

07.87.03

REPO - 24



GERENCIA DE PROTECCION RADIOLOGICA Y SEGURIDAD

REPO-24

CNEA-NT 20/87

C.N.E.A. Biblioteca	
NÚMERO DE PUBLICACIONES	
Nº	AÑO
1	1987

EVALUACION DE MATRICES VITREAS
PARA INCLUSION DE RESIDUOS
RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD

Varani, J.L.; Petraitis E.J. ;
Pasquali, R.C.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
BUENOS AIRES - ARGENTINA

1987



REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE PROTECCION RADIOLOGICA Y SEGURIDAD

REPO-24

CNEA-NT 20/87

C.N.E.A. Biblioteca	
SERIE DE PUBLICACIONES	
NO	AÑO
1	1987

EVALUACION DE MATRICES VITREAS
PARA INCLUSION DE RESIDUOS
RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD

Varani, J.L.; Petraitis E.J. ;
Pasquali, R.C.

Este trabajo fue presentado en el "I Congreso Argentino de Radioprotección", realizado en Buenos Aires, Argentina, del 5 al 7 de diciembre de 1983.

BUENOS AIRES
1987

INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

E52.00

BOROSILICATE GLASS
HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTES
MATRIX MATERIALS
SOLIDIFICATION
UNDERGROUND DISPOSAL
VITRIFICATION

EVALUCION DE MATRICES VITREAS PARA INCLUSION DE RESIDUOS RADIATIVOS DE ALTA ACTIVIDAD

J.L. Varani; E.J. Petraitis; R.C. Pasquali

1. INTRODUCCION

El P.N.A. incluye un ciclo de combustible con reciclado de plutonio para obtener mayor rendimiento de sus reactores.

Esto hace qe se generen residuos líquidos de alta actividad que se deben eliminar en forma segura.

Para tal fin se han encarado distintos tipos de trabajos tendientes a lograr un sistema de confinamiento que evite los efectos no estocásticos de las radiaciones, limite la probabilidad de efectos estocásticos y a la vez, reduzca el detrimento colectivo tanto como sea razonable.

Dicho sistema de confinamiento está compuesto por varias barreras contra la dispersión de los residuos, la primera de las cuales de residuos de alta actividad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARACION DE VIDRIO CONTENIENDO RESIDUOS SIMULADOS

En primer término se prepararon los vidrios primarios o madre para ser empleados como base de formulación del vidrio conteniendo residuos simulados. Se utilizaron tres composiciones prototipo las que son mostradas en la siguiente tabla.

TABLA 1

COMPOSICION DE LOS VIDRIOS MADRE (en peso)

TIPO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
A	42,2	20,0	14,4	0,7	14,5	0,1	1,2
B	39,4	22,0	14,9	8,7	8,6	0,1	0,2
C	49,7	12,4	2,2	3,6	25,7	4,7	0,3

Estas matrices vítreas, luego de ser molidas y tamizadas por malla 120, fueron adicionadas de 10 en peso de óxidos de residuos simulados. La composición de los mismos se aprecia en la siguiente tabla.

TABLA 2

COMPOSICION DE LOS OXIDOS DE RESIDUOS SIMULADOS (en peso)

RuO ₂	6.89	La ₂ O ₃	22.68	SrO	2.45	Cu ₂ O ₃	0.71
BaO	4.42	MnO ₂	2.00	TeO ₂	1.82	NiO	0.71
CeO ₂	7,95	MoO ₃	13,39	ZrO ₂	13.18	P ₂ O ₅	6.46
CsO ₂	6.39	Rb ₂ O	0.99	FeO ₃	1.68	UO ₂	8.28

Para que la composición química de esta mezcla de óxidos, sobre todo en lo referente a los distintos estados de oxidación, correspondiera todo lo posible a la del proceso real de vitrificación, se simuló en primer término la solución de residuos y se siguieron los distintos pasos hasta la obtención de los óxidos. Para ello se preparó una solución nítrica 6 M de los distintos elementos y se eliminó el anión NO₃ con formaldehído, operación llamada denitración y necesaria para reducir la corrosión de las instalaciones y la formación de RuO₄ volátil. Posteriormente se desecó la suspensión y se calcinó a 700°C.

Esta mezcla de óxidos fue molida y mezclada con los distintos vidrios madre pulverizados, fundiéndolos posteriormente dentro de crisoles cerámicos en horno mufla a 1.100°C durante 8 horas.

2.2. ENSAYO DE RESISTENCIA A LA LIXIVIACION

El método empleado es una adaptación a la norma DIN 12.111. Esquemáticamente consiste en tratar 2,00 g del vidrio en cuestión molido y tamizado entre mallas de 0,297 y 0,595 mm con 50 cm³ de agua destilada a 98°C durante 1 hora. La modificación del método original es el reemplazo de la titulación manual con indicador de viraje por titulación potenciométrica automática, lo que permitió una sensibilidad y una precisión del orden de 10 veces superior.

Los resultados no fueron expresados como clases hidrolíticas, sino como mil equivalentes de base por metro cuadrado de vidrio (para lo cual hubo que determinar el área específica) y por hora, según puede verse en la tabla 3.

TABLA 3
(meq/m².h)

TIPO	VIDRIOS MADRE	VIDRIOS DE RESIDUO
A	0,42	0,37
B	0.19	0.16
C	6,20	7.30

Por otra parte, se realizaron análisis cuantitativos de los componentes de los vidrios madre en las soluciones de lixiviación, para evaluar las solubilidades relativas de los diferentes elementos.

TABLA 4
ANALISIS QUIMICO DE LOS LIXIVIADOS (ug/cm³)

TIPO	Na	Ca	Al	Si	B
A	7	0.1	1.2	14	8.9
B	2	2.2	2.1	13	4.1
C	79	0.2	0.6	107	19.5

Mediante microscopía electrónica de barrido se observó las superficies de los vidrios antes y después de lixiviarlos durante 20 horas a 100°C. En los vidrios sin lixiviar aparecieron burbujas y fases cristalinas. en los lixivios se detectaron picaduras y resquebrajamiento debido a la deshidratación de la película superficial lixiviada e hidratada.

2.3. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Mediante esta técnica fueron identificados los picos endo y exotérmicos que se presentan en los vidrios durante un calentamiento gradual. Estos picos corresponden a las temperaturas T_g y T_k, que son las temperaturas de transición (endotérmico) y la de máximo crecimiento de cristales (exotérmico) respectivamente. Cada muestra pesaba 30 mg y se alcanzó una temperatura máxima de 900°C a una velocidad de 10°C/min. Los resultados obtenidos son mostrados en la siguiente tabla.

TABLA 5

TIPO	T _g (°C)	T _k (°C)
A	560	710
B	590	750
C	530	850

2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizaron ensayos de difracción de rayos X sobre las muestras con y sin óxidos de residuos. Se emplearon las técnicas fotográfica y difractométrica para evaluar el grado de cristalización de las muestras.

Con el objeto de que los vidrios a analizar presentaran un mínimo de cristalización y a la vez pocas tensiones permanentes debidas al enfriamiento, se realizó un programa térmico en el que las temperaturas descendieron en forma rápida desde la fusión hasta 500°C, evitando todo lo posible la permanencia a las temperaturas de máximo crecimiento de cristales (T_k), y posteriormente, en forma lenta hasta la temperatura ambiente, para evitar las tensiones permanentes. Este recocido es semejante a las condiciones de enfriamiento a que estaría sometido el vidrio con residuos radioactivos luego de ser colocado en un contenedor.

Una parte de los vidrios de residuos fue sometida a desvitrificación por calentamiento a 700°C durante 7 días.

Los vidrios enfriados de acuerdo al tratamiento térmico para evitar tensiones y cristalización, dan imágenes y diagramas de difracción que indican una estructura amorfa. En cambio, los vidrios tratados a 700°C durante 7 días mostraron una marcada cristalinidad, la que puede ser medida por el pico correspondiente a un espaciado de 0,202 nm, cuya altura aumenta con el contenido de sodio en el vidrio.

2.5. EVALUACION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los estudios de lixiviación sirvieron para verificar que existe una relación directa entre este parámetro y el contenido alcalino del vidrio.

Las muestras que mostraron las menores tasas de lixiviación son las del tipo B, cuyo contenido de Na_2O fueron también los menores.

2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizaron ensayos de difracción de rayos X sobre las muestras con y sin óxidos de residuos. Se emplearon las técnicas fotográfica y difractométrica para evaluar el grado de cristalización de las muestras.

Con el objeto de que los vidrios a analizar presentaran un mínimo de cristalización y a la vez pocas tensiones permanentes debidas al enfriamiento, se realizó un programa térmico en el que las temperaturas descendieron en forma rápida desde la fusión hasta 500°C, evitando todo lo posible la permanencia a las temperaturas de máximo crecimiento de cristales (T_k), y posteriormente, en forma lenta hasta la temperatura ambiente, para evitar las tensiones permanentes. Este recocido es semejante a las condiciones de enfriamiento a que estaría sometido el vidrio con residuos radioactivos luego de ser colocado en un contenedor.

Una parte de los vidrios de residuos fue sometida a desvitrificación por calentamiento a 700°C durante 7 días.

Los vidrios enfriados de acuerdo al tratamiento térmico para evitar tensiones y cristalización, dan imágenes y diagramas de difracción que indican una estructura amorfa. En cambio, los vidrios tratados a 700°C durante 7 días mostraron una marcada cristalinidad, la que puede ser medida por el pico correspondiente a un espaciado de 0,202 nm, cuya altura aumenta con el contenido de sodio en el vidrio.

2.5. EVALUACION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los estudios de lixiviación sirvieron para verificar que existe una relación directa entre este parámetro y el contenido alcalino del vidrio.

Las muestras que mostraron las menores tasas de lixiviación son las del tipo B, cuyo contenido de Na_2O fueron también los menores.

Existe también una relación directa entre las concentraciones de los componentes de los vidrios madre y las que aparecen en los lixiviados con excepción del boro, para el cual la relación es inversa.

Como se observó en la tabla 3, la adición de los residuos simulados a los vidrios madre no modificó sustancialmente su resistencia a la lixiviación.

Se verificó una relación inversa y casi lineal entre la temperatura de transición T_g y el contenido de sodio.

La viscosidad de los vidrios fundidos fue evaluada visulmente, y para una cierta temperatura, disminuye el contenido de sodio.

Los ensayos de difracción de rayos X mostraron que las muestras jcon menor tendencia a la cristalización son las de menor contenido de álcali y a la vez las menos lixiviables.

El análisis de los resultados permite detectar claras ventajas de la composición B respecto de las A y C. Por lo tanto, los estudios futuros estarán orientados a la evaluación de composiciones similares a la B.

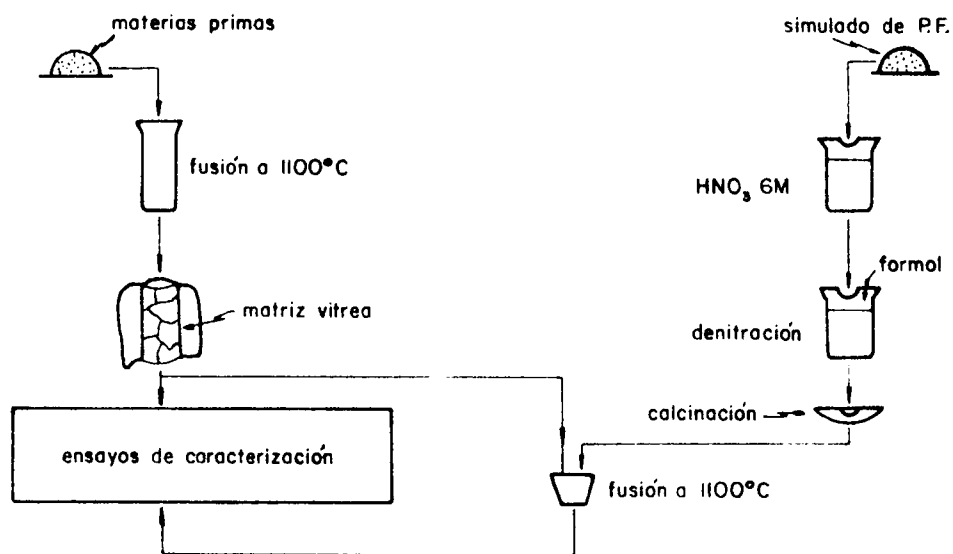


FIGURA N° 1: OBTENCION DE LOS VIDRIOS DE RESIDUOS.

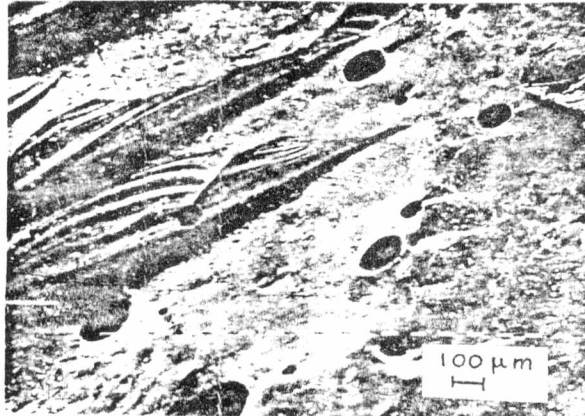


Fig. 2.- Vidrio sin lixiviar = burbujas en la superficie.

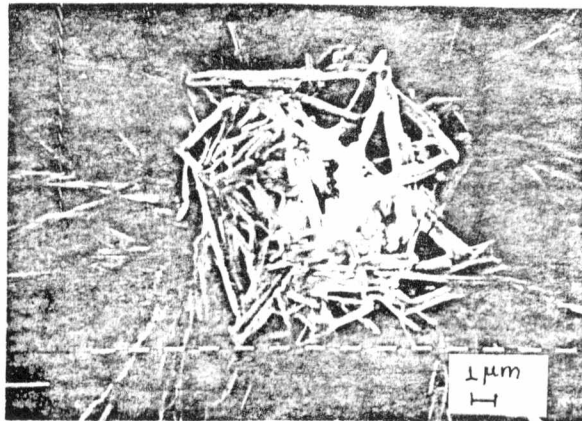


Fig. 3.- Vidrios sin lixiviar = fase cristalina.

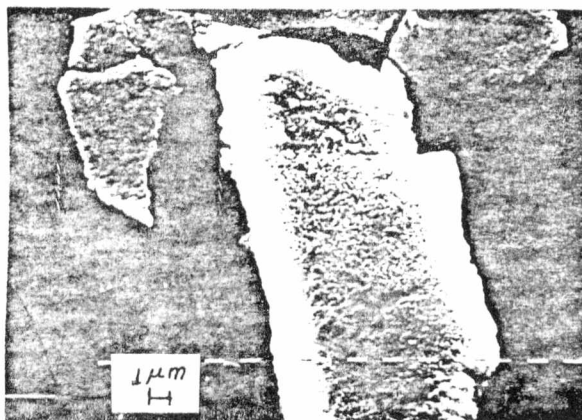


Fig. 4.- Vidrio lixiviado 20 h a 100°C = picado y resquebrajamiento de la película hidratada.

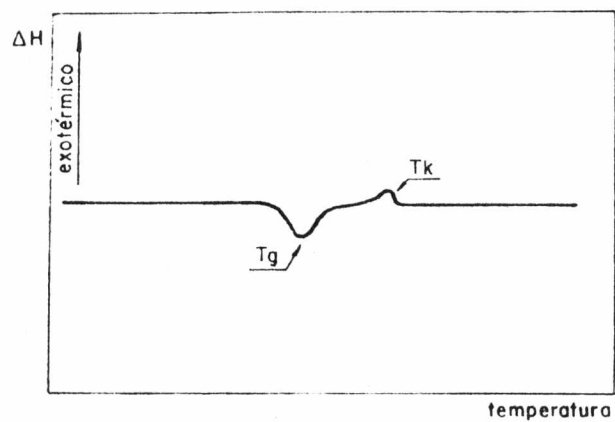


FIGURA N° 5: DIAGRAMA DE ATD DE UN VIDRIO.

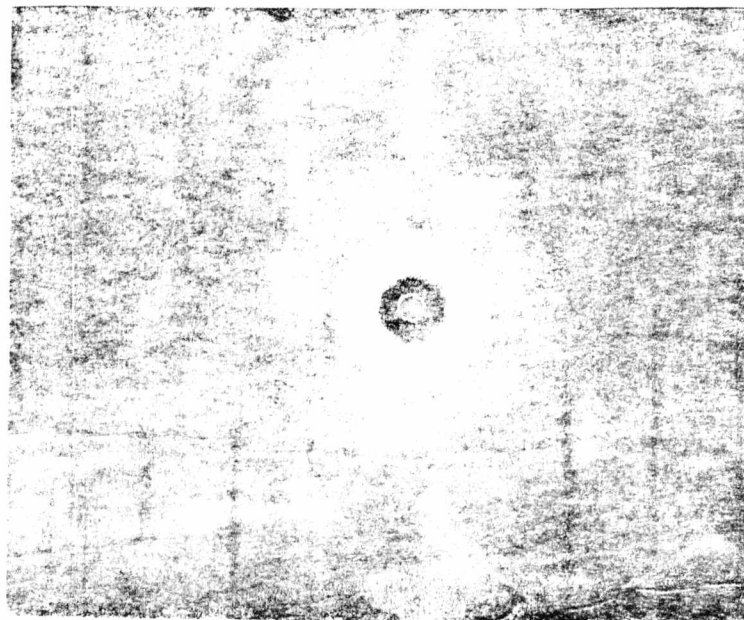


FIGURA N°6: FOTOGRAFIA DE DIFRACCION DE RAYOS X DE UNA MATRIZ VITREA AMORFA.

VIDRIO CON 10% DE SIMULADO DE P.F.

Recocido = 7 días a 700°C

$\lambda = 0,1542 \text{ nm}$

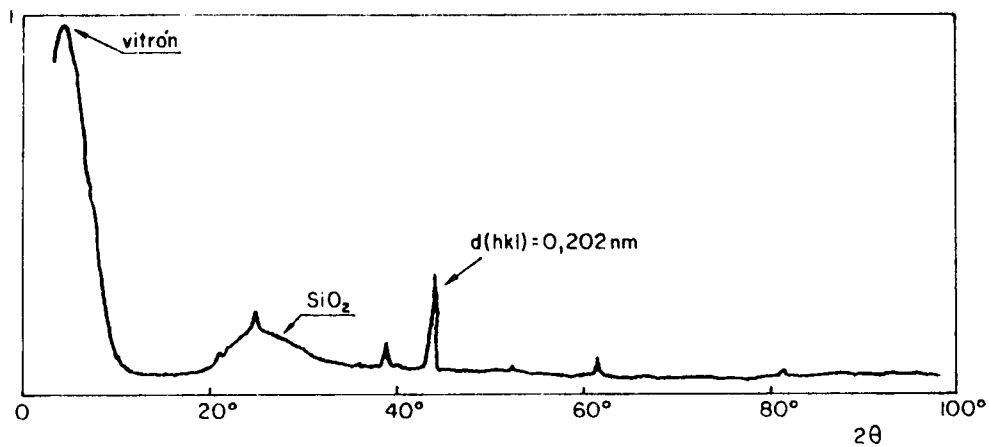


FIGURA N° 7: DIAGRAMA DE DIFRACCION DE RAYOS X DE UN VIDRIO CON 10 % DE SIMULADO DE PRODUCTOS DE FISION, RECOCIDO A 700°C DURANTE 7 DIAS.

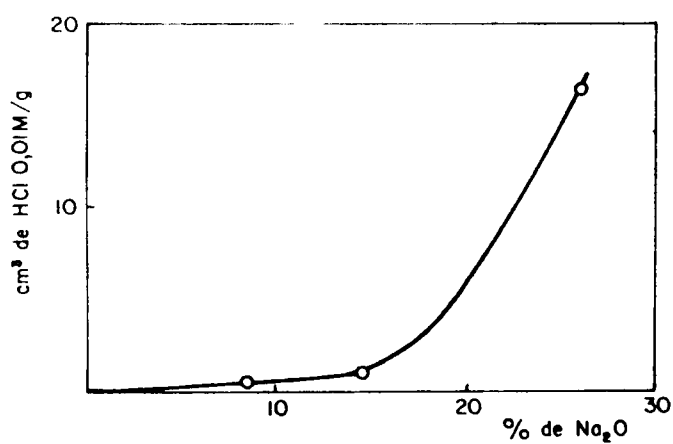


FIGURA N° 8: RELACION ENTRE LA ALCALINIDAD, EXPRESADA EN cm^3 DE HCl 0,01 M/g DE VIDRIO, Y EL % DE Na₂O.

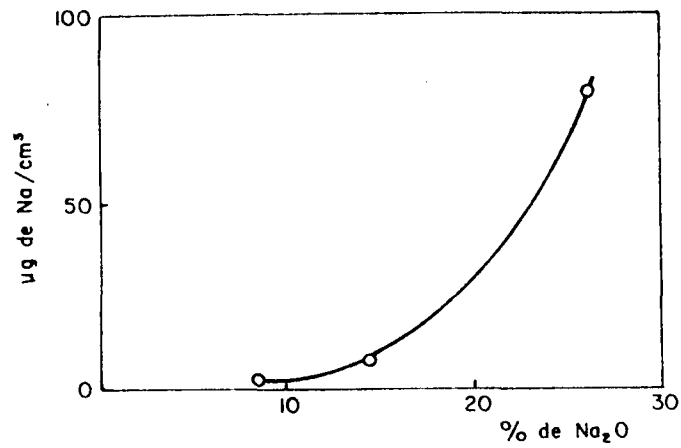


FIGURA N° 9: RELACION ENTRE LA CONCENTRACION DE SODIO EN EL LIXIVIADO Y EN EL VIDRIO

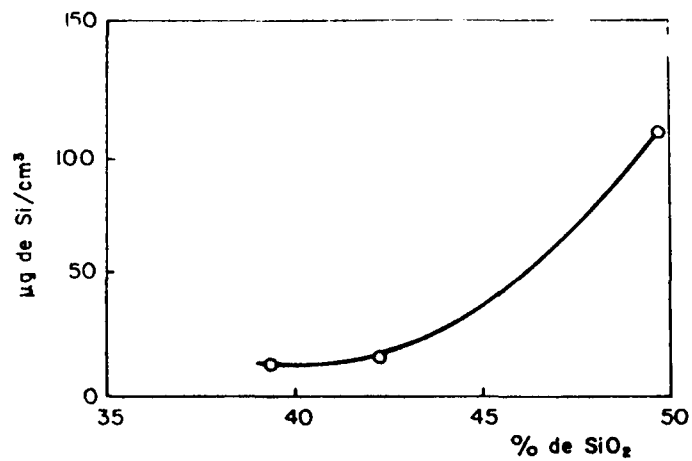


FIGURA N°10: RELACION ENTRE LA CONCENTRACION DE SILICIO EN EL LIXIVIADO Y EN EL VIDRIO.

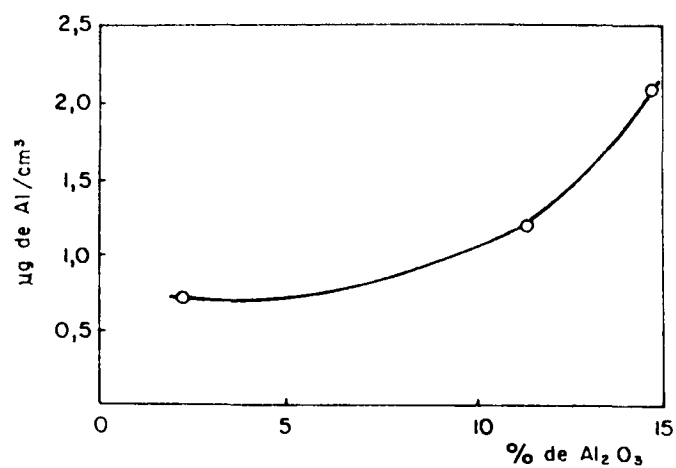


FIGURA N°11: RELACION ENTRE LA CONCENTRACION DE ALUMINIO EN EL LIXIVIADO Y EN EL VIDRIO.

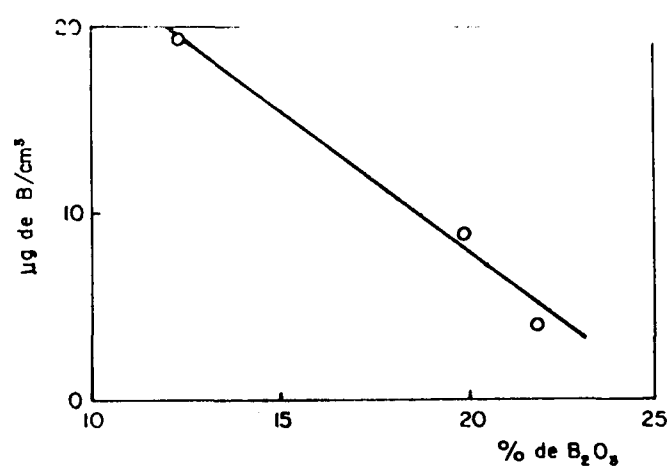


FIGURA N° 12: RELACION ENTRE LA CONCENTRACION DE BORO EN EL LIXIVIADO Y EN EN VIDRIO.

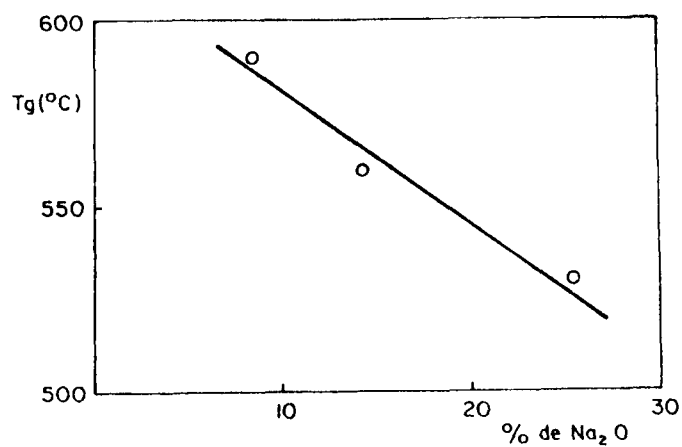


FIGURA N° 13: VARIACION DE T_g EN EL CONTENIDO DE SODIO.

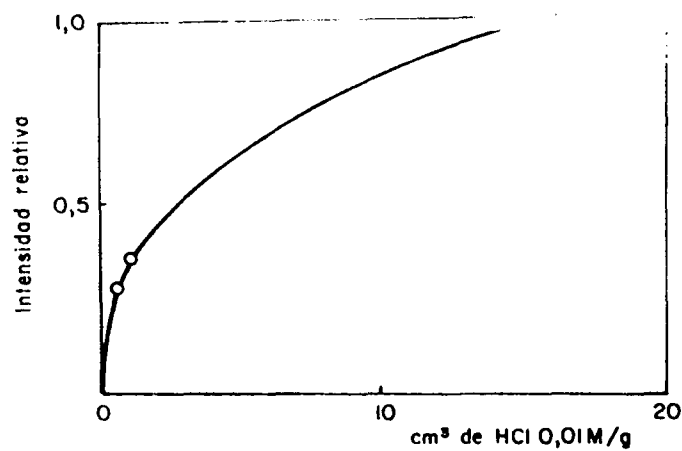


FIGURA N° 14: RELACION ENTRE LA ALTURA DEL PICO CORRESPONDIENTE A UN ESPACIADO DE 0,202 nm Y LA ALCALINIDAD, EXPRESADA EN cm^3 DE HCl 0,01 M. LAS ALTURAS ESTAN REFERIDAS A LA INTENSIDAD DEL PICO DE LA MUESTRA C.

- REPO-01 Beninson, D.; Migliori de Beninson, A.
"Radiological impact of radioactive waste management"
- REPO-02 Lucero Michaut, H.
"Aplicación de la geoestadística a la resolución de problemas estructurales en macizos rocosos homogéneos"
- REPO-03 Ventura, M.; Ferreri, J.C.
"Evolución temporal de un macizo granítico bajo cargas térmicas generadas por productos de fisión"
- REPO-04 Ventura, M.; Ferreri, J.C.
"Evolución temporal de un macizo granítico bajo cargas térmicas generadas por productos de fisión (estudio paramétrico)"
- REPO-05 Beninson, D.
"Radioactive emissions and radiation exposures resulting from nuclear power production"
- REPO-06 Beninson, D.; Lindell, B.
"Application of ICRP recommendations to radioactive waste isolation"
- REPO-07 Migliori de Beninson, A.; Cancio, D.
"Impacto radiológico de la gestión de residuos radiactivos del Programa Nuclear Argentino"
- REPO-08 Migliori de Beninson, A.; Palacios, E.
"Política en materia de gestión de desechos y su aplicación en Argentina"
- REPO-09 Palacios, E.; et al.
"Bases conceptuales para la construcción de un repositorio en la Argentina".
- REPO-10 Palacios, E.; et al.
"Estudios para la selección del emplazamiento de un repositorio en Argentina"
- REPO-11 Matar, J.A.; Girardi, J.P.; Matar de Sarquís, M.
"Aplicación de técnicas geoestadísticas al estudio de una formación granítica destinada a la construcción de un repositorio"
- REPO-12 Ferreri, J.C.; VENTURA, M.
"Numerical aspects of the study of the regional thermal impact of a radioactive waste repository"
- REPO-13 Ferreri, J.C.; Caballero, C.H.
"Difusión de calor a partir de una fuente plana rectangular finita"
- REPO-14 Beninson, D.; González, A.J.
"Radiological protection criteria for radioactive waste repositories"
- REPO-15 Palacios, E.; Ferreri, J.C.
"Marco conceptual para el desarrollo de los modelos de predicción de los efectos locales de un repositorio de residuos radiactivos de alta actividad"

- REPO-16 Ferreri, J.C.; Ventura, M.
"Aspectos numéricos del modelado de los efectos locales de un repositorio de residuos radiactivos de alta actividad"
- REPO-17 Beninson, D.
"Criterios de radioprotección en el caso de eventos disruptivos probabilísticos"
- REPO-18 Ferreri, J.C.; Grandi, G.
"Models for the study of the local effects produced by a high-level radioactive waste repository"
- REPO-19 Beninson, D.J.; et al.
"The argentine radioactive waste repository: basic criteria, preliminary siting and design conceptual basis"
- REPO-20 De Micheli, S.M. de; et al.
"Uso del plomo en contenedores de residuos radiactivos de alta actividad: estudio de resistencia a la corrosión"
- REPO-21 Peruca, J.C.; et al.
"Investigaciones geológicas e hidrológicas con procesamiento geoestadístico en la preselección del emplazamiento de un repositorio subterráneo para los residuos radiactivos de alta actividad del Programa Nuclear Argentino"
- REPO-22 Varani, J.L.; et al.
"Analysis of different vitreous matrices of the borosilicatype"
- REPO-23 Varani, J.L.; Petraitis, E.J.; Vazquez, A.
"Vitrificación de residuos radiactivos líquidos de alta actividad"
- REPO-24 Varani, J.L.; Petraitis, E.J.; Pasquali, R.C.
"Evaluación de matrices vitreas para inclusión de residuos radiactivos"
- REPO-25 Russo, D.; Messi de Bernasconi, N.; Audero, M.
"Fijación de residuos de alta actividad en matriz vítrea sinterizada"
- REPO-26 Wetten, C.; Grassi, J.I.
"Hydrogeological features of a rocky massif to be used as a nuclear repository"
- REPO-27 Girardi, J.P.; Matar de Sarquís, M.
"Selection of a minimum fracturation area by means of geostatic for emplacement of subsurface civil works of a nuclear repository in crystalline rock"
- REPO-28 Matar, J.A.; et al.
"Geostatistical investigations of rock masses. The Sierra del Medio case (Argentina)"
- REPO-29 Perucca, J.C.; et al.
"Geological and geophysical investigations at Sierra del Medio Massif - Argentina"

- REPO-30 Russo, D.O.; Messi de Bernasconi, N.; Audero, M.A.
"Inmovilización de residuos de alta actividad en vidrios sinterizados: 1) Proceso de prensado en caliente"
- REPO-31 Bevilacqua, A.M.; et al.
"Inmovilización de residuos de alta actividad en vidrios sinterizados: II) Proceso de prensado a temperatura ambiente"
- REPO-32 Ventura, M.
"Predicción de la migración de radionucleídos en un medio rocoso. Parte I"
- REPO-33 Ventura, M.
"Predicción en la migración de radionucleídos en un medio rocoso. Parte II-Caso bidimensional"
- REPO-34 Palacios, E.
"Política argentina para la eliminación de residuos radiactivos"
- REPO-35 Pahisa, M.; et al.
"Primeros ensayos vinculados a la vitrificación de residuos líquidos de alta actividad".

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Gerencia Protección Radiológica y Seguridad

	Domicilio Postal Postal Address	Télex	Facsimil	Teléfono
Sede Central (Main Headquarters)	Av. Libertador 8250 1429 - Buenos Aires Argentina	21388 PREAT AR	701 - 2431 (int. 248) (ext. 248)	701 - 2431
Centro Atómico Ezeiza Ezeiza Atomic Center	Casilla de Correo 40 1802 - Aeropuerto Ezeiza Argentina	23462 CAE PRS AR	620 - 0480	620 - 0160