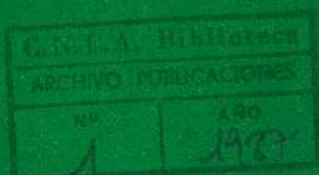


07.87.04

REPO - 25

GERENCIA DE PROTECCION RADIOLOGICA
Y SEGURIDAD



REPO-25

CNEA-NT 21/87

FIJACION DE RESIDUOS DE ALTA
ACTIVIDAD EN MATRIZ VITREA
SINTERIZADA

Russo, D.; Messi de Bernasconi, N.;
Audero, M.

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-25

CNEA-NT 21/87

FIJACION DE RESIDUOS DE ALTA
ACTIVIDAD EN MATRIZ VITREA
SINTERIZADA

Russo, D.; Messi de Bernasconi, N.;
Audero, M.

Este trabajo fue presentado en la " XII Reunión Científica, III Encuentro Latinoamericano, de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear", realizado en Buenos Aires, del 3 al 7 diciembre de 1984.

BUENOS AIRES
1987

INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

E52.00

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

FIJACION DE RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD EN MATRIZ VITREA SINTERIZADA

D. RUSSO, N. MESSI de BERNASCONI, M. AUDERO

1. INTRODUCCION

El almacenamiento seguro de los residuos de alta actividad proveniente del reprocesamiento de combustibles irradiados comprende, como primer paso, la fijación de los mismos en bloques de materiales que tengan buena resistencia a la lixiviación en medio acuoso.

De los diversos materiales que pueden ser usados para formar los bloques de residuos, los más estudiados y cuyo desarrollo se encuentra más avanzado son los vidrios borosilicados. El método corrientemente usado para incorporar los residuos al vidrio es por mezclado de los residuos calcinados en el vidrio líquido y posterior colada. Esta operación se realiza a temperatura entre 1000 y 1400°C dependiendo de la composición del vidrio.

Como ruta alternativa a la de vidrios fundidos, en nuestro laboratorio se está ensayando el proceso de sinterización de polvo de vidrio mezclado con los residuos en polvo. Este proceso se realiza a menores temperaturas (600-700°C) y tiene la ventaja, entre otras de minimizar la volatilización de componentes activos durante el precesamiento.

Este desarrollo se está realizando en forma compartida entre el CAB y KfK dentro del convenio de cooperación argentino-alemán

En este trabajo se presentan resultados preliminares obtenidos mediante este procedimiento, utilizando dos formulaciones de vidrios borosilicados.

2. DESARROLLO DEL TRABAJO

Se utilizaron dos tipos de material base de composiciones y características diferentes, SM 58 y VG 98, a los cuales se agregaron los residuos simulados en una proporción de 10% en peso de óxidos (ver Tabla I).

2.1. INCORPORACION DE RESIDUOS SIMULADOS

Los residuos simulados en forma de carbonatos, nitratos y óxidos fueron disueltos en ácido nítrico diluido y posteriormente denitrados a 90° C con formaldehído. La solución así obtenida fue mezclada con la cantidad de vidrio adecuada para obtener la proporción deseada. Este último paso se llevó a cabo en un recipiente de acero inoxidable donde se mezcló el líquido y el sólido continuamente mientras se calentaba el recipiente. El proceso finaliza cuando se obtiene un producto seco, fácilmente desmenuzable. Finalmente se realiza un tratamiento térmico a 500°C durante 10 hs. a fin de eliminar el exceso de formaldehído. Este tratamiento no se realiza a mayor temperatura porque se produce la aglomeración de los polvos lo que perjudica el posterior sinterizado.

2.2 METODOS DE CONFORMADO

Se utilizaron dos técnicas de sinterizado: prensado en frío y posterior sinterizado y prensado en caliente (sinterizado bajo presión). En el caso de prensado en frío se utilizó una matriz de acero de 12,63 mm. de diámetro interior con las paredes lubricadas con sterotex disuelto en Cl₄C. Se utilizaron presiones de 4000 Kg./cm². Las temperaturas de sinterizado fueron diferentes según el vidrio utilizado. En el caso del SM 58 se utilizó 700°C y para el VG 98, 600 a 650°C, con velocidades de calentamiento de 100°C/h. y de enfriamiento de 50°C/h. El tiempo de sinterizado fue de 5 horas.

En el prensado en caliente se utilizó una matriz de 17 mm. de diámetro interior y las presiones fueron de aproximadamente 3 Kg./cm². Las temperaturas fueron similares a las utilizadas en el procedimiento anterior, al igual que los tiempos de sinterizado y las velocidades de calentamiento y enfriamiento.

2.3. MEDICION DE PROPIEDADES Y ESTUDIOS DE MICROESTRUCTURA

Las propiedades a determinar en los materiales utilizados para almacenamiento de residuos son varias. En este trabajo sólo se midieron densidades, se analizaron las microestructuras de las muestras y se hicieron ensayos de lixiviación en agua destilada.

2.3.1 DENSIDAD:

Se determinaron las densidades de las pastillas sinterizadas mediante inmersión en agua y en mercurio. Con estos datos se calculó la porosidad abierta del material obtenido.

2.3.2 LIXIVIACION

El ensayo consistió en cortar las pastillas sinterizadas en rodajas, cuyas áreas fueron determinadas por mediciones geométricas. Estas rodajas fueron ubicadas verticalmente en un soporte de teflón ranurado, el que fue colocado en un recipiente donde se agregó agua destilada en una cantidad tal que la relación área de la muestra a volumen de agua fuese 1 cm⁻¹ aproximadamente. El recipiente tapado, se dejó en una estufa a 70°C durante 7 días. Al cabo de este lapso se realizaron análisis químicos y por activación de neutrones del líquido, a fin de determinar cuantitativamente la masa de elementos presentes para luego calcular la velocidad de lixiviación mediante la fórmula siguiente:

$$V_L = \frac{A_i}{A_0} \cdot \frac{P}{S \cdot t}$$

siendo:

A_i: masa del elemento i lixiviado a tiempo t (g)

A₀: masa del elemento i inicial en la muestra (g)

P: masa total de la muestra (g)

S: área superficial de la muestra (cm²)

t: tiempo de lixiviación (d)

2.3.3. MICROESTRUCTURA

La microestructura de las pastillas fue observada mediante microscopia óptica por reflexión en muestras pulidas y por transparencia en cortes delgados.

Para determinar la presencia de computos cristalinos se analizaron las muestras mediante difracción de rayos X. Las pastillas también fueron examinadas utilizando microsonda electrónica en el Dto. de Masteriales de la Gerencia de Desarrollo de la C.N.E.A..

3. RESULTADOS OBTENIDOS

3.1. PRENSADO EN FRIO

Con el vidrio SM 58 se obtuvieron pastillas sinterizadas a 720°C. El vidrio VG 98 a 600°C no sinteriza completamente y a 700°C se funde; a 650°C produce hinchamiento y fisuración debido probablemente a la descomposición de compuestos volátiles. Este efecto no fue observado en el vidrio SM 58 ya que como este material sinteriza a temperaturas mayores que 700°C, la porosidad existente a 650°C permite la liberación previa de dichos computos. Densidad y velocidad de lixiviación se encuentran en Tabla II.

3.2. PRENSADO EN CALIENTE

Como se ve en Tabla II, las densidades obtenidas mediante este procedimiento son mayores que las resultantes luego del prensado en frío y posterior sinterizado. Asimismo, aumenta la resistencia a la lixiviación.

3.3. MICROESTRUCTURA

La microestructura de las pastillas obtenidas con ambos polvos es claramente diferente. En el caso del vidrio SM 59 se observa una estructura parcialmente devitrificada con cristales de morfología dendrítica. Se observaron 4 fases diferentes, además de los poros.

Fase a) Una matriz clara que no muestra cristalinidad óptica.

Fase b) Una estructura dendrítica que aparece creciendo hacia las zonas de la matriz.

Fase c) Una estructura de forma irregular poliédrica.

Fase d) Pequeñas zonas de tipo inclusión de mayor reflectividad que la matriz y las dendritas, distribuidas homogéneamente en poca cantidad.

En las fotos se observa la composición de las fases obtenidas mediante microsonda donde se investigaron Si, Ti, Ca, Ce, Zr, Al, Cr, Mo, Na y Mg, no siendo detectados los últimos tres.

La fase a) muestra fundamentalmente Si y parece ser homogénea, no apareciendo ningún otro elemento en forma preponderante.

La fase b) son dendritas más ricas en Si que la matriz.

La fase c) de forma angular, muestra la presencia de Ti y Ca, probablemente en forma de perovskita (CaTiO_3) aunque también aparece Si pero en mucha menor proporción.

La fase d) no se pudo individualizar mediante microsonda.

En el caso del vidrio VG 98 no se observa cristalinidad. La distribución observada muestra algunas zonas inhomogéneas visibles a simple vista. Microscópicamente esas zonas se veían como un conglomerado de poros. El análisis por microsonda reveló pequeñas inhomogeneidades de Si pero no demasiado importantes. Finalmente se observó concentraciones de Ce en zonas de tipo inclusión similar a las Fase d) de las probetas de vidrio SM 58.

Estado cristalino: El examen mediante difracción de rayos X de los polvos utilizados no mostró la existencia de fases cristalinas. Luego del sinterizado se identificó la presencia de cuarzo (SiO_2) en las probetas de vidrio SM 58. Se detectaron varios picos que no pudieron ser identificados ni correlacionados con el estudio de microsonda hasta el momento.

En el caso del vidrio VG 98, luego de sinterizado conservó la estructura amorfa.

4. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

De lo expuesto se desprende que conviene continuar los ensayos en la ruta de prensado en caliente, ya que se obtiene un producto más denso y con mayor resistencia a la lixiviación.

Evidentemente, los pasos a seguir involucran un estudio completo y detallado del tratamiento térmico con respecto a las densidades, resistencia a la lixiviación y microestructura del producto final. Es menester también correlacionar y controlar propiedades tales como conductividad térmica, resistencia mecánica, estabilidad bajo irradiación, etc. con los parámetros del proceso (temperatura, tiempo, presión).

Los resultados obtenidos hasta el momento son promisorios en cuanto a la factibilidad del uso de la técnica expuesta para el almacenamiento de residuos activos principalmente por las bajas temperaturas involucradas, que redundan en economicidad y disminución del riesgo de pérdida de productos activos volátiles.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Ing. T. Palacios y al Lic. G. Vigna del Dpto. Materiales de la Gerencia de Desarrollo por su colaboración en los estudios de microsonda. Al Dr. R. Clayton de la Sección Geología de INVAP por las fructíferas discusiones mantenidas sobre compuestos de Si. A la Lic. Isabel Gómez Constenla de Olcese de la Sección Química Analítica de INVAP por la determinación química de los elementos en el lixiviado.

TABLA I

COMPOSICION DE LAS MATRICES BOROSILICATADAS Y RESIDUOS SIMULADOS UTILIZADOS

COMPONENTE	SM 58 (%)	VG 98 (%)	RESIDUOS SIMULADOS (%)
SiO ₂	63.9	56.7	-
TiO ₂	5.0	4.6	-
Al ₂ O ₃	1.3	2.6	-
B ₂ O ₃	13.8	12.6	-
MgO	2.3	2.1	-
CaO	4.3	4.1	-
Na ₂ O	5.2	17.5	-
Li ₂ O	4.2	-	-
Rb ₂ O	-	-	1.1
SrO	-	-	2.92
Y ₂ O ₃	-	-	1.7
ZrO ₂	-	-	15.49
MoO ₃	-	-	22.48
TeO ₂	-	-	2.38
Cs ₂ O	-	-	7.86
BaO	-	-	6.28
La ₂ O ₃	-	-	4.82
CeO ₂	-	-	15.74
Nd ₂ O ₃	-	-	15.63
Cr ₂ O ₃	-	-	3.6
Rango de tamaño de partículas (μ)	menor que: 1000	menor que: 200	-
Tamaño Medio de partículas (μ)	700	6,6	-

TABLA II

	SM 58 (PF)	SM 58 (PC)	VG 98 (PC)
DENSIDAD (g.cm ⁻³)	2.43± 0.03	2.54± 0.03	2.55± 0.03
VELOCIDAD DE LIXIVIA- CION (g.cm. ⁻² d ⁻¹)	6 x 10 ⁻⁵	5 x 10 ⁻⁵	1 x 10 ⁻⁵

NOTA: PF: Prensado en frío y sinterizado
PC: Prensado en caliente.



FOTO 1: MUESTRA SM58. ZONA
DENDRITICA (Micros-
copía óptica).

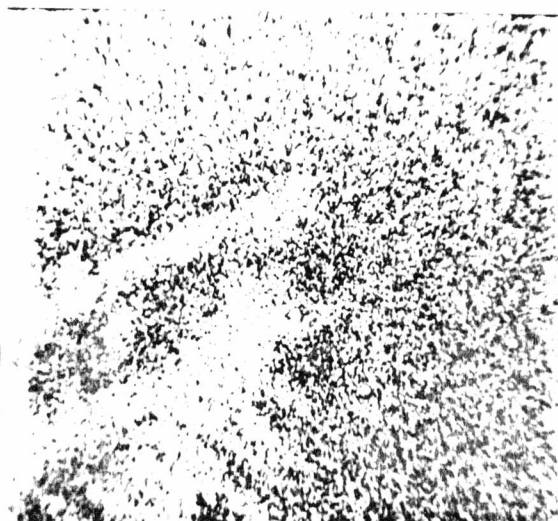


FOTO 2: IDEM FOTO 1. CONCEN-
TRACION DE Si EN LA
MISMA ZONA (Micros-
copía).

- 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