



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01000**

(22) Data de depozit: **21.10.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.05.2012 BOPI nr. 5/2012

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **REGIA AUTONOMĂ PENTRU ACTIVITĂȚI NUCLEARE - SUCURSALA CERCETĂRI NUCLEARE PITEȘTI, STR.CÂMPULUI NR.1, PITEȘTI-MIOVENI, AG, RO**

(72) Inventatori:
• **PISCUREANU AURELIA ALEXANDRINA, STR.DR.LEONIDA VĂRNALII NR.15, AP.1, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **VĂRĂȘTEANU DANA SIMONA, ALEEA BARAJUL UZULUI NR.4, BL.Y15, SC.A, ET.4, AP.18, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CHICAN IRINA ELENA, STR.GODENI NR.50, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPESCU ION, PIAȚA VASILE MILEA NR.2, BL. MOBIL LUX, SC.B, AP.34, PITEȘTI, AG, RO;**
• **DENEANU NICOLETA, STR. LUCIAN BLAGA NR.1 BIS, PITEȘTI, AG, RO;**
• **DULAMA MIRELA, STR. IANCU DE HUNEDOARA NR.4, BL.B21, SC.D, AP.12, PITEȘTI, AG, RO;**
• **DUMITRU ELENA, STR. PIEȚEI, BL. F4, SC.A, AP.8, MIOVENI, AG, RO**

(54) EMULSII PENTRU CONDIȚIONAREA ULEIURILOR ȘI SOLVENȚILOR UZAȚI, CONTAMINAȚI RADIOACTIV

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un emulgator utilizat pentru condiționarea uleiurilor și solvenților contaminați radioactiv. Emulgatorul conform invenției este constituit din 0,3...5,4% alcooli $C_{12}...C_{14}$ etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, 0,3...5,4% alcooli $C_{12}...C_{14}$ etoxilați cu

9...11 moli de etilen-oxid, 48,8...57% ulei sau solvent uzat și 32,3...50,6% apă, prezentând o stabilitate de minimum 45 min.

Revendicări: 3



Emulsii pentru condiționarea uleiurilor si solvenților uzați contaminați radioactiv

DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 2010 01000</u> Data depozit <u>2.1.10.2010</u>
--

Invenția se referă la un sistem de emulgatori utilizat în procesul de condiționare în matrice liantă a uleiurilor și a solvenților radioactivi uzați, în vederea transportului și depozitării finale în condiții de siguranță pentru populație și mediu.

Deșeurile radioactive lichide organice sunt generate în ciclul combustibilului nuclear, în centre de cercetări nucleare, în centre medicale prin utilizarea unor anumiți radioizotopi sau în laboratoarele de radiochimie la măsurarea tritiului sau ^{14}C prin metoda cu scintilatori lichizi. Centralele Nucleare – Electrice de tip CANDU generează în timpul funcționării normale o varietate de deșeuri organice lichide de activitate slabă și medie, dar care conțin radioizotopi în cantități care pot prezenta un potențial factor de risc asupra mediului și populației, dacă nu sunt gospodărite corespunzător. Majoritatea acestor deșeuri sunt slab radioactive β/γ și, în general, conțin radioizotopi emițători β (Tritiu și ^{14}C). Deșeurile radioactive lichide organice tipice includ *lubrifianți și fluide hidraulice* de la operarea reactorilor nucleari, *solvenți și diluanți* din ciclul de retratare a combustibilului nuclear, *scintilatori lichizi* de la laboratoarele de analize radiochimice, *amestecuri de solvenți organici de la decontaminarea echipamentelor*. Deșeurile cu ulei produse într-o centrală nucleară de tip CANDU conțin: ulei lubrefiant provenit de la pompele de transport, fluide hidraulice de la mașina de încărcat-descărcat combustibil nuclear, ulei de la turbine. Principala sursă de contaminare o constituie contactul cu lichidul de răcire primară din reactor (deșeul conține o cantitate de apă grea) rezultând un ulei tritiat, cu activitate intermediară (H-3 mai mult de 1.8 TBq/l). O categorie de deșeuri radioactive organice, în cantitate mai mică, $0,5 \text{ m}^3/\text{an}$, o constituie solvenți organici folosiți în operațiile de degresare și decontaminare a suprafețelor și echipamentelor. Aceștia sunt amestecuri de solvenți, cum ar fi acetonă, toluen, cloroform, etilenglicol, white-spirit, în proporții aleatoare, urme de uleiuri și vaseline.

Una din cele mai utilizate matrici de condiționare a deșeurilor lichide organice radioactive este cimentul. Condiționarea deșeurilor radioactive prin acest procedeu de

imobilizare implică acele operațiuni care transformă deșeurile radioactive într-o formă potrivită pentru manipulare, transport, depozitare intermediară și depozitare definitivă. Scopul condiționării este obținerea unei combinații deșeu/matrice a căror formă să prezinte stabilitate atât din punct de vedere fizic cât și chimic, stabilitate determinată prin măsurarea variațiilor proprietăților fizico-chimice ale deșeurilor condiționate în condițiile impuse la transport și depozitare, reglementate în fiecare țară în parte.

Brevetul US 5269975 revendică realizarea unor sisteme disperse cu surfactanți cationici, stabilizatori de tip alcooli inferiori $C_1 - C_4$, etilenglicol și silice, utilizate în condiționarea prin solidificare în ciment a deșeurilor organice de tip kerosen, benzen, clorbenzen, pesticide, ierbicide, cu conținut de metale grele sau radioactive.

Brevetul US 4416810 recomandă condiționarea deșeurilor cu structură aromatică, cum sunt de exemplu soluțiile în toluen ale scintilatorilor lichizi, prin emulsionarea fazei nepolare în apă cu ajutorul emulgatorilor de tip octilfenol etoxilat urmată de realizarea unei matrice emulsie – ciment. Conform invenției, la 100 g ciment, se utilizează circa 32 mL apă, 20-30 mL deșeu lichid aromatic cu conținut de scintilatori lichizi și circa 4 mililitri emulgator, de exemplu Triton X-100 (octilfenol etoxilat cu 9,5 moli de etilen-oxid) cu balanța hidrofil-lipofil 13,4. Rezistența la compresiune a matricei solide este de minim 2000 psi (13,79 N/mm²).

Față de brevetele prezentate, pentru condiționarea uleiurilor și solvenților uzați contaminați radioactivi este necesară utilizarea unor emulgatori cu capacitate ridicată de emulsionare.

O pereche de emulgatori NOFOX9 și NOFOX4 (nonilfenol etoxilat cu 4, respectiv 9 moli etilen-oxid) au fost utilizați la prepararea emulsiei de ulei radioactiv în apă (N. Deneanu, M. Dulamă, E. Baboescu, I. Teoreanu, Condiționarea în ciment portland a deșeurilor radioactive uleioase, Rev. Chim. Vol.55, nr. 12, 2004, p. 966-970).

Prin Hotărârea nr. 932/10 iunie 2004 pentru modificarea și completarea HG, nr. 347/2003 privind restricționarea introducerii pe piață și a utilizării anumitor substanțe și preparate chimice periculoase, se interzice introducerea pe piață și utilizarea ca substanțe și constituenți ai preparatelor chimice, în concentrații mai mari sau egale cu 0,1 procente de masă a nonilfenolului $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$ și a nonilfenolului etoxilat $(C_2H_4O)_n C_{15}H_{24}O$.

Sistemul de emulgatori utilizat în procesul de condiționare în matrice liantă a uleiurilor și a solventilor radioactivi uzați, selecționat conform invenției, elimină dezavantajele compozițiilor cunoscute prin aceea că se utilizează un cuplu de surfactanți neionici cu capacitate ridicată de emulsionare, acceptați de reglementările UE, constituit din 40...60% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid și 60...40% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 9...11 moli de etilen-oxid.

Emulsia pentru condiționarea uleiurilor uzate, contaminate radioactiv, conform invenției, este constituită din 5...5,4% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, 5,4...5% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 9...11 moli de etilen-oxid, 50...57% ulei uzat și 32,2...40% apă, cu o stabilitate de minim 5 ore.

Emulsia pentru condiționarea solventilor uzați contaminați radioactiv, conform invenției, este constituită din 0,3...0,6% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, 0,6...0,3% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 9...11 moli de etilen-oxid, 48,8...49,4 % solvent uzat și 49,4...50,6% apă și prezintă o stabilitate în timp de minim 45 minute.

Valoarea de utilizare a sistemului de emulgatori selecționați este dată de gradul în care emulgatorii aleși răspund, în urma utilizării lor, obiectivelor procesului de condiționare a deșeurilor radioactive organice, pe baza comparării rezultatelor înregistrate pentru forma deșeu (rezistența la compresiune, viteza de lixiviare a radionuclizilor conținuți) cu cele prevăzute în documentațiile în vigoare, la nivel național - standardul de firma SF-ICN 012/1994, actualizare 3/2002.

Determinările *rezistenței la compresiune* s-au realizat conform SR EN 196-1:2006, Metode de încercare ale cimenturilor - Partea 1: *Determinarea rezistențelor mecanice*, pe epruvete de formă prismatică cu dimensiunile de 40x40x160 mm. Amestecul de condiționare este preparat prin amestecare mecanică, compactat într-un tipar utilizând un aparat de șoc. Epruvetele decofrate după 24 ore sunt păstrate în atmosferă protejată 28 zile până la încercare.

Capacitatea de lixiviare este un parametru care se referă la rata de eliberare a speciilor radioactive din forma de deșeu-matrice, ca rezultat al interacției cu apă. Formele de deșeu radioactiv condiționat trebuie să prezinte o rezistență mare la lixiviare, deci o viteză mică de eliberare a radionuclizilor în mediu. *Încercarea de lixiviare pe termen lung a formelor de deșeuri radioactive solidificate*, conform ISO-6961:1998,

permite măsurarea rezistenței la lixiviere a radionuclizilor din formele de deșeu radioactiv solidificate 28 zile. Metoda de testare cere ca epruvetele să fie cilindrice (cu raportul diametru/ înălțime apropiat de unitate), iar valoarea raportului între volumul de lixiviant și suprafața expusă a epruvetei să fie cuprinsă între (0,1...0,2) m. Ca lixiviant s-a utilizat apă demineralizată; testarea s-a efectuat la 20°C. Lixiviantul s-a schimbat complet după următorul program: după 1, 3 și 7 zile, o dată pe săptămână în a treia, a patra și a cincea săptămână, o dată pe lună în următoarele trei luni. Probele care prezintă conductivitate mare, ca și un pH diferit de neutru, trebuie distilate pentru a nu induce erori la determinarea tritiului prin metoda cu scintilatori lichizi.

Emulsiile obținute cu sistemul de emulgatori selecționați, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- bună stabilitate în timp;
- nu sunt toxice și nu au acțiune negativă asupra sănătății umane și a mediului înconjurător, prin folosirea agenților de suprafață neionici cu grad înalt de biodegradabilitate și acceptați de reglementările UE.

Criteriile care au stat la baza evaluării eficienței emulgatorilor pentru deșeu organic radioactiv de tip ulei și solvent sunt stabilitatea emulsiei și performanțele formelor de deșeu condiționat, și anume:

- emulsia deșeu să fie stabilă minim 5 ore de la preparare pentru uleiul uzat contaminat radioactiv și 45 minute pentru solventul radioactiv uzat, suficient pentru utilizarea acestora pentru condiționare în matricea liantă;
- aspect vizual: blocul beton – deșeu radioactiv organic lichid să prezinte structură compactă, fără lichid liber, fisuri sau crăpături superficiale;
- rezistența la compresiune a blocului beton radioactiv – minim $5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$;
- viteza de lixiviere pentru tritiu: maxim 10^{-3} cm/zi ;

Emulsia ulei/apă s-a realizat prin amestecarea emulgatorului în apă, apoi s-a adăugat un volum de ulei cunoscut, urmată de dispersarea cu ajutorul unui agitator.

Uleiul radioactiv uzat utilizat în experimente conține tritiu cu o concentrație de activitate de $1,45 \times 10^8 \text{ Bq/l}$.

Solventul uzat contaminat radioactiv utilizat în experimente conține tritiu cu o concentrație de activitate de $2,55 \times 10^5 \text{ Bq/l}$.

Au fost realizate experimental mai multe emulsii pentru uleiul și solventul uzat contaminat radioactiv, utilizând pentru emulsionarea deșeurilor radioactive emulgatori de tip alcooli C_{12-14} etoxilați, și anume:

- Alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid cu balanța hidrofil-lipofil (HLB) de 8,2;

- Alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 9 moli de etilen-oxid cu HLB de 12,8;

- Alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 11 moli de etilen-oxid cu HLB de 14,3.

Timpul de agitare - emulsionare, stabilit experimental este de 10 minute.

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un vas cu agitator se introduc sub agitare 5 g alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, 5 g alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 9 moli de etilen-oxid și 40 g apă. Emulsia se obține prin adăugarea treptată a 50 g ulei radioactiv uzat în amestecul de emulgatori și apă. Emulsia se menține sub agitare la 1800 rotații/ minut, timp de 10 minute.

Timpul la care apare primul strat de lichid monofazic la suprafața emulsiei este considerat o caracteristică corelată cu stabilitatea emulsiei, mai exact cu viteza de separare a fazei organice, datorită coalescenței picăturilor. Fenomenul de separare (aparitia stratului monofazic) a fost urmărit vizual, în timp. Emulsia este stabilă timp de 5 ore.

Densitatea emulsiei este de $0,70 \text{ g/cm}^3$.

Emulsia obținută se utilizează în proporție de 26,8% în matricea de condiționare emulsie- amestec liant (ciment aluminos-ciment portland compozit).

Rezultatele obținute pentru formele de deșeu condiționat sunt cuprinse în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristici matrice de condiționare ulei radioactiv uzat	Valoare
Rezistența la compresiune, N/mm^2	11,3
Viteza de lixiviere (după 60 de zile), cm/zi	10^{-5}

Exemplul 2. Într-un vas cu agitator se introduc sub agitare 0,3 g alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, împreună cu 0,3 g alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 11 moli de

etilen-oxid și 50 g apă. Emulsia se obține prin adăugarea treptată a 49,4 g solvent radioactiv uzat în amestecul de emulgatori și apă. Emulsia se menține sub agitare la 1800 rotații/ minut, timp de 10 minute.

Timpul la care apare primul strat de lichid monofazic la suprafața emulsiei este considerat o caracteristică corelată cu stabilitatea emulsiei, mai exact cu viteza de separare a fazei organice, datorită coalescenței picăturilor. Fenomenul de separare (aparitia stratului monofazic) a fost urmărit vizual, în timp. Emulsia este stabilă timp de 45 minute.

Densitatea emulsiei este de $0,70 \text{ g/cm}^3$.

Emulsia obținută se utilizează în proporție de 28,5 % în matricea de condiționare emulsie– amestec liant (ciment aluminos-ciment portland compozit)- nisip Aghireș.

Rezultatele obținute pentru formele de deșeu condiționat sunt cuprinse în tabelul

2.

Tabelul 2

Caracteristici matrice de condiționare solvent radioactiv uzat	Valoare
Rezistența la compresiune, N/mm^2	13,3
Viteza de lixiviere (după 60 de zile), cm/zi	10^{-5}

REVENDICĂRI

1. Emulgator pentru emulsionarea uleiurilor și a solvenților uzați, contaminați radioactiv, caracterizat prin aceea că este constituit din 40...60% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid și 60...40% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 9...11 moli de etilen-oxid.

2. Emulsie utilizată în procesul de condiționare a uleiurilor uzate, contaminate radioactiv, în vederea transportului și depozitării în condiții de siguranță pentru populație și mediu, caracterizată prin aceea că este constituită din 5...5,4% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, 5,4...5% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 9...11 moli de etilen-oxid, 50...57% ulei uzat și 32,2...40% apă, cu o stabilitate de minim 5 ore.

3. Emulsie utilizată în procesul condiționare a solvenților uzați contaminați radioactiv, în vederea transportului și depozitării în condiții de siguranță pentru populație și mediu, caracterizată prin aceea că este constituită din 0,3...0,6% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 3 moli de etilen-oxid, 0,6...0,3% alcooli $C_{12}-C_{14}$ etoxilați cu 9...11 moli de etilen-oxid, 48,8...49,4 % solvent uzat și 49,4...50,6 % apă și prezintă o stabilitate în timp de minim 45 minute.