемые добавки в компаунд порошкообразного шунгита должны составлять 0,3-0,5 мас.% от массы компонентов МЦ (1,4-2,3 г), а бентонитовой глины - 0,5-1% (2,3-4,6 г) на 1 кг КО. Масса синтезированного селективного сорбента ФЦНК в МЦ должна составлять около 2,7 г на 440 г сухих радиоактивных солей (0,006 мас.%). Если будут цементироваться КО с солесодержанием не 600, а, например, 150-200 г/л, то для эффективной сорбции цезия-137 будет достаточно создать концентрацию ФЦНК, равную 0,002 мас.% от массы радиоактивных сухих солей.

Таким образом, достигается надежное омоноличивание ЖРО, содержащих до 30% органических веществ, со степенью включения сухих радиоактивных солей 35-37%. Предлагаемый в изобретении композиционный материал, основными компонентами которого являются широко распространенные минералы и реагенты, выпускаемые отечественной промышленностью, позволяет отверждать ЖРО сложного химического состава, которые в настоящее время не подлежат цементированию. Способ применения заявляемого композиционного материала для иммобилизации ЖРО не требует высоких энергетических затрат и осуществляется при любых положительных температурах на оборудовании, применяющемся при обычном цементировании.

Формула изобретения

1. Композиционный материал для иммобилизации жидких радиоактивных отходов, включающий отвердитель, порошок магниезитовый каустический и каталитическую

углеродосодержащую добавку, отличающийся тем, что в качестве отвердителя используют твердые соли, и дополнительно вводят растворы ферроцианида калия и нитрата никеля, а также хлорид кальция при следующем соотношении, мас. %:

5	порошок магнезитовый каустический	27-28
	твердые соли	5-6
	хлорид кальция (CaCl ₂)	0,1-6
	каталитическая углеродосодержащая добавка	0,1-0,2
	раствор ферроцианида калия	0,05-0,1
10	раствор нитрата никеля	0,05-0,1
	жидкие радиоактивные отходы	остальное

2. Композиционный материал по п.1, отличающийся тем, что в качестве твердых солей используют 6-водный хлорид магния (MgCl₂·6H₂O).

15 3. Композиционный материал по п.1, отличающийся тем, что в качестве твердых солей используют 7-водный сульфат магния (MgSO₄·7H₂O).

4. Композиционный материал по любому из пп.2 и 3, отличающийся тем, что в качестве каталитической добавки используют белую сажу.

20 5. Композиционный материал по любому из пп.2 и 3, отличающийся тем, что в качестве каталитической добавки используют шунгит.

6. Композиционный материал по любому из пп.2 и 3, отличающийся тем, что в качестве каталитической добавки используют пирокарбон.

25 7. Способ применения композиционного материала для иммобилизации жидких радиоактивных отходов, состоящий в их концентрировании и отверждении с помощью композиционного материала, включающего отвердитель, порошок магнезитовый каустический и каталитическую углеродосодержащую добавку, с выдерживанием смеси до формирования прочного твердого монолитного блока, фиксирующего в своей структуре компоненты радиоактивных отходов, отличающийся
30 тем, что в качестве отвердителя используют твердые соли, а в композиционный материал дополнительно вводят растворы ферроцианида калия и нитрата никеля, а также хлорид кальция,

при следующем соотношении, мас. %:

35	порошок магнезитовый каустический	27-28
	твердые соли	5-6
	хлорид кальция (CaCl ₂)	0,1-6
	каталитическая углеродосодержащая добавка	0,1-0,2
	раствор ферроцианида калия и	
40	нитрата никеля (ФЦНК)	0,05-0,1
	жидкие радиоактивные отходы	остальное,

45 причем отверждение проводят введением в жидкие радиоактивные отходы ингредиентов композиционного материала в следующей последовательности: 1 - твердые соли, 2 - раствор ферроцианида калия, 3 - раствор нитрата никеля, 4 - хлорид кальция, 5 - каталитическая углеродосодержащая добавка и 6 - порошок магнезитовый каустический при непрерывном перемешивании смеси.

50 8. Способ по п.7, отличающийся тем, что в качестве твердых солей используют 6-водный хлорид магния (MgCl₂·H₂O).

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что в качестве твердых солей используют 7-водный сульфат магния (MgSO₄·H₂O).

10. Способ по любому из пп.8 и 9, отличающийся тем, что в качестве

каталитической добавки используют белую сажу.

11. Способ по любому из пп.8 и 9, отличающийся тем, что в качестве каталитической добавки используют шунгит.

5 12. Способ по любому из пп.8 и 9, отличающийся тем, что в качестве каталитической добавки используют пирокарбон.

10

15

20

25

30

35

40

45

50