

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236663**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427500**

(22) Data zgłoszenia: **23.10.2018**

(51) Int.Cl.
C04B 18/08 (2006.01)
C04B 18/14 (2006.01)
C04B 28/36 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)

(54) **Sposób zabezpieczania odpadów promieniotwórczych zwłaszcza zawierających izotopy cezu, strontu, kobaltu i ich analogów, aktywnowców oraz lantanowców**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.05.2020 BUP 10/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.02.2021 WUP 03/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
CENTRUM WDROŻENIOWO INNOWACYJNE
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

PIOTR SZAJERSKI, Pabianice, PL
AGNIESZKA BOGOBOWICZ, Kotuszów, PL
ANDRZEJ GAŚSIOROWSKI, Kalisz, PL
ZBIGNIEW TYNEŃSKI, Łódź, PL
TERESA ADAMSKA, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 236663 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób zabezpieczania odpadów promieniotwórczych zwłaszcza zawierających izotopy cezu, strontu, kobaltu i ich analogów, aktywności oraz lantanowców.

Zastosowanie technologii jądrowych i radiacyjnych stwarza zagrożenia wynikające z potencjalnego narażenia człowieka i środowiska na bezpośrednie działanie promieniowania jonizującego. Jak wynika z danych literaturowych materiały stosowane do unieruchamiania substancji niebezpiecznych, a w szczególności odpadów promieniotwórczych, winny umożliwiać efektywną ich stabilizację w całym przewidywanym okresie życia finalnej formy odpadowej (IAEA, 2011, czasopismo Waste Management, 1998). Sam materiał musi być odporny na działanie czynników środowiskowych i agresywnych, wykazywać wysoką odporność na działanie promieniowania jonizującego, oraz charakteryzować się niskimi współczynnikami uwalniania immobilizowanych w nim substancji niebezpiecznych (Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies, 2011). Obecnie, do zabezpieczania odpadów promieniotwórczych stosuje się przede wszystkim szkła borokrzemianowe lub fosforanowe w odniesieniu do odpadów wysokoaktywnych oraz betony, żywice syntetyczne, bituminy i asfalty w odniesieniu do grupy materiałów sklasyfikowanych jako odpady średnio- i niskoaktywne. Rozważana była też koncepcja zastosowania siarkobetonów w technologiach jądrowych i radiacyjnych. Kompozyty siarkowo-mineralne, w których jako wypełniacze stosowane były między innymi popioły powstające w procesie spalania odpadów, boranowe osady powyparne, azbest czy węglan wapnia, badane pod kątem zabezpieczania typowych odpadów promieniotwórczych powstających w sektorze energetyki jądrowej (jonów Cs^+ , Eu^{3+} , Co^{3+} , Sr^{2+} , I^- oraz HTO), wykazywały zarówno bardzo niskie współczynniki dyfuzji jonów (10^{-20} – 10^{-14} m^2s^{-1}), jak i zadowalające współczynniki wymywania w zakresie 10^{-7} – 10^{-3} $g\cdot cm^{-2}d^{-1}$ (Report No. EUR-12303, 1989). Materiały te wykazywały także dobre parametry mechaniczne, niską porowatość i wodochłonność. Jednocześnie Report of investigations 9157, 1988 wskazuje na możliwości zastosowania siarkobetonów zamiennie z tradycyjnymi betonami, a w warunkach korozyjnych i agresywnych na szersze możliwości aplikacyjne w porównaniu z kompozytami opartymi na cemencie portlandzkim.

Kluczowym parametrem decydującym o możliwości zastosowania materiałów w technologiach jądrowych i radiacyjnych jest ich odporność na degradację radiacyjną, przez co należy rozumieć możliwość pogorszenia parametrów materiału w wyniku indukowanego promieniowaniem procesów zachodzących w materiale. W przypadku modyfikowanych radiacyjnie siarkobetonów, w których jako wypełniacze stosowano niektóre popioły powstałe po spalaniu odpadów oraz boranowe osady powyparne, obserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie nawet o 50% dla próbek naświetlanych promieniowaniem gamma w zakresie dawek do 20 MGy (Report No. EUR-12303, 1989). Dostępne w literaturze informacje jednoznacznie wskazują na wyższość kompozytów siarkobetonowych w warunkach silnej ekspozycji na promieniowanie jonizujące, głównie w odniesieniu do przenikliwego promieniowania gamma i promieniowania beta w porównaniu z dotychczas stosowanymi materiałami. Matryce siarkobetonowe praktycznie pozbawione są wody, co skutkuje ich mniejszą wrażliwością na procesy degradacji radiacyjnej. Ponadto nie obserwuje się pęcznienia wywołanego produkcją gazów w procesach radiolizy: H_2 (w przypadku kompozytów cementowych) oraz CO , CO_2 i lotnych alkanów (w przypadku bitumin, asfaltów i żywic syntetycznych), a niska porowatość i przepuszczalność wody siarkobetonów gwarantuje utrzymanie bezwodnych warunków wewnątrz takich matryc w długim okresie czasu. Informacje dostępne w literaturze i dotyczące indukowanych radiacyjnie procesów w matrycach siarkobetonowych jednoznacznie wskazują na potencjalne możliwości zastosowania tego typu materiałów w technologiach jądrowych i radiacyjnych, zamiast tradycyjnych kompozytów cementowych opartych o cement portlandzki.

Z czasopism: Journal of Hazardous Materials 192 (2011), s. 234–235, Natural Sciences 5 (2013), s. 646–652, Journal of Environmental Management 128 (2013), s. 625–630 jest znany sposób wytwarzania siarkobetonu, polegający na wstępnym wygrzewaniu składników mineralnych, jak kruszywo drobne, kruszywo grube i fosfogips lub szlamy odpadowe, o podwyższonej zawartości izotopu radu ^{226}Ra , stanowiących wypełniacze, w temperaturze 130–135°C w czasie 4 godzin, mieszanii wygrzanych wstępnie wypełniaczy z siarką niemodyfikowaną w mieszalniku w czasie 10 minut w temperaturze 135–140°C do uzyskania homogenicznej lepkiej masy, dodaniu do zarobu w trakcie mieszania siarki modyfikowanej i mieszanii zarobu jeszcze przez 4–5 minut w temperaturze 140–145°C aż do całkowitego wymieszania wszystkich frakcji. Próbkę stopionego kompozytu odlewa się następnie do form ze stali nierdzewnej ogrzanych do temperatury 120°C.

Z opisu zgłoszenia patentowego P.422745 są znane mieszaniny na siarkobeton zawierające siarkę zanieczyszczoną bitumami, substancją odpadową z przemysłu chemicznego, korzystnie fosfogips, substancją odpadową z przemysłu energetycznego, jak pyły i popioły lotne krzemianowe, żuźle. Siarkobeton te otrzymuje się w drodze zmieszania w temperaturze 130–140°C polimerów siarkowych z wypełniaczami mineralnymi lub/i innymi, w tym z odpadami z energetyki, przemysłu petrochemicznego.

W opisie zgłoszenia patentowego P.422069 ujawniono sposób otrzymywania stabilnej siarki polimerycznej, zawierającej 90–94% wagowych siarki technicznej o czystości 99,9%, 0–5% wagowych węglowodoru nienasyconego w postaci dicyklopentadienu, 0–5% wagowych terpentyny zawierającej minimum 50% alfa- i beta-pinenu lub 0–5% wagowych furfuralu o czystości 99% lub mieszaninę terpentyny i furfuralu o dowolnym udziale w ilości 1–10% wagowych składu mieszanki komonomeru organicznego, przy czym siarka techniczna o czystości 99,9% może być zastąpiona siarką odpadową z przemysłu petrochemicznego, zanieczyszczoną bitumami w ilości około 2,5%.

W opisie patentowym PL 190343 ujawniono zastosowanie siarki polimerycznej oraz niebezpiecznych substancji odpadowych, zawierających między innymi rtęć i metale ciężkie, jako napełniaczy do produkcji siarkobetonów, przy czym siarka w tym zastosowaniu pełni rolę czynnika zabezpieczającego przed przenikaniem substancji szkodliwych do atmosfery, wód powierzchniowych i gleby.

Sposób zabezpieczania odpadów promieniotwórczych, zwłaszcza zawierających izotopy cezu, strontu, kobaltu i ich analogów, aktywności oraz lantanowców, z wykorzystaniem procesu wytwarzania siarkobetonu ze spoiwa siarkowo-polimerowego oraz napełniaczy w postaci kruszywa drobnego oraz popiołu lotnego lub żuźla, **według wynalazku** polega na tym, że sporządza się roztwór wodny odpadu zawierającego izotop promieniotwórczy, który nanosi się na popiół lotny lub żuźel odpadowy ze spalania węgla brunatnego stosując do 20 MBq izotopu/kg popiołu lub żuźla, suszy popiół lub żuźel z naniesionym izotopem, następnie wysuszony popiół lub żuźel z naniesionym izotopem miesza się z przygotowanym spoiwem siarkowo-polimerowym oraz z kruszywem drobnym o uziarnieniu <2 mm, w temperaturze 125–135°C aż do stopienia spoiwa siarkowo-polimerowego, utrzymuje stopioną mieszaninę w temperaturze 125–135°C jeszcze w czasie do 10 minut, po czym wylewa do ogrzanych form i po 24 godzinach rozformowuje powstały siarkobeton. Stosuje się 25–30% wagowych popiołu lub żuźla z naniesionym izotopem, do 45% wagowych kruszywa drobnego oraz 25–30% wagowych spoiwa siarkowo-polimerowego.

W sposobie według wynalazku otrzymuje się siarkobeton charakteryzujące się bardzo dobrymi parametrami w odniesieniu do immobilizowanych w nich odpadów promieniotwórczych. Wyniki badań szybkości wymywania izotopów promieniotwórczych z tych siarkobetonów wskazują jednoznacznie, że niezależnie od użytego spoiwa polimerowego oraz napełniacza, wytworzone siarkobeton spełniają wymogi dotyczące możliwości wykorzystania ich do zabezpieczania odpadów promieniotwórczych.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

P r z y k ł a d 1

Otrzymano spoiwo polimerowe z siarką (SP4) zawierające 90% wagowych siarki, 5% wagowych dicyklopentadienu i 5% wagowych furfuralu. W tym celu do stopionej siarki (temperatura około 120°C) wprowadzono dicyklopentadien i furfural i utrzymywano tę mieszaninę w temperaturze 130–140°C w czasie 6 godzin.

Jednocześnie przygotowano próbki popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego, na które nanoszono roztwory wodne ciekłych odpadów zawierających izotopy promieniotwórcze ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co i ^{241}Am , stosując 20 MBq izotopu/kg popiołu, po czym próbki popiołu z naniesionymi izotopami wysuszono.

Przygotowano także kruszywo drobne w postaci piasku kwarcowego o uziarnieniu <2 mm.

Następnie z przygotowanego spoiwa polimerowego, popiołu z naniesionymi izotopami i piasku kwarcowego, stosując 25–30% wagowych spoiwa polimerowego z siarką, 45% wagowych piasku kwarcowego i 25–30% wagowych popiołu z naniesionym izotopem promieniotwórczym sporządzono siarkobeton w drodze mieszania składników w temperaturze 125–135°C aż do stopienia jej składników, utrzymywania stopionej mieszaniny w temperaturze 125–135°C jeszcze w czasie do 10 minut i wylania do form teflonowych.

Badania szybkości uwalniania izotopów z otrzymanych siarkobetonów prowadzono w warunkach statycznych dla próbek siarkobetonu o średnicy 15 mm, wysokości od 2 do 5 mm, masie od 1,2 do 3,0 g i powierzchni całkowitej w zakresie od 5 do 10 cm². Próbki przeznaczone do badań zalewano wodą w taki sposób, aby stosunek pola powierzchni próbek (S) do objętości czynnika ługującego (V), S/V wynosił 0,1. Próbki pozostawiono tak w temperaturze pokojowej zmieniając roztwór ługujący

w określonych odstępach czasu (po $n = 1, 3, 7, 14, 28, 56$ i 90 dniach). Zawartość izotopów w odciekach badano metodą spektrometrii promieniowania gamma (dla emiterów promieniowania gamma: ^{137}Cs , ^{60}Co i ^{241}Am) i spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej (dla beta promieniotwórczego izotopu ^{90}Sr). Kryterium decydującym o potencjalnych możliwościach zastosowania sposobu według wynalazku do unieruchamiania odpadów promieniotwórczych był efektywny współczynnik wymywania składnika promieniotwórczego z próbek siarkobetonu po 28 dniach. Wielkość tę dla badanych próbek, dla każdego okresu ługowania, oznaczano na podstawie względnej ilości wymytego składnika promieniotwórczego z badanej próbki siarkobetonu z zależności

$$F_{NLI} = \frac{a_i m}{A_0 S \Delta t}$$

w której oznaczają: F_{NLI} – znormalizowaną szybkość wymywania znacznika w $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, a_i – aktywność promieniotwórczą składnika promieniotwórczego wymytego w czasie $t_n - t_{n-1}$ w Bq, A_0 – początkową aktywność składnika promieniotwórczego w próbce w Bq, m – masę badanej próbki w gramach, $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ – cząstkowy czas ługowania w sekundach.

Sporządzone siarkobetonu charakteryzowały się bardzo dobrymi parametrami w odniesieniu do immobilizowanych w nich odpadów promieniotwórczych. Wyniki badań szybkości wymywania składników izotopowych wskazywały jednoznacznie, że we wszystkich badanych przypadkach, niezależnie od użytego spoiwa polimerowego oraz napelnacza, wytworzone siarkobetonu spełniały wymogi dotyczące możliwości wykorzystania ich do zabezpieczania odpadów promieniotwórczych.

W poniższej tabelicy 1 podano składy wytworzonych siarkobetonu oraz znormalizowaną szybkość wymywania z nich izotopów po 28 dniach ługowania. W tabelicy tej oznaczają: FA_SP4 – symbol próbki siarkobetonu użytej do badań, SP4 – ilość spoiwa polimerowego z siarką w próbce, FA – ilość popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego z naniesionym izotopem, w próbce, KD – ilość piasku kwarcowego w próbce, F_{NLI} – znormalizowaną szybkość wymywania izotopów z próbki po 28 dniach ługowania (szybkość wymywania izotopów po 28 dniach kontaktu próbek z wodą, określona między 28 i 56 dniem badania).

T a b l i c a 1

Próbka	Udział składnika w próbce (% w/w):			$F_{NLI}, \text{g/cm}^2 \cdot \text{d}$
	SP4	FA	KD	
FA_SP4_ ^{137}Cs	0,25	0,30	0,45	$2,20 \cdot 10^{-5} \pm 1,33 \cdot 10^{-9}$
FA_SP4_ ^{90}Sr	0,30	0,25	0,45	$2,26 \cdot 10^{-4} \pm 1,59 \cdot 10^{-7}$
FA_SP4_ ^{60}Co	0,25	0,30	0,45	$3,33 \cdot 10^{-6} \pm 1,32 \cdot 10^{-6}$
FA_SP4_ ^{241}Am	0,30	0,25	0,45	$5,15 \cdot 10^{-6} \pm 4,07 \cdot 10^{-7}$

P r z y k ł a d 2

Przygotowano spoiwo polimerowe z siarką (SP3) zawierające 90% wagowych siarki, 5% wagowych dicyklopentadienu i 5% wagowych dekeny, postępując jak w przykładzie 1.

Jednocześnie przygotowano próbki żużla ze spalania węgla brunatnego, na które nanoszono roztwory wodne ciekłych odpadów zawierających izotopy promieniotwórcze ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co i ^{241}Am , stosując 20 MBq izotopu/kg żużla, po czym próbki żużla z naniesionymi izotopami wysuszono.

Przygotowano także kruszywo drobne w postaci piasku kwarcowego o uziarnieniu < 2 mm.

Następnie z przygotowanego spoiwa polimerowego, żużla z naniesionymi izotopami i piasku kwarcowego, stosując 25–30% wagowych spoiwa polimerowego z siarką, 45% wagowych piasku kwarcowego i 25–30% wagowych żużla z naniesionym izotopem promieniotwórczym, sporządzono siarkobetonu postępując jak w przykładzie 1.

Badania szybkości uwalniania izotopów z otrzymanych siarkobetonu prowadzono w warunkach statycznych postępując jak w przykładzie 1.

W poniższej tabelicy 2 podano składy wytworzonych siarkobetonu oraz znormalizowaną szybkość wymywania z nich izotopów po 28 dniach ługowania. W tabelicy tej oznaczają: FA_SP5 – symbol próbki siarkobetonu użytej do badań, SP5 – ilość spoiwa polimerowego z siarką w próbce, SL – ilość żużla ze spalania węgla brunatnego z naniesionym izotopem, w próbce, KD – ilość piasku kwarcowego w próbce, F_{NLI} – znormalizowaną szybkość wymywania izotopów z próbki po 28 dniach ługowania

(szybkość wymywania izotopów po 28 dniach kontaktu próbek z wodą określona między 28 i 56 dniem badania).

T a b l i c a 2

Próbka	Udział składnika w próbce (% w/w):			$F_{NLI}, g/cm^2d$
	SP5	SL	KD	
SL_SP3_ ¹³⁷ Cs	0,25	0,30	0,45	$3,60 \cdot 10^{-5} \pm 3,38 \cdot 10^{-9}$
SL_SP3_ ⁹⁰ Sr	0,30	0,25	0,45	$7,07 \cdot 10^{-4} \pm 8,60 \cdot 10^{-7}$
SL_SP3_ ⁶⁰ Co	0,25	0,30	0,45	$7,65 \cdot 10^{-6} \pm 1,99 \cdot 10^{-6}$
SL_SP3_ ²⁴¹ Am	0,30	0,25	0,45	$5,69 \cdot 10^{-6} \pm 6,34 \cdot 10^{-7}$

Uzyskane szybkości wymywania izotopów z siarkobetonów otrzymanych w przykładach, po 28 dniach kontaktu materiału z wodą, mieściły się w granicach: od: $1,74 \cdot 10^{-5}$ do $3,86 \cdot 10^{-5} g \cdot cm^{-2}d^{-1}$ dla izotopu ¹³⁷Cs, $2,26 \cdot 10^{-4}$ do $7,07 \cdot 10^{-4} g \cdot cm^{-2}d^{-1}$ dla izotopu ⁹⁰Sr, $1,28 \cdot 10^{-6}$ do $1,04 \cdot 10^{-5} g \cdot cm^{-2}d^{-1}$ dla izotopu ²⁴¹Am oraz $2,53 \cdot 10^{-6}$ do $7,65 \cdot 10^{-6} g \cdot cm^{-2}d^{-1}$ dla izotopu ⁶⁰Co.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób zabezpieczania odpadów promieniotwórczych, zwłaszcza zawierających izotopy cezu, strontu, kobaltu i ich analogów, aktywności oraz lantanowców, z wykorzystaniem procesu wytwarzania siarkobetonu ze spoiwa siarkowo-polimerowego oraz napelnaczy w postaci kruszywa drobnego oraz popiołu lotnego lub żużła, **znamienny tym**, że sporządza się roztwór wodny odpadu zawierającego izotop promieniotwórczy, który nanosi się na popiół lotny lub żużel odpadowy ze spalania węgla brunatnego stosując do 20 MBq izotopu/kg popiołu lub żużła, suszy popiół lub żużel z naniesionym izotopem, następnie wysuszony popiół lub żużel z naniesionym izotopem miesza się z przygotowanym spoiwem siarkowo-polimerowym oraz z kruszywem drobnym o uziarnieniu <2 mm, w temperaturze 125–135°C aż do stopienia spoiwa siarkowo-polimerowego, utrzymuje stopioną mieszaninę w temperaturze 125–135°C jeszcze w czasie do 10 minut, po czym wylewa do ogrzanych form i po 24 godzinach rozformowuje powstały siarkobeton, przy czym stosuje się 25–30% wagowych popiołu lub żużła z naniesionym izotopem, do 45% wagowych kruszywa drobnego oraz 25–30% wagowych spoiwa siarkowo-polimerowego.