

Comisión Nacional de Energía Atómica
Gerencia de Protección Radiológica y Seguridad

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1984

J.L. VARANI, E.J. PETRAITIS Y A. VAZQUEZ

VITRIFICACION DE RESIDUOS LIQUIDOS DE ALTA ACTIVIDAD.

1 INTRODUCCION.

El Plan Nuclear Argentino prevé para el año 1995 una potencia instalada de 3,35 GW(e). Además se contempla el procesamiento de los elementos combustibles irradiados y el reciclado del plutonio generado durante la irradiación. Los residuos radiactivos líquidos de alta actividad tienen origen durante dicha operación y contienen más del 99,9% del inventario radiactivo producido durante el ciclo de combustible nuclear. Su radiactividad se debe principalmente a los productos de fisión y en menor grado a los transuránidos generados por captura neutrónica.

La actividad de los residuos radiactivos depende de la energía generada por la central nuclear y del grado de quemado alcanzado durante la irradiación. Para los elementos irradiados en la Central Nuclear de Atucha este valor es de aproximadamente 3500 Ci/MW(e)a luego de 10 años de decaimiento.*

La necesidad de la eliminación de estos residuos requiere un tratamiento previo que permita, a través de sucesivas barreras de ingeniería, un retardo de su dispersión a la biósfera de alrededor de 10.000 años. Para ello es necesario en primer término contar con un método de fijación de estos residuos en un producto sólido con muy buenas propiedades de retención.

2 CARACTERISTICAS DE LOS RESIDUOS LIQUIDOS DE ALTA ACTIVIDAD.

Están constituidos por los líquidos provenientes de la disolución selectiva en ácido nítrico de los elementos combustibles irradiados. Mediante extracción por solventes se recupera el uranio y el plutonio quedando como residuos los productos de fisión y los transuránidos, en consecuencia se trata de una solución fuertemente nítrica de elevada actividad que además genera calor debido al decaimiento de los productos de fisión. En la tabla 1 se presentan las características fisicoquímicas y radiactivas de residuos provenientes del procesamiento de elementos combustibles irradiados de la C.N.A. con un decaimiento de 10 a. Los residuos líquidos de alta actividad son almacenados en facilidades subterráneas de gran complejidad hasta que su actividad permita efectuar los tratamientos necesarios para su solidificación.

3 CARACTERISTICAS DEL SOLIDO A OBTENER.

Las propiedades que debe reunir la matriz sólida en la que se incluyen los productos de fisión son: Baja tasa de lixiviación, buena estabilidad térmica, gran estabilidad a la radiación, buena capacidad para la inclusión de óxidos de

* Fuente: Código Origen

productos de fisión, buena resistencia mecánica, buena conductividad térmica, flexibilidad a la variación de composición de los residuos y compatibilidad con los materiales constructivos de la planta de fabricación y recipientes de contención.

4 ALTERNATIVAS PARA LA SOLIDIFICACION.

Si bien existe una gran variedad de productos finales y métodos de elaboración para residuos de alta actividad solidificados se pueden distinguir cuatro grandes grupos de compuestos.

4.1. Calcinados.

Están constituidos por los óxidos de los productos de fisión obtenidos mediante la evaporación y calcinación de los residuos líquidos de alta actividad.

Aunque son de fácil obtención y permiten grandes reducciones de volumen, tienen como desventaja principal que no constituyen un bloque monolítico sino que se trata de un material pulverulento fácilmente dispersable y con tasas de lixiviación relativamente elevadas.

4.2. Vidrios.

Son materiales obtenidos mediante el enfriamiento de un líquido sin que haya aparecido ningún cambio discontinuo como cristalización o separación de fases. Tienen valores de viscosidad mayores de 10^{13} poises.

Presentan las siguientes cualidades desde el punto de vista de la fijación de los productos de fisión:

Proceso muy flexible, capacidad de carga aceptable, buena resistencia mecánica, estabilidad a la radiación excelente, estabilidad térmica muy buena por debajo de 500°C y buena compatibilidad con los materiales.

4.3. Cerámicos.

Son todos los materiales cristalinos cuyas partículas constitutivas están ligadas entre sí por una matriz vítrea o por fusión superficial. Tienen buenas propiedades generales siendo su principal desventaja una baja flexibilidad ya que para lograr una buena retención de los residuos se deben mantener dentro de márgenes estrechos las proporciones entre los componentes.

4.4. Otros.

Existe una gran variedad de materiales nuevos en fase más o menos temprana de desarrollo que incluye a los dispersos en matriz metálica, a los "supercalcinados", a los materiales de intercambio iónico con tratamientos posteriores, roca sintética, etc.

4.5. Elección del material de solidificación.

Para facilitar la comparación entre los métodos de solidificación se presenta la tabla 2 en la que se califican dis

en base a la composición que tendría un residuo líquido de alta actividad proveniente de un combustible de la Central Nuclear Atucha, luego de un decaimiento de 10 años. A los efectos prácticos de realizar estas experiencias se han reemplazado, en algunos casos, los elementos químicos constitutivos de esta mezcla por elementos de similar comportamiento químico, más fácilmente obtenibles en el mercado y de mucho menor costo. Como ejemplo se menciona el reemplazo del Ru por Fe las tierras raras por La y Ce y los actínidos por uranio.

5.3. Ensayos de calidad de los vidrios.

5.3.1. Comportamiento a la lixiviación.

El ensayo se realizó siguiendo las indicaciones de la norma DIN 12.111, que consiste en efectuar la molienda de una cantidad determinada de vidrio en un mortero especificado por la norma. La muestra molida es tamizada usándose para el análisis la fracción cuyo tamaño de partículas está comprendido entre 0,315 mm y 0,500 mm. Se pesa una cantidad determinada de esta fracción y se la somete a un tratamiento de lixiviación, sin agitación, con agua destilada a 98°C durante una hora. A continuación se titula con ácido clorhídrico N/100 usando indicador rojo metilo sódico. El material de vidrio es tratado previamente con agua a 98°C y el ensayo se realiza por duplicado. La norma clasifica la solubilidad de los vidrios de acuerdo con el consumo neto de ácido clorhídrico N/100 en cinco clases hidrolíticas siendo la clase 1 la de menor solubilidad. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos.

5.3.2. Resistencia Mecánica.

Desde el punto de vista de la resistencia mecánica los parámetros que interesan estudiar son aquellos relacionados con la facilidad con que los distintos vidrios aumentan su superficie. Para ello es necesario determinar la resistencia a la fragmentación ya sea por impacto o por tensiones internas de distinto origen.

Para comparar las calidades obtenidas con diferentes formulaciones se ha desarrollado un método de ensayo consistente en someter a muestras de vidrio de granulometría conocida a un impacto normalizado.

El aparato ilustrado en el gráfico 3 está constituido por un mortero de acero endurecido al que se le adaptó una guía para una pesa deslizante de 2 kg. que cae libremente desde 1m de altura sobre el émbolo del mortero. Las probetas utilizadas estaban compuestas de 3 g de vidrio granulado de tamaño entre mallas 20 y 8. Luego del impacto se analizó la distribución de granulometrías obtenidas en la muestra, haciéndola pasar por dos tamices 20 y 40 y pesando lo retenido por cada uno y el excedente. Se comparó la resistencia a la fragmentación de las cuatro formulaciones indicadas. La muestra de mejor resistencia mecánica es aquella

tintos parámetros de importancia, pudiendo apreciarse las distintas ventajas relativas de la vitrificación frente a los otros procedimientos.

Existen dos tipos principales de vidrios adecuados para incluir estos residuos: los fosfatos y los borosilicatos. En la primera etapa de los trabajos encarados se descartó la opción de vidrios fosfatados ya que si bien son más fácilmente obtenibles que los borosilicatos, su alta corrosividad requiere instalaciones construidas con materiales especiales y consecuentemente más costosos. Por lo tanto de aquí en adelante las consideraciones que se hagan con relación a la solidificación de residuos se referirán exclusivamente a vidrios del tipo borosilicato.

5 EXPERIENCIAS REALIZADAS.

Consecuentemente con las consideraciones anteriores se iniciaron experiencias, a escala laboratorio, de vitrificación de residuos radiactivos simulados utilizando para tal fin distintas formulaciones de vidrios de borosilicato. Estas experiencias se realizaron en el laboratorio de vitrificación de la Gerencia de Protección Radiológica y Seguridad.

5.1. Descripción de las instalaciones.

El equipamiento principal consiste en un horno vertical del tipo pozo, calefaccionado por resistencias cerámicas, donde se realiza la vitrificación. En su parte inferior posee un orificio que comunica con otro horno inferior donde se recibe, dentro de un recipiente adecuado, la colada de vidrio y se realiza el tratamiento térmico posterior. El crisol de vitrificación consiste en un recipiente cilíndrico de fondo cónico en el cual posee una boquilla de descarga. En su extremo superior posee una tapa provista de conexiones para el ingreso de reactivos desde el sistema de alimentación y para la salida de gases hacia un sistema que los purifica.

En el gráfico 2 se puede ver un diagrama de flujo del aparato mencionado donde aparecen además los sistemas de alimentación y de tratamiento de gases.

5.2. Obtención de los vidrios.

Se realizó una serie de experiencias de vitrificación sobre cuatro fórmulas básicas en las que se siguió la misma metodología, la que consistió en realizar la mezcla seca de los productos constituyentes de la matriz vítrea y de una mezcla seca simulada de productos de fisión. En todos los ensayos se mantuvo la misma proporción en peso de matriz vítrea a mezcla simulada. La temperatura máxima de trabajo para la obtención de los vidrios fue de 1150°C. El programa de calentamiento fue el mismo para todas las experiencias. Las formulaciones para la preparación de los vidrios se hallan indicadas en la Tabla 3. La simulación de la mezcla de productos de fisión se hizo

que luego del impacto, sus partículas permanecieron en granulometrías mayores. En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos.

5.3.3. Grado de Devitrificación.

La cristalización o devitrificación de los vidrios conteniendo residuos radiactivos los torna más fácilmente lixiviables.

La velocidad de cristalización en este tipo de vidrio es máxima a temperaturas que varían entre 700°C y 800°C según la formulación. El ensayo de devitrificación consistió en primer término en preparar con cada formulación una probeta amorfa colando el fundido dentro de un molde de grafito donde se lo dejó enfriar rápidamente. A continuación se calentaron todas las probetas simultáneamente hasta 800°C y se bajó la temperatura linealmente hasta 600°C a una velocidad de 10°C/hora.

Las muestras fueron cortadas, pulidas, montadas en portaobjetos y desbastadas hasta lograr un corte delgado de 30µm. Posteriormente se observaron en un microscopio petrográfico de 60-400 aumentos con polarizadores cruzados estimándose la relación de fase cristalina a fase amorfa según el área cubierta por cada fase en el campo visual del microscopio.

Muestra 1: Relación estimada de fase cristalina a fase amorfa ~1:10

Muestra 2: Relación estimada de fase cristalina a fase amorfa ~1:10

Muestra 3: Relación fase cristalina a fase amorfa ~1:20.

Muestra 4: Relación fase cristalina a fase amorfa ~1:15.

6 CONCLUSIONES.

De todos los vidrios ensayados, la formulación N°2 es la que presenta mejores características generales de retención ya que evidenció una insolubilidad considerablemente mayor y al mismo tiempo una mayor resistencia al impacto. En cuanto a la tendencia a la devitrificación la fórmula N°3 presenta la menor relación de fase cristalina a fase amorfa, pero probablemente esto se deba a que es la de mayor temperatura de licuefacción y por lo tanto mayor temperatura de transformación. Sin embargo para poder determinar fehacientemente la superioridad de una formulación con respecto a otra se requerirán otros ensayos además de una mejor simulación de la composición química de los productos de fisión.

Con los datos obtenidos y resultados de experiencias complementarias se estará en condiciones de definir parámetros del proceso y la composición óptima de la matriz vítrea.

TABLA 1

CARACTERISTICAS DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS
LIQUIDOS DE ALTA ACTIVIDAD

VOLUMEN	5,57 l/Kg U inicial
DENSIDAD	1,08 g/l
ACIDEZ NITRICA	2,4 N
PRODUCTOS DE FISION	12,5 Ci/l ; 69,5 Ci/Kg U in.
POTENCIA TERMICA	3,73 10 ⁻² W/l
DECAIMIENTO	10 años

TABLA 2
FORMAS SOLIDAS PARA INMOVILIZAR RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD

FORMA DE RESIDUO	ESTADO DE DESARROLLO	COMPLEJIDAD DEL PROCESO	FLEXIBILIDAD DEL PROCESO	CARGA DE RESIDUOS	RESISTENCIA MECANICA	ESTABILIDAD LARGO PLAZO	ESTABILIDAD TERMICA	RESISTENCIA LIXIVIACION
CALCINADO	DISPONIBLE	BAJA	EXCELENTE	ALTA	MUY BAJA	ALTA	POBRE	POBRE
CONCRETO NORIAL	"	MEDIA	"	MEDIA	MEDIA	MEDIA	"	MEDIA
CONCRETO PENSADO EN CALIENTE	5 AÑOS	ALTA	"	"	ALTA	"	MEDIA	BUENA
CALCINADO	"	"	"	"	MEDIA	"	"	"
VIDRIO	DISPONIBLE	"	"	"	ALTA	ALTA	EXCELENTE	EXCELENTE
CERAMICA DE ARCILLA	5 AÑOS	"	POBRE	"	"	MEDIA	MEDIA	BUENA
SUPERCALCINADO	15 AÑOS	MUY ALTA	"	ALTA	MUY ALTA	ALTA (?)	EXCELENTE	EXCELENTE
SYNROC	15 AÑOS	ALTA	"	MUY BAJA	"	"	"	"
VITROCERAMICO	15 AÑOS	MUY ALTA	"	MEDIA	ALTA	"	"	"
PELLET EN MATRIZ METALICA	5 AÑOS	"	BUENA	BAJA	MUY ALTA	"	POBRE	"
SUPERCALCINADO EN MATRIZ MET.	15 AÑOS	"	POBRE	MEDIA	"	" (?)	EXCELENTE	"
CERHET	10 AÑOS	"	"	"	ALTA	"	"	"

TABLA 3
COMPOSICIONES DE LOS VIDRIOS ESTUDIADOS (% en peso)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	Li ₂ O	ZnO	MgO	ZrO	CaO	BaO	P.F.(%)
1	40,34	1,15	10,93	3,33	21,95	-	-	-	-	2,30	-	20,0
2	40,71	8,14	16,77	-	13,41	-	-	-	-	0,96	-	20,0
3	57,92	-	12,63	-	9,44	-	-	-	-	-	-	20,0
4	34,72	10,32	4,16	2,8	1,12	0,96	4,88	1,44	0,8	3,84	14,48	20,0

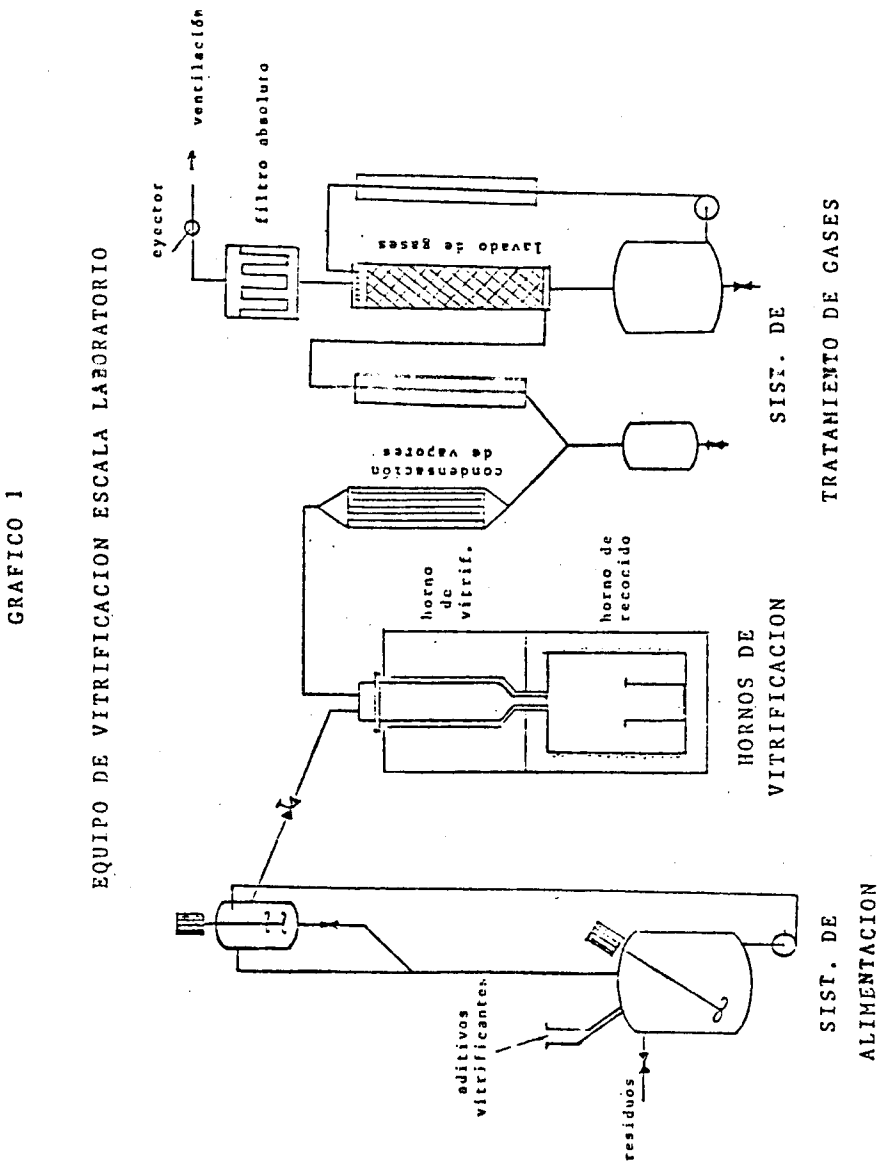
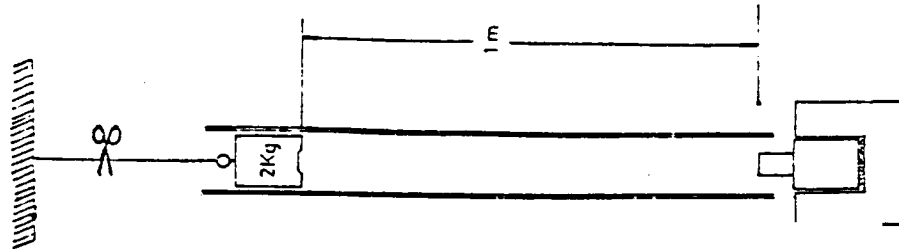


GRAFICO 2



ENSAYO DE
RESISTENCIA MECANICA

TABLA 4
COMPORTAMIENTO A LA LIXIVIACION

Vidrio fórmula N°	Consumo de Reactivo (ml/gr)	Clase Hidrolíti ca	Tasa de lixiviación (g/cm ² d)
1	0,75	3	$3,8 \times 10^{-5}$
2	0,09	1	$5,0 \times 10^{-6}$
3	0,15	2	$7,5 \times 10^{-6}$
4	0,63	3	$3,1 \times 10^{-5}$

TABLA 5
ENSAYO DE RESISTENCIA MECANICA
% en peso

	1	2	3	4
Malla 20	54,93	57,38	53,16	54,88
Malla 40	24,12	22,07	22,23	29,93
Excedente	20,96	20,54	24,61	24,19