

REPO-23

CNEA-NT 19/87

VITRIFICACION DE RESIDUOS RA-  
DIATIVOS LIQUIDOS DE ALTA  
ACTIVIDAD

Varani, J.L.; Petraitis, E.J.;  
Vazquez, A.

PK27 00026 .

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

REPO-23

CNEA-NT 19/87

VITRIFICACION DE RESIDUOS RA-  
DIATIVOS LIQUIDOS DE ALTA  
ACTIVIDAD

Varani, J.L.; Petraitis, E.J.;  
Vazquez, A.

Este trabajo fue presentado en la " X Reunión Científica de la Asociación Argentina de Tecnología nuclear", realizado en Bahía Blanca, pcía de Buenos Aires, del 2 al 6 de noviembre de 1981.

BUENOS AIRES  
1987

INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS

E52.00

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

## VITRIFICACION DE RESIDUOS LIQUIDOS DE ALTA ACTIVIDAD

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

### 1. INTRODUCCION

El Plan Nuclear Argentino prevé para el año 1995 una potencia instalada de 3,35 GW (e). Además se contempla el reprocesamiento 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 de grado de quemado alcanzado durante la irradiación. Para los elementos irradiados en la Central Nuclear de Atucha este valor es de aproximadamente  $3500 \frac{\text{Ci}}{\text{MW(e)a}}$  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 biosfera 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 de reprocesamiento de elementos combustibles irradiados de la C.N.A. con un decaimiento de 10 años.

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. En el gráfico 1 se

aprecian los detalles constructivos de una facilidad de almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad.

### 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 de carga, buena resistencia mecánica, 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.

Si bien son de fácil obtención y permiten grandes reducciones de volumen, tienen como desventaja principal que no constituyen un bloque monolítico si no 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, buena conductividad térmica, muy baja tasa de lixiviación, excelente estabilidad a la radiación, estabilidad térmica muy buena por debajo de 500°C y buena compatibilidad con los materiales.

#### 4.3. CERAMICOS

Son todos los materiales cristalinos cuyas partículas constitutivas están ligadas entre sí por un 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 ("synroc"), etc.

#### 4.5. ELECCION DEL MATERIAL DE SOLIDIFICACION

Para facilitar la comparación entre los métodos de solidificación se presentan las tablas 2 y 3 en las que se califican distintos 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 borasilicatos. 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 borasilicatos, 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. DESCRIPCION 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.

El sistema de alimentación consiste de un tanque de mezcla de reactivos con agitación, una bomba de circulación, una bomba de alimentación y un tanque de dosificación.

El sistema de tratamiento de gases está compuesto de un condensador, un tanque de condensado, un enfriador de gases, una columna lavadora y un sistema cerrado de circulación de líquido de lavado.

Completa el equipo de vitrificación una consola de control compuesta por las fuentes de alimentación reguladas para cada una de las unidades calefactoras, un circuito de programación de la temperatura para la unidad de vitrificación y siete instrumentos pirométricos que reciben información de otras tantas termocuplas distribuidas en los hornos.

## 5.2. OBTENCIÓN DE LOS VIDRIOS

Se realizó una serie de experiencias de vitrificación sobre cuatro fórmulas básicas en las que se siguió siempre 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. 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 4.

La simulación de la mezcla de productos de fisión se hizo 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 la misma familia química, más fácilmente obtenibles en el mercado y de mucho menor costo. Como ejemplo se menciona el reemplazo del Cs por K, las tierras raras por La y Ce y los actínidos por uranio. La Tabla 5 indica la composición del residuo simulado.

## 5.3. ENSAYOS DE CALIDAD DE LOS VIDRIOS

### 5.3.1. COMPORTAMIENTO A LA LIXIVIACION

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, además la solubilidad de los vidrios de acuerdo al consumo neto de ácido clorhídrico N/100 en cinco clases hidrolíticas siendo la clase 1 la de menor solubilidad. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos.

### 5.3.2. RESISTENCIA MECANICA

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 III está constituido por el mortero descrito en la norma al que se le adaptó una guía para una pesa deslizante de 2 Kg. que cae libremente desde 1 m de altura sobre el émbolo del mortero. Las probetas utilizadas estaban compuestas de 3 g de vidrio gra-

mulado 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 que luego del impacto, sus partículas permanecieron en granulometrías mayores. En la Tabla 7 se presentan los resultados obtenidos.

### 5.3.3. GRADO DE DEVITRIFICACION

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

La velocidad de cristalización tiene un máximo a una temperatura que varía 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 a 800°C durante 5 horas. Las muestras fueron cortadas, pulidas, montadas en protaobjetos y desbastadas hasta lograr un corte delgado de 30 µm.

Posteriormente se observaron en un microscopio petrográfico de 60-400 aumentos con polarizadores cruzados haciéndose las siguientes observaciones:

Muestra 1: Heterogénea, presencia de devitrita, perovskita, espinel sheelita, relación estimada de fase cristalina a fase amorfa ~ 1:1.

Muestra 2: Heterogénea, se observa presencia de devitrita y algo de sheelita. Relación estimada de fase cristalina a fase amorfa ~ 1:10.

Muestra 3: Heterogénea, fundamentalmente presencia de devitrita, trazas de otras fases no identificadas. Relación fase cristalina a fase amorfa ~ 1:20.

Muestra 4: Heterogénea, presencia de devitrita, perovskita y scheelita. 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 debe 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 I  
CARACTERISTICAS DE LOS RESIDUOS RADIACTIVOS  
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 NORMAL	"	MEDIA	"	MEDIA	MEDIA	MEDIA	"	MEDIA
CONCRETO PRENSADO 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	"	"	"	"
VITREOCERAMICO	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	"
CERMET	10 años	" "	"	"	ALTA	"	"	"

TABLA 3

COMPOSICIONES DE LOS VIDRIOS ESTUDIADOS (% en peso)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	ZrO	CaO	BaO	P.f.(c.x.)
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

TABLA 4

COMPORTAMIENTO A LA LIXIVIACION

VIDRIO FORMULA N°	CONSUMO DE REACTIVO (ml/gr)	CLASE HIDROLITICA	TASA DE LIXIVIACION (g/cm <sup>2</sup> d)
1	0,75	3	3,8 x 10 <sup>-5</sup>
2	0,09	1	5,0 x 10 <sup>-6</sup>
3	0,15	2	7,5 x 10 <sup>-6</sup>
4	0,63	3	3,1 x 10 <sup>-5</sup>

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

REFERENCES

- (1) International Atomic Energy Agency. "Techniques for the solidification of high-level wastes." Vienna, International Atomic Energy Agency, 1977. (Technical Reports Series N° 176). 122 p., 35 figs. STI/DOC/10/176.
- (2) National Academy of Sciences- National Research Council, Washington, DC (USA). "Solidification of high-level radioactive wastes. Final report". Washington, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1979. NUREG/CR-0895. 261 p.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Equipo de vitrificación escala laboratorio. ( Sist. de alimentación, Hornos de vitrificación, Tratamiento de gases).

Figura 2: Ensayo de resistencia mecánica.

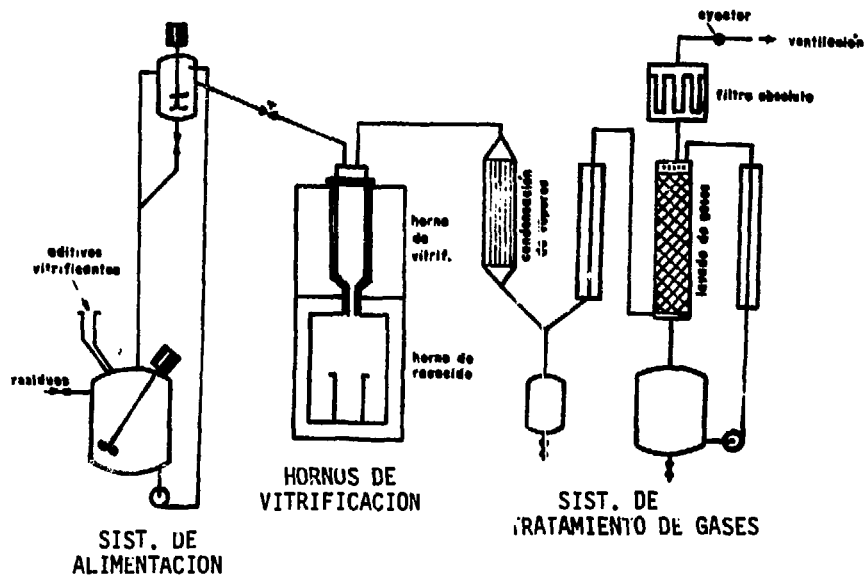


FIGURA 1 : EQUIPO DE VITRIFICACION ESCALA LABORATORIO

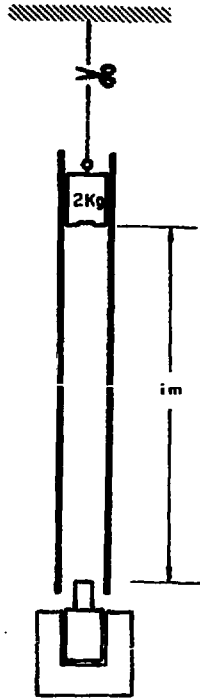


FIGURA 2 : ENSAYO DE RESISTENCIA MECANICA



- 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 líquido de alta actividad"
- REPO-24 Varani, J.L.; Petraitis, E.J.; Pasquali, R.C.  
"Evaluación de matrices vítreas 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 geostatistic 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: I) 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 radionucleidos en un medio rocoso. Parte I"
- REPO-33 Ventura, M.  
"Predicción en la migración de radionucleidos 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 - 0460	620 - 0160