



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Condizionamento di rifiuti radioattivi in matrici vetro-ceramiche e studio delle interazioni rifiuto-terreno

*G. De Angelis, C. Fedeli, G. Giorgiantonni, M. Olivetti, M. Da Ros, F. Giacobbe, M.  
Giola, E. Macerata, M. Mariani*



Report RdS/2012/219

CONDIZIONAMENTO DI RIFIUTI RADIOATTIVI IN MATRICI VETRO-CERAMICHE E STUDIO DELLE INTERAZIONI  
RIFIUTO-TERRENO

G. De Angelis, C. Fedeli, G. Giorgiantoni, M. Olivetti – ENEA, M. Da Ros, F. Giacobbe, M. Giola, E. Macerata,  
M. Mariani – CIRTEN Politecnico di Milano

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia  
nucleare

Responsabile del Progetto: Paride Meloni, ENEA

**Titolo**

## Condizionamento di rifiuti radioattivi in matrici vetro-ceramiche e studio delle interazioni rifiuto-terreno

**Descrittori**

**Tipologia del documento:** Rapporto Tecnico  
**Collocazione contrattuale:** Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca "Nuovo nucleare da fissione"  
**Argomenti trattati:** Trattamento e stoccaggio rifiuti radioattivi

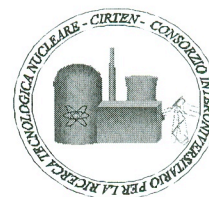
**Sommario**

I rifiuti generati dai processi pirometallurgici, con riferimento soprattutto a quelli salini (cloruri) che provengono dallo step di elettrorefinazione, richiedono particolari tecniche di condizionamento. Due distinti processi sono stati messi a punto negli USA da Argonne National Laboratory: si tratta della Hot Isostatic Pressing (HIP) e del Pressureless Consolidation (PC). Ambedue partono dalla zeolite 4A, nella quale viene fatto percolare il sale a 500°C, per poi trasformarla in sodalite, un minerale presente in natura che contiene cloro.

Le attività sperimentali svolte riguardano sia la verifica del procedimento adottato negli USA, sia una modifica sostanziale dello stesso, che prevede la sintesi della sodalite attraverso la nefelina. Tale procedimento, se applicato su scala industriale, avrebbe innegabili vantaggi, essendo più semplice e meno costoso.

Contemporaneamente viene presa in esame la tecnologia del "crogiolo freddo" per il trattamento dei rifiuti radioattivi.

La seconda parte del lavoro si riferisce ad uno studio delle interazioni tra il rifiuto condizionato in matrice di sodalite, con e senza l'aggiunta di vetro borosilicato, ed il terreno, attraverso un'ampia analisi dell'influenza del pH sulla lisciviazione delle specie chimiche presenti.




**Note:** Lavoro svolto in esecuzione della linea progettuale LP2 - Obiettivo E, PAR2011

**Autori:** G. De Angelis, C. Fedeli, G. Giorgianni, M. Olivetti (ENEA)

M. Da Ros, F. Giacobbo, M. Giola, E. Macerata, M. Mariani (CIRTEN - PoliMi)

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	19/09/2012	NOME	G. De Angelis	M. Sepielli	P. Meloni
			FIRMA	<i>G. De Angelis</i>	<i>M. Sepielli</i>	<i>P. Meloni</i>
REV.	DESCRIZIONE	DATA	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> NNFISS – LP2 – 099	<b>Distrib.</b> L	<b>Pag.</b> 2	<b>di</b> 37
--	---	----------------------	------------------	-----------------

## **INDICE**

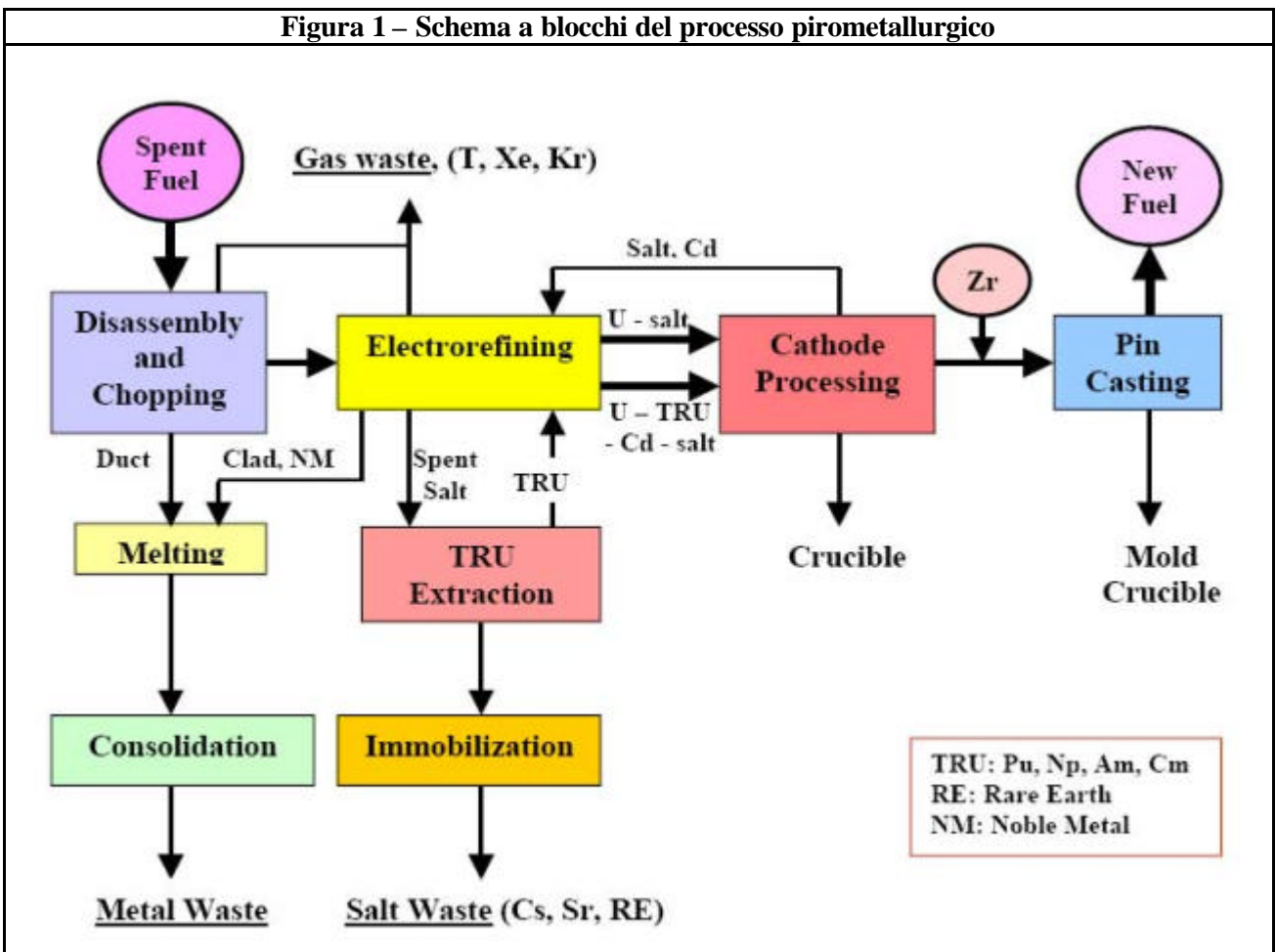
<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
<b>2. LE MATRICI VETRO-CERAMICHE</b>	<b>4</b>
<i>2.1 Condizionamento di rifiuti salini dalla elettrorefinazione nell'eutettico LiCl-KCl</i>	4
<i>2.2 Condizionamento di rifiuti salini dalla riduzione elettrolitica in LiCl/Li<sub>2</sub>O</i>	8
<i>2.3 Il “crogiolo freddo” per il trattamento dei rifiuti</i>	10
<b>3. INTERAZIONE RIFIUTO-TERRENO</b>	<b>11</b>
<i>3.1 Procedura sperimentale</i>	14
<i>3.2 Risultati dei test di lisciviazione: matrice SOD</i>	16
<i>3.3 Risultati dei test di lisciviazione: vetro borosilicato, BG</i>	21
<i>3.4 Risultati dei test di lisciviazione: matrice SOD.BG</i>	25
<i>3.5 Confronto risultati test di lisciviazione matrici SOD e SOD.BG</i>	29
<i>3.6 Analisi SEM</i>	29
<b>4. CONCLUSIONI</b>	<b>34</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>35</b>
<b>APPENDICE: CURRICULUM GRUPPO DI LAVORO CIRTEN - POLIMI</b>	<b>36</b>

# 1. INTRODUZIONE

Il processo pirometallurgico (Figura 1) genera una serie di rifiuti tra cui assumono particolare importanza quelli di natura salina (cloruri), derivanti dallo *step* di elettrorefinazione. Tali sali (miscela eutettica cloruro di litio – cloruro di potassio, 59-41 moli%) contengono diversi prodotti di fissione, vale a dire: metalli alcalini, alcalino-terrosi e terre rare. Per il condizionamento di questa tipologia di rifiuti, un metodo particolarmente efficace è stato messo a punto dall'*Argonne National Laboratory* [1], partendo dalla zeolite 4A, la quale, mediante un processo di scambio ionico, trattiene i contaminanti e permette il riutilizzo dell'eutettico. La zeolite 4A viene addizionata di *glass frit*, quindi trasformata a caldo in sodalite, che rappresenta il prodotto finale di condizionamento (*final waste form*). Tale processo, denominato HIP (*Hot Isostatic Pressing*), è stato recentemente sostituito dal *Pressureless Consolidation* (PC), basato comunque sulle stesse reazioni chimiche.

Le attività sperimentali svolte riguardano la sintesi della sodalite con entrambi le metodiche, partendo tuttavia non dalla zeolite 4A, bensì dalla caolinite, tramite la nefelina. Tale procedimento, se applicato su scala industriale, avrebbe innegabili vantaggi, essendo più semplice e meno costoso.

Figura 1 – Schema a blocchi del processo pirometallurgico

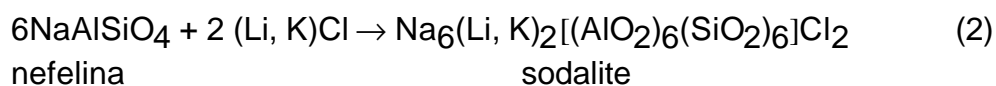
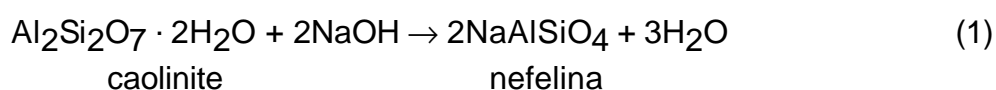


## 2. LE MATRICI VETRO-CERAMICHE

### 2.1 Condizionamento di rifiuti salini dalla elettrorefinazione nell'eutettico LiCl-KCl

Per il condizionamento di questa tipologia di rifiuti è stata scelta una matrice a base di sodalite, minerale presente in natura e contenente cloro. La sintesi della sodalite è stata effettuata a partire dalla caolinite, trasformata in nefelina secondo la reazione (1), la quale, una volta addizionata del sale eutettico (LiCl-KCl), è stata trasformata, a caldo, in sodalite (reazione (2)).

Lo schema delle reazioni è il seguente:

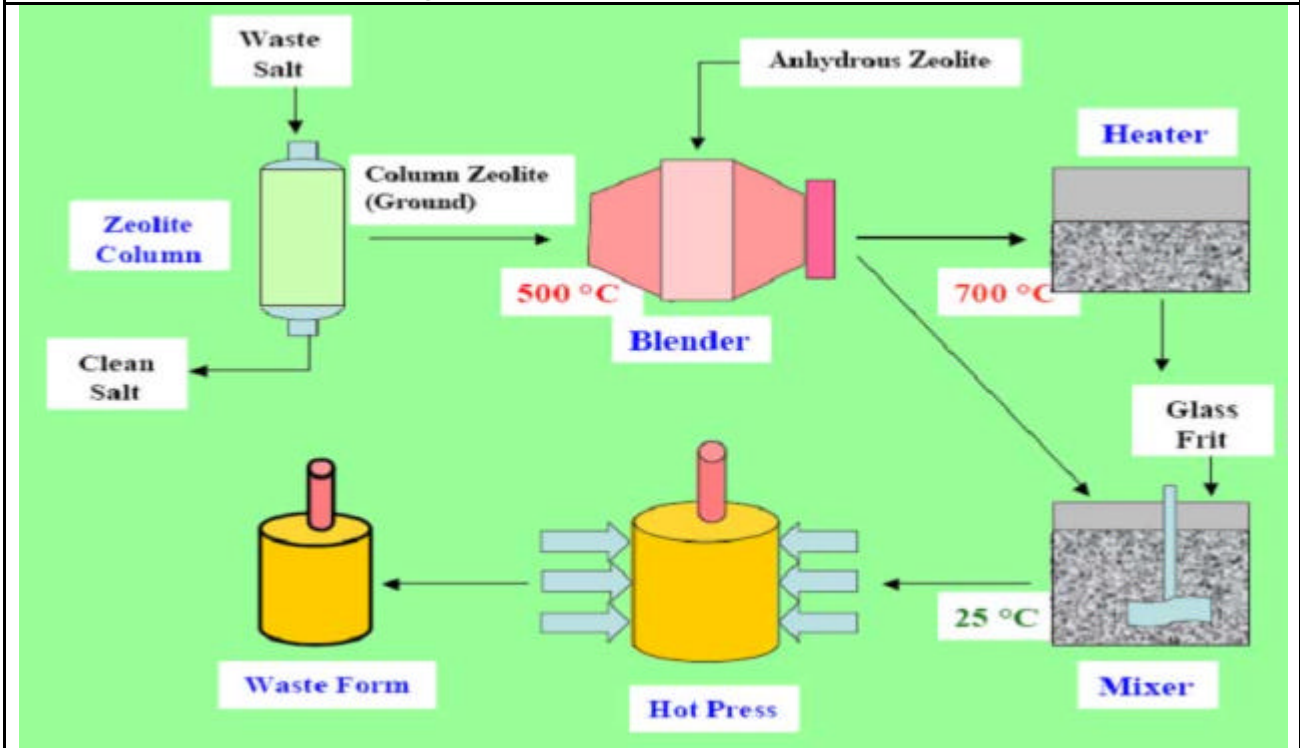


Polveri di caolinite e soda sono state mescolate, macinate e riscaldate a 700°C per due ore, ripetendo tale procedura per due volte. Il prodotto risultante, introdotto in una scatola a guanti operante in atmosfera di argon veniva mescolato con i sali, macinato, additivato con polvere di vetro, quindi sottoposto a due diversi procedimenti per essere trasformato in sodalite: il primo procedimento, denominato *Hot Isostatic Pressure*, HIP, consisteva in una preliminare "pellettizzazione" della miscela, con formazione di pastiglie da 13 mm ad una pressione di 6.78 ton/cm<sup>2</sup>, estrazione dalla *glove-box* e riscaldamento in forno a 800°C per almeno 100 ore (generalmente fino a 140 ore) [1]; il secondo metodo, denominato *Pressureless Consolidation*, PC, consisteva invece nell'introduzione della miscela in un crogiolino di allumina, all'interno del quale veniva inserito un secondo crogiolo di diametro inferiore, a sua volta contenente una barretta in acciaio del peso di ca. 280 g, seguita dall'inserimento del tutto in un fornello che veniva scaldato alla temperatura di 925°C per 7 ore [2].

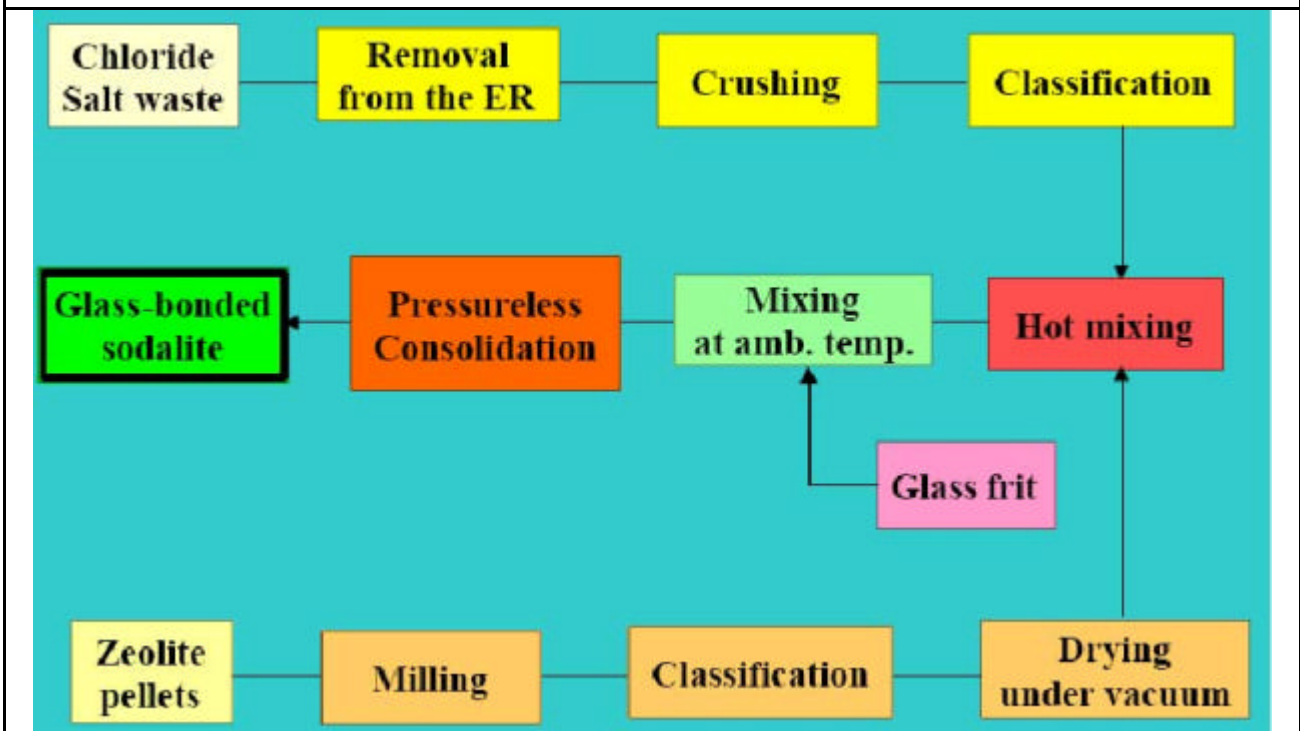
La Figura 2 mette a confronto i due schemi di processo. Le fasi principali del processo HIP sono invece illustrate in Figura 3, mentre quelle del processo PC sono presentate in Figura 4.



Figura 2 - Processi HIP e PC a confronto



Processo HIP



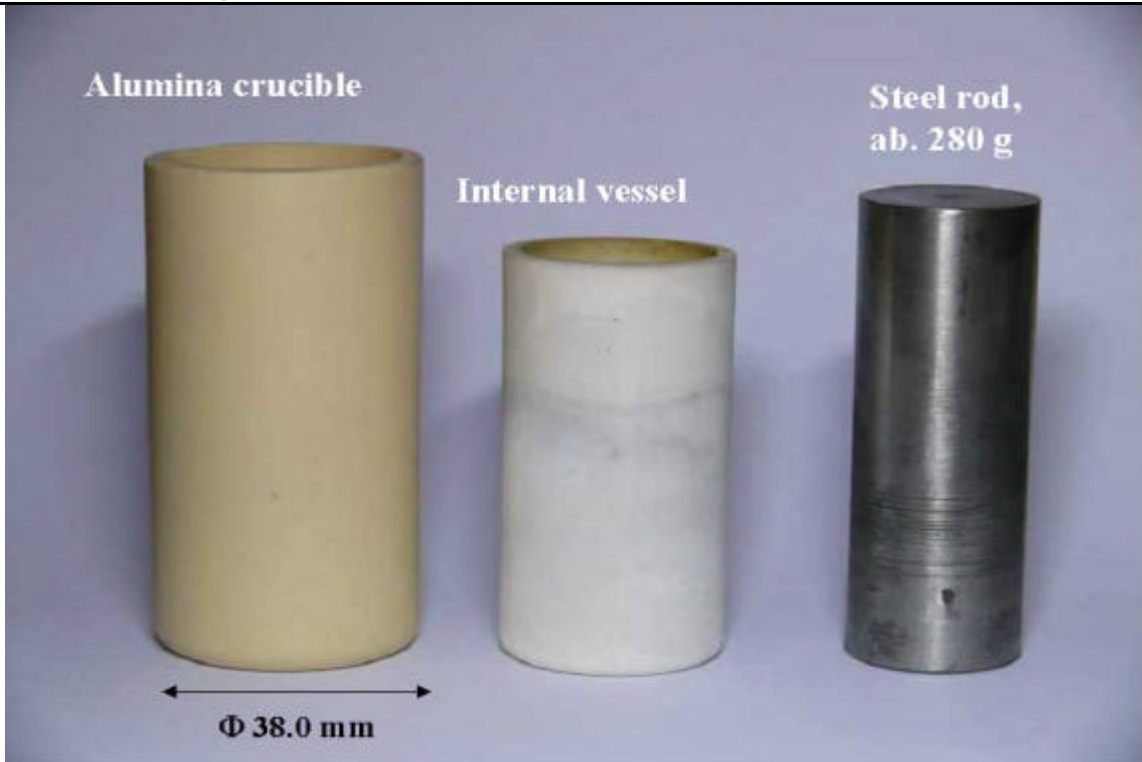
Processo PC

**Figura 3 - Fasi del processo HIP realizzato in laboratorio**

	
<p><b>Scatola a guanti sotto argon</b></p>	<p><b>Fornetto e crogiolino in grafite pirolitica</b></p>
 <p>Kaolinite + NaOH</p> <p>700°C</p> <p>700°C</p>	
<p><b>Sintesi della nefelina da caolinite e soda</b></p>	<p><b>Macinazione della miscela di nefelina, sali e polvere di vetro</b></p>
	
<p><b>Preparazione delle <i>pellets</i> di nefelina, sali e polvere di vetro</b></p>	<p><b>Sintesi della sodalite a 800°C per 140 ore</b></p>



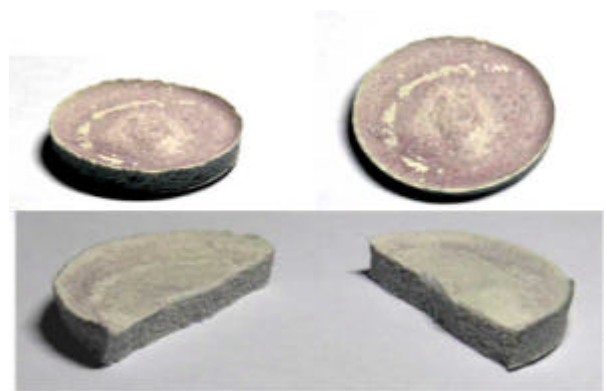
**Figura 4 - Processo Pressureless Consolidation in laboratorio**




*Foto dei singoli componenti utilizzati*



**Assemblaggio dei componenti**



**Pellet del prodotto ottenuto**

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> NNFISS – LP2 – 099	<b>Distrib.</b> L	<b>Pag.</b> 8	<b>di</b> 37
--	---	----------------------	------------------	-----------------

## **2.2 Condizionamento di rifiuti salini dalla riduzione elettrolitica in LiCl/Li<sub>2</sub>O**

La pirometallurgia presenta il vantaggio di consentire il riprocessamento di diverse tipologie di combustibile nucleare, oltre quello metallico. In particolare, permette di trattare il combustibile ad ossido, trasformando quest'ultimo nel metallo di origine, attraverso un procedimento di riduzione elettrolitica in una soluzione di cloruro di litio contenente 1% circa di ossido di litio [3].

Analogamente a quanto si fa per l'eutettico a base di LiCl-KCl, il sale esausto di cloruro di litio viene condizionato in una matrice di sodalite, operando con i processi HIP o PC, visti nel paragrafo precedente.

In Figura 5 sono messi a confronto gli spettri XRD dei prodotti ottenuti dalla sintesi HIP e PC della sodalite partendo dall'eutettico LiCl-KCl, e dalla sintesi PC partendo dal sale LiCl. Si notano le evidenti corrispondenze tra i primi due spettri, mentre quello derivante dal cloruro di litio, pur avendo portato alla sintesi della sodalite, contiene anche la fase 46-800, *Lithium Sodium Aluminium Chlorate Silicate*,  $\text{Li}_{7.4}\text{Na}_{0.6}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{ClO}_4)_2$  e la fase 80-625, corrispondente alla sodalite  $\text{Li}_{3.85}\text{Na}_{4.15}(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ .

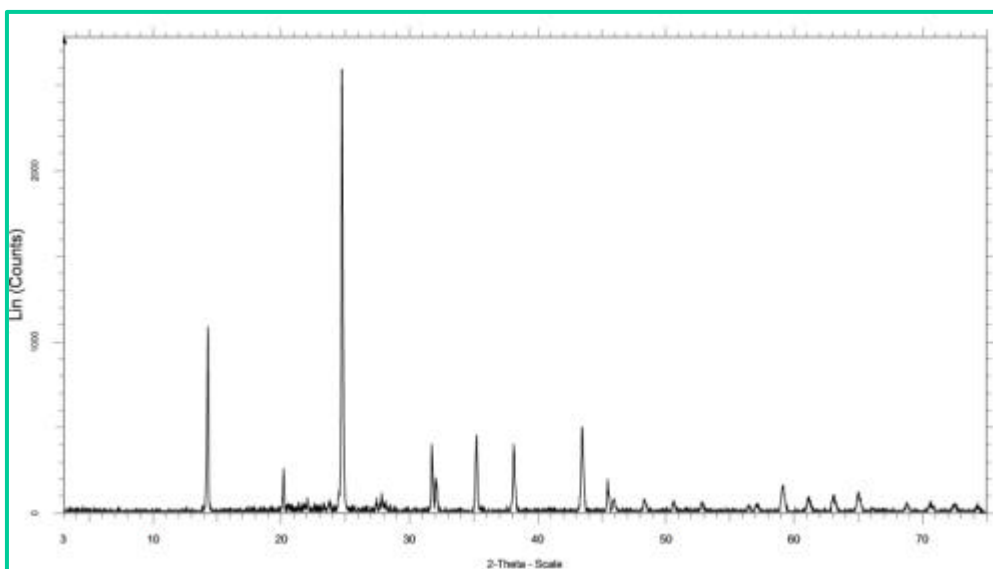
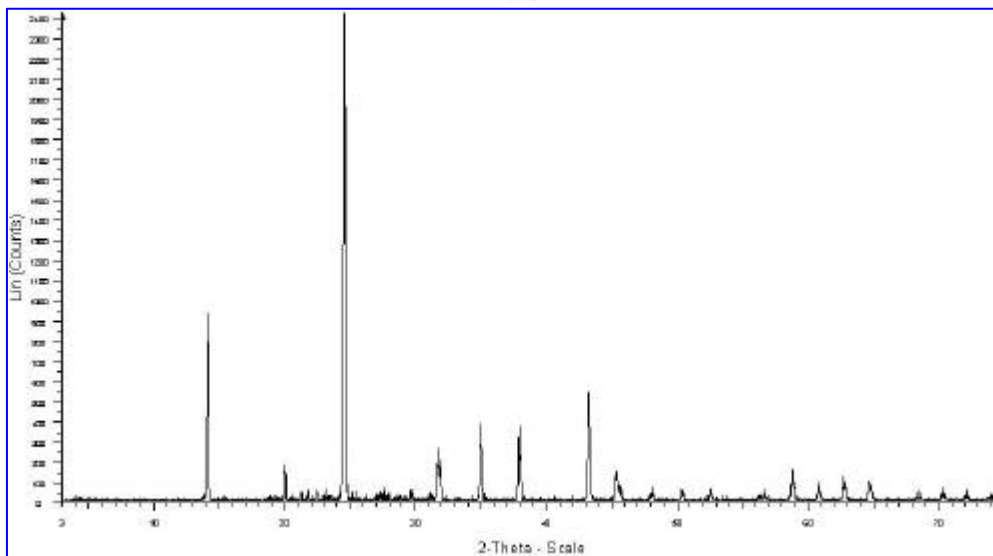
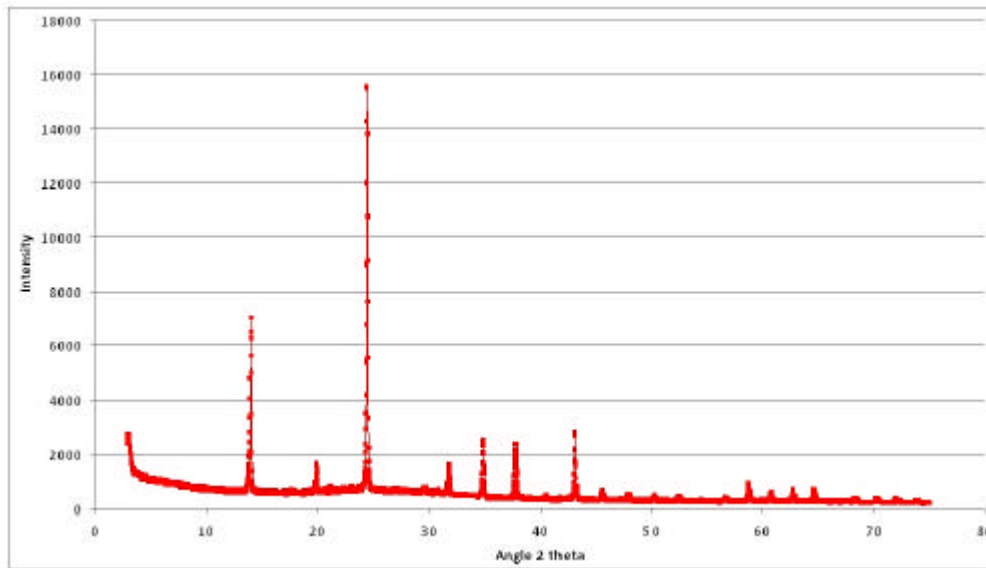


Figura 5. Spettri XRD della sodalite da LiCl-KCl col metodo HIP (sopra) e col metodo PC (al centro), e della sodalite da LiCl col metodo PC (in basso)

### 2.3 Il “crogiolo freddo” per il trattamento dei rifiuti

Per arrivare alla formazione di un volume compatto di rocce sintetiche adatte al condizionamento di rifiuti radioattivi, con particolare riguardo a quelli contenenti cesio e stronzio, il processo più promettente si basa sull'uso della tecnologia del crogiolo freddo (*cold crucible*). Quest'ultimo consiste in una gabbia formata da dita di rame giustapposte, raffreddate da acqua circolante al loro interno, della capacità di 250 cc, che viene riscaldato mediante un campo elettromagnetico applicato con un solenoide del diametro di 100 mm, che avvolge il crogiolo formato da 6 spire di tubo di rame di 12 mm (Figura 6).

La spira è connessa ad un generatore di radiofrequenza da 75kW, la cui frequenza di oscillazione può variare in un *range* che va da 320 kHz a 1290 kHz.

La frequenza viene scelta in funzione della taglia del solenoide e del tipo di materiale presente nel crogiolo. Il processo può avvenire in aria, ma, se necessario, anche in atmosfera controllata.

Durante il suo funzionamento le correnti elettriche vengono indotte direttamente nella massa vetrosa, in modo da elevarne la temperatura senza che ciò determini un riscaldamento eccessivo del crogiolo. Ne consegue che è possibile aumentare la frequenza della vetrificazione, con un incremento notevole della vita media del sistema (*in primis* del crogiolo), e con la possibilità di vetrificare una serie più ampia di materiali di rifiuto, riducendo il volume del manufatto finale.

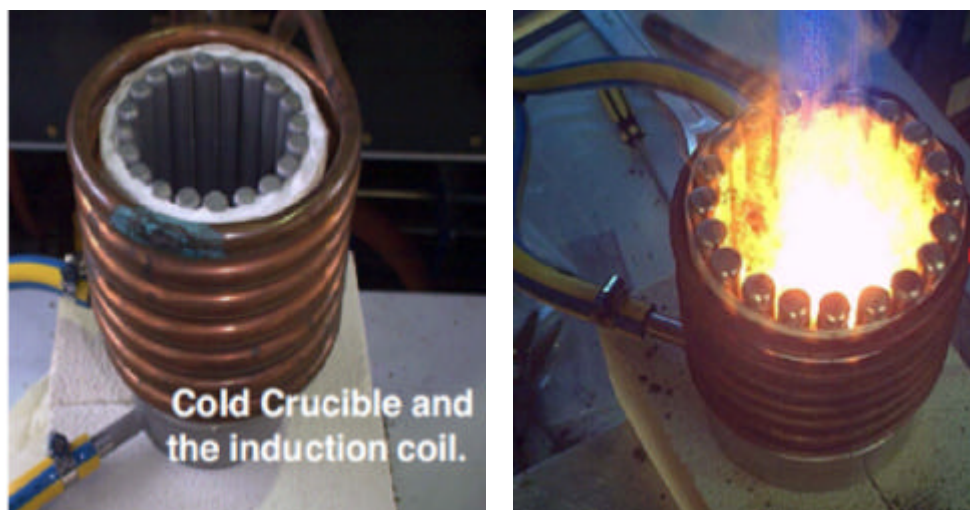


Figura 6 – Crogiolo freddo e bobina di induzione

Allo stato attuale il laboratorio ENEA presso il Centro Ricerche del Brasimone è attrezzato per condurre esperimenti in piccola scala su microcrogioli e deve essere completato con il sistema a radiofrequenza.

### 3. INTERAZIONE RIFIUTO-TERRENO

Il presente studio, condotto presso il Politecnico di Milano, ha come scopo la valutazione delle interazioni tra una matrice di sodalite ed il sito di smaltimento. A questo riguardo è stata condotta una serie di test di lisciviazione a tre diversi pH (acido, neutro e alcalino), allo scopo di evidenziare gli effetti che tale importante parametro può avere sul rilascio di elementi presenti nel prodotto derivante dal condizionamento di rifiuti salini in una matrice di sodalite, con e senza l'aggiunta di vetro borosilicato.

Le prove di lisciviazione, condotte seguendo la norma ASTM C1285-02 (riapprovata nel 2008) [4], si riferiscono a campioni di polveri preparati secondo il processo "Pressureless Consolidation", descritto nel paragrafo 2.2 [2].

In particolare, sono state studiate le tre seguenti matrici:

- sodalite costituita da nefelina e sali cloruri, nel seguito identificata dalla sigla SOD;
- vetro borosilicato nel seguito identificato dalla sigla BG;
- miscela di sodalite e vetro borosilicato nel seguito identificata dalla sigla SOD.BG.

Per ciascuna matrice sono state effettuate prove di lisciviazione a  $90 \pm 2$  °C a tre valori di pH (4 - 7 - 10) e per tre tempi di contatto (1-7-15 giorni); inoltre la matrice SOD.BG è stata studiata anche a  $23 \pm 2$  °C, a pH 7.

La matrice SOD è composta per il 90% da sodalite, per la quale nel seguito si assume la formula "ideale"  $\text{Na}_6 \text{Li}_{1,16} \text{K}_{0,84} \text{Al}_6 \text{O}_{24} \text{Si}_6 \text{Cl}_2$  con peso molecolare 964.113, e per il 10% da una miscela di sali cloruri di Rb, Cs, Sr, Ba, La, Nd.

La matrice BG è composta da una miscela di ossidi prevalentemente di alluminio, boro, calcio, potassio, sodio e silicio.

La matrice SOD.BG è composta per il 75% da SOD e per il 25% da BG.

Le frazioni in massa degli elementi e dei composti di interesse sono riportate nelle Tabelle 1-5.

**Tabella 1. Frazioni in massa dei composti di interesse presenti nella matrice SOD**

<b>Composto</b>	<b>Frazione in massa</b>
Sodalite	0,9000
RbCl	0,0075
CsCl	0,0075
SrCl <sub>2</sub>	0,0075
BaCl <sub>2</sub>	0,0075
LaCl <sub>3</sub>	0,0350
NdCl <sub>3</sub>	0,0350
Totale	1,0000



**Tabella 2. Frazioni in massa degli elementi di interesse presenti nella matrice SOD**

<b>Elemento</b>	<b>Frazione in massa</b>
Li	0,00751603
Na	0,12876396
Al	0,15112155
Si	0,15730476
K	0,03065813
O	0,35844571
Cl <sup>(1)</sup>	0,06618986
Rb	0,00530106
Cs	0,00592065
Sr	0,00414538
Ba	0,00494619
La	0,01982224
Nd	0,02014533
Cl <sup>(2)</sup>	0,03971915
Totale	1,00000000

(1) frazione presente nella sodalite

(2) frazione presente nei cloruri

**Tabella 3. Composizione media di un vetro borosilicato [5]**

<b>Composto</b>	<b>Frazione in massa</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,075
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,193
CaO	0,0013
K <sub>2</sub> O	0,004
Li <sub>2</sub> O	0,0
Na <sub>2</sub> O	0,065
SiO <sub>2</sub>	0,631

**Tabella 4. Frazioni in massa degli elementi di interesse presenti nella matrice BG**

<b>Elemento</b>	<b>Frazione in massa</b>
B	0,0599
Al	0,0395
Si	0,295
Ca	0,00929

**Tabella 5. Frazioni in massa degli elementi di interesse presenti nella matrice SOD.BG**

<b>Elemento</b>	<b>Frazione in massa degli elementi di matrice SOD</b>	<b>Frazioni in massa degli elementi di matrice BG</b>	<b>Frazioni in massa totali</b>
B		0,014975	0,014975
Li	0,00563702		0,00563702
Al	0,11334116	0,009875	0,12321616
Si	0,11797857	0,07375	0,19172857
Rb	0,0039758		0,0039758
Cs	0,00444048		0,00444048
Sr	0,00310903		0,00310903
Ba	0,00370964		0,00370964
La	0,01486668		0,01486668
Nd	0,015109		0,015109

### 3.1 Procedura sperimentale

I test di lisciviazione sono stati eseguiti seguendo le indicazioni del metodo ASTM C1285-02 [4], utilizzando contenitori in PTFE (politetrafluoroetilene) della capacità di 150 ml, sottoposti a pre-lavaggio prima del loro impiego. Per ciascun campione delle matrici analizzate, SOD, BG e SOD.BG, un contenitore con 1 g di polvere a contatto con un volume di 20 ml di lisciviante a pH noto e un contenitore con un identico volume di lisciviante al medesimo pH (campione “bianco”) sono stati posti alla temperatura di  $90 \pm 2$  °C per tre tempi di contatto (1-7-15 giorni). La matrice SOD.BG è stata analizzata anche alla temperatura di  $(23 \pm 2$  °C) a pH 7. I pH iniziali delle soluzioni liscivianti sono stati ottenuti mediante l'utilizzo di soluzioni tampone di  $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (pH acido), di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH neutro) e di  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pH basico). Ogni contenitore è stato pesato prima e dopo il test allo scopo di verificare che la perdita di massa non fosse superiore al 5% della massa iniziale di lisciviante.

Alla fine del tempo di contatto la fase liquida è stata separata dalla fase solida e suddivisa in due frazioni. Una frazione è stata usata per la misura del pH, l'altra è stata sottoposta a filtrazione mediante filtro con membrana da  $0.45 \mu\text{m}$  in PES (polietersolfone), quindi diluita in acido nitrico ultrapuro 1% per la successiva analisi mediante spettrometro di massa ICP-MS calibrato nel range di concentrazioni 0-100  $\mu\text{g/L}$ .

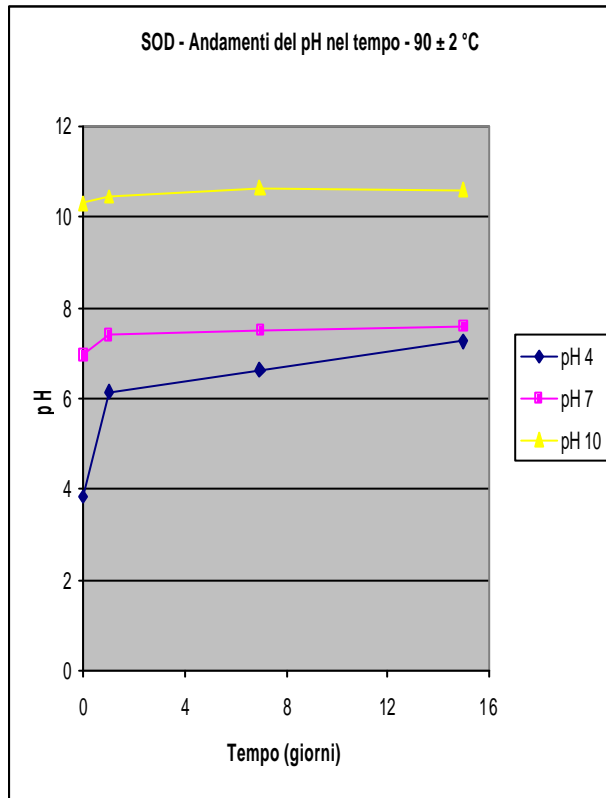
Gli andamenti del pH nei test di lisciviazione effettuati sulle 3 matrici sono riportati in Figura 7.

Le soluzioni tampone si sono dimostrate efficaci nel mantenere il pH stabile nelle prove con la matrice BG e nelle prove con le matrici SOD e SOD.BG a pH 7 e 10, mentre con queste matrici a pH 4 si verifica una crescita del pH nel tempo.

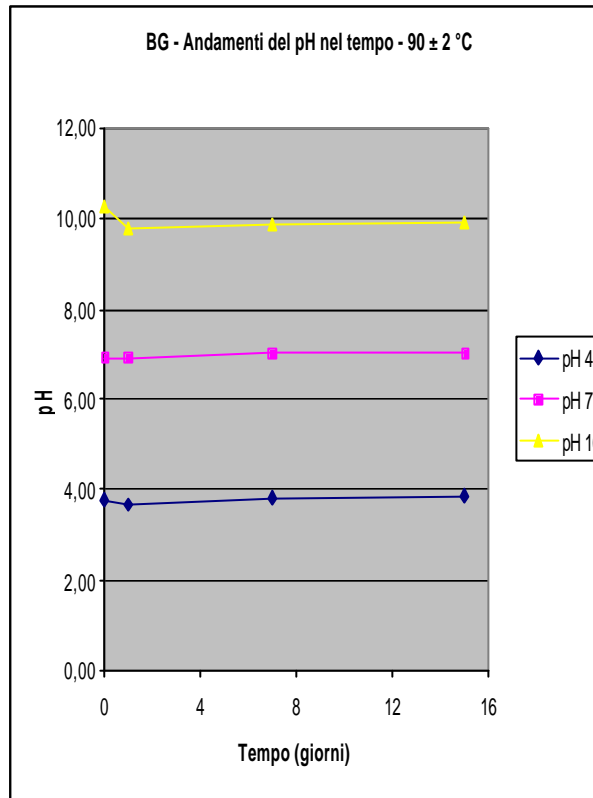
Le masse rilasciate di ciascun elemento sono state calcolate sottraendo le concentrazioni presenti nei campioni “bianchi” dalle concentrazioni misurate nel lisciviato, considerando l'incidenza della perdita di peso sul volume finale del lisciviato, secondo quanto indicato dalla procedura di calcolo della norma ASTM C1285-02 [4].

Gli elementi misurati nel lisciviato delle tre matrici sono i seguenti:

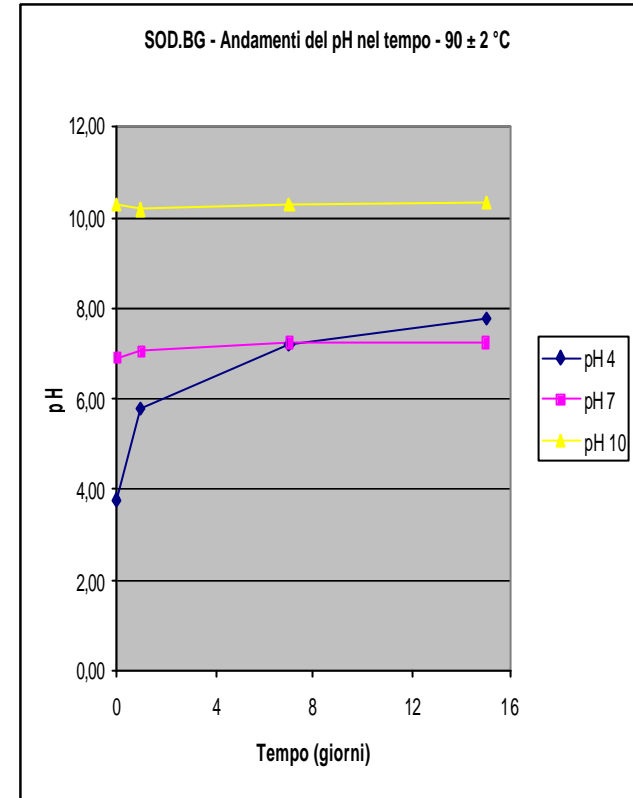
- SOD: Li, Al, Si, Rb, Sr, Cs, Ba, La , Nd
- BG: B, Al, Si, Ca
- SOD.BG: Li, B, Al, Si, Rb, Sr, Cs, Ba, La , Nd



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Andamento del pH nel tempo nei test di lisciviazione: (a) SOD, (b) BG, (c) SOD.BG

### 3.2 Risultati dei test di lisciviazione: matrice SOD

Il rilascio normalizzato  $NL_i$  è stato calcolato per ciascun elemento “ $i$ ” secondo la seguente formula:

$$NL_i = \frac{c_i}{f_i \cdot (SA/V)} \quad (3)$$

dove:

- $NL_i$  = rilascio normalizzato,  $g \cdot m^{-2}$  ;  
 $c_i$  = concentrazione dell'elemento “ $i$ ” nel lisciviato,  $g / L$  ;  
 $f_i$  = frazione dell'elemento “ $i$ ” presente nel campione prima della lisciviazione, adimensionale;  
 $SA/V$  = area della superficie del campione divisa per il volume del lisciviato,  $m^2 / L$ .

Le frazioni di ciascun elemento di interesse presente nella matrice SOD sono quelle riportate in Tabella. 2.

L'area della superficie  $SA$  del campione di polvere di sodalite è stata stimata seguendo la procedura riportata nell'Appendice X1 della norma ASTM C1285-02 [4], assumendo che le particelle di sodalite abbiano forma sferica con diametro  $9,40 \cdot 10^{-5}$  m, pari al valore medio della distribuzione granulometrica ( $6,3 \cdot 10^{-5}$  m  $\div$   $1,25 \cdot 10^{-4}$  m). Considerando che la densità delle particelle di sodalite, misurata nei laboratori di ENEA mediante picnometria ad elio, è pari a  $2,325 \cdot 10^6$  g/m<sup>3</sup>, si ottiene un rapporto  $SA/V$  di  $1,37$  m<sup>2</sup> / L.

I rilasci normalizzati di Li, Al, Si, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Nd riportati in Figura 8, mostrano un andamento prevalentemente costante nel tempo e un maggior rilascio sia di elementi di matrice che di elementi di fissione a pH acido. In Tabella 6 sono confrontati i rilasci normalizzati misurati dopo 15 giorni al variare del pH.

Di particolare interesse è l'andamento dell'alluminio, che viene maggiormente lisciviato a pH sia acidi che basici, dato il suo noto comportamento anfotero.

Il rateo di rilascio normalizzato  $NR_i$  è stato calcolato per ciascun elemento “ $i$ ” secondo la seguente formula:


$$NR_i = \frac{c_i}{f_i \cdot (SA/V) \cdot t} \quad (4)$$

dove:

- $NR_i$  = rateo di rilascio normalizzato,  $g \cdot m^{-2} \cdot giorno^{-1}$ ;  
 $c_i$  = concentrazione dell'elemento “ $i$ ” nel lisciviato,  $g / L$  ;  
 $f_i$  = frazione dell'elemento “ $i$ ” presente nel campione prima della lisciviazione, adimensionale;  
 $SA/V$  = area della superficie del campione divisa per il volume del lisciviato,  $m^2 / L$ ;  
 $t$  = durata del test, giorni.

I ratei di rilascio normalizzati di Li, Al, Si, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Nd sono riportati in Figura 9.



 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> LP2 – E4	<b>Distrib.</b> R	<b>Pag.</b> 17	<b>di</b> 37
--	---	----------------------	-------------------	-----------------

La percentuale di rilascio (adimensionale) è stata calcolata per ciascun elemento “*i*” secondo la seguente formula:

$$(S a_i / a_0) \times 100 \quad (5)$$

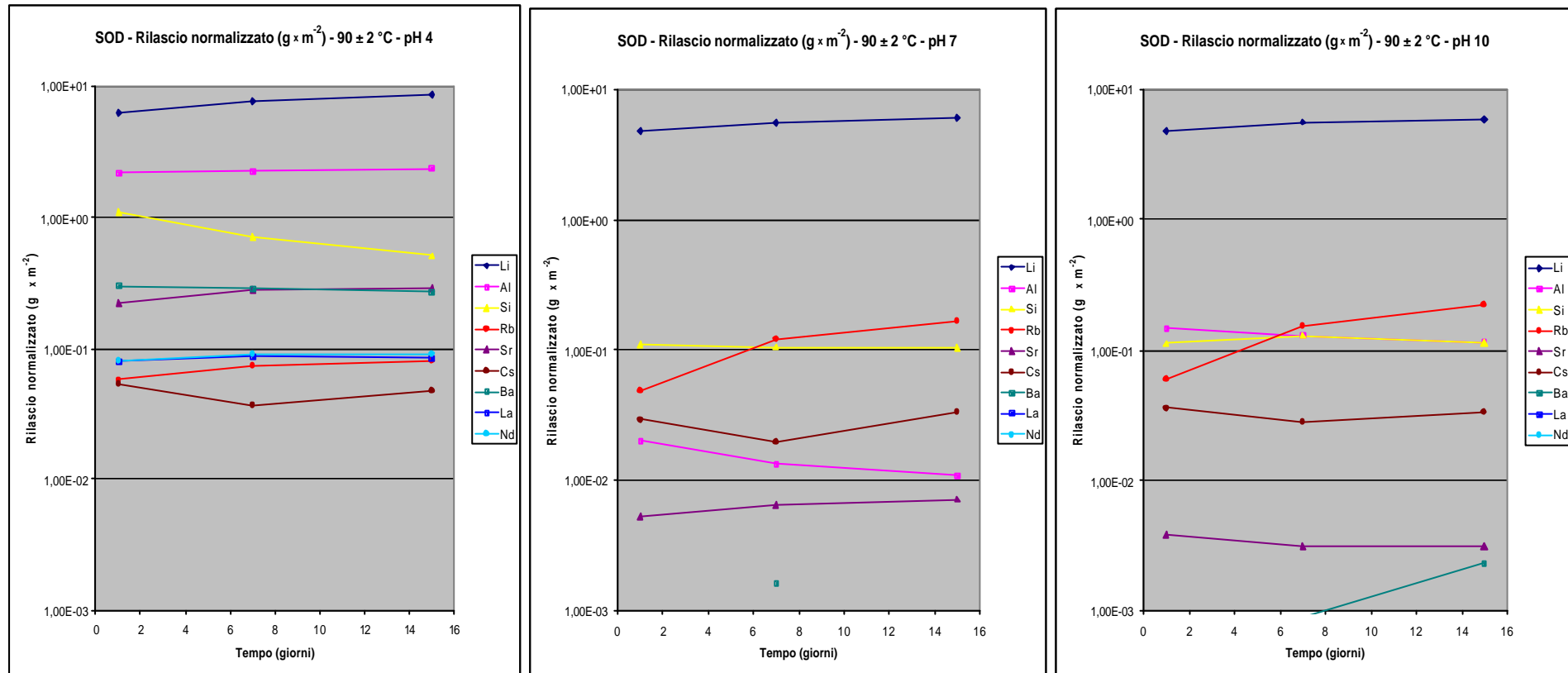
dove:

$a_i$  = peso in kilogrammi dell’ *i*-esimo elemento lisciviato durante ciascun intervallo di tempo

$a_0$  = peso in kilogrammi dell’ *i*-esimo elemento inizialmente presente nel campione.

Le percentuali di rilascio di Li, Al, Si, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Nd sono riportate in Figura 10. In Tabella 7 sono confrontate le percentuali di rilascio misurate dopo 15 giorni al variare del pH.

Tra gli elementi salini si rileva una marcata lisciviazione percentuale del litio pari al 24% a pH 4.



**Figura 8. Rilasci normalizzati della matrice SOD al variare del pH**

**Tabella 6. SOD: rilascio normalizzato ( $g \times m^{-2}$ ) dopo 15 giorni a  $90 \pm 2^\circ C$ .**

pH	Li	Al	Si	Rb	Sr	Cs	Ba	La	Nd
4	8,74E+00	2,35E+00	5,09E-01	7,99E-02	2,89E-01	4,75E-02	2,69E-01	8,46E-02	9,06E-02
7	6,05E+00	1,08E-02	1,04E-01	1,66E-01	7,15E-03	3,37E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
10	5,95E+00	1,14E-01	1,15E-01	2,23E-01	3,15E-03	3,33E-02	2,34E-03	0,00E+00	0,00E+00

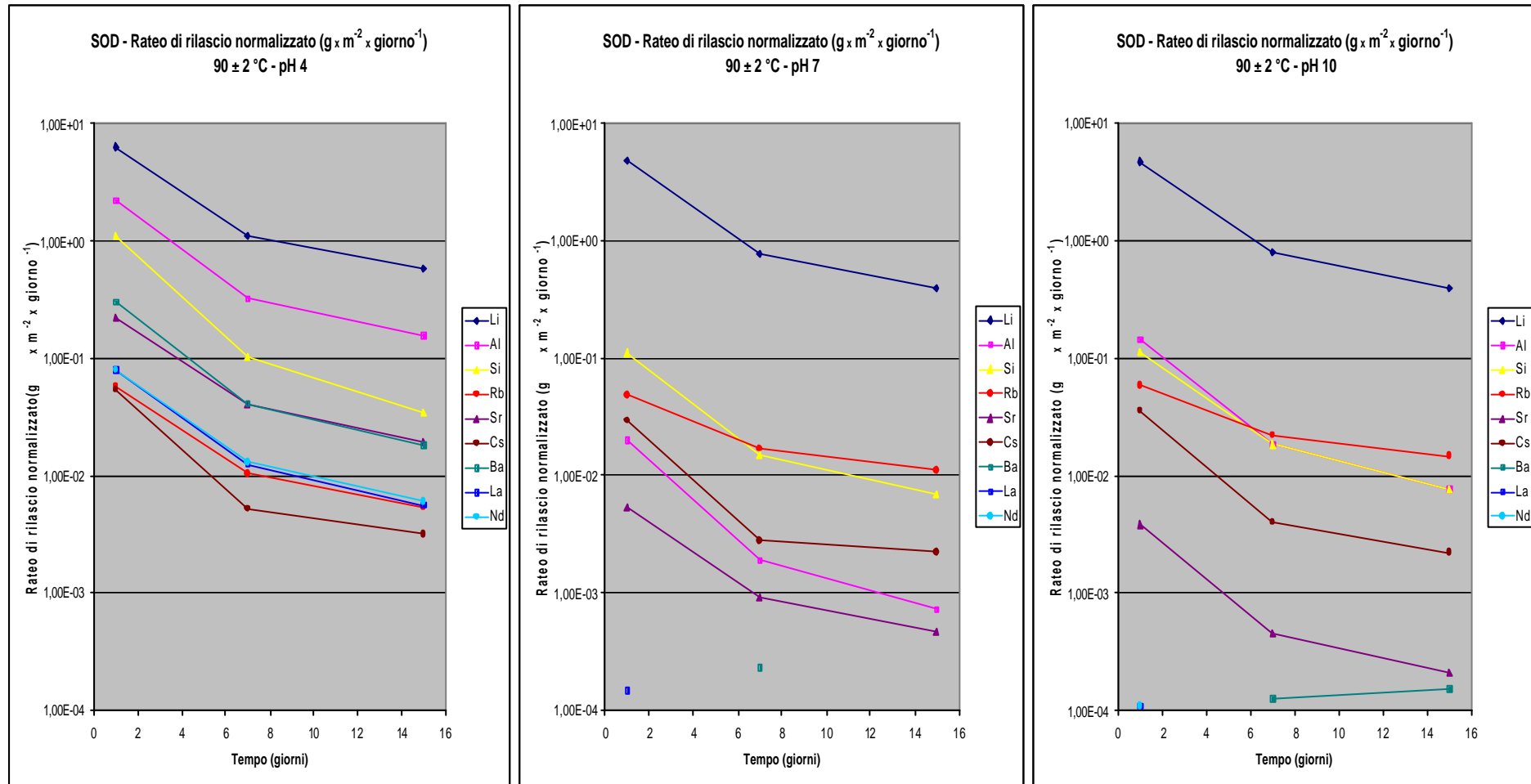
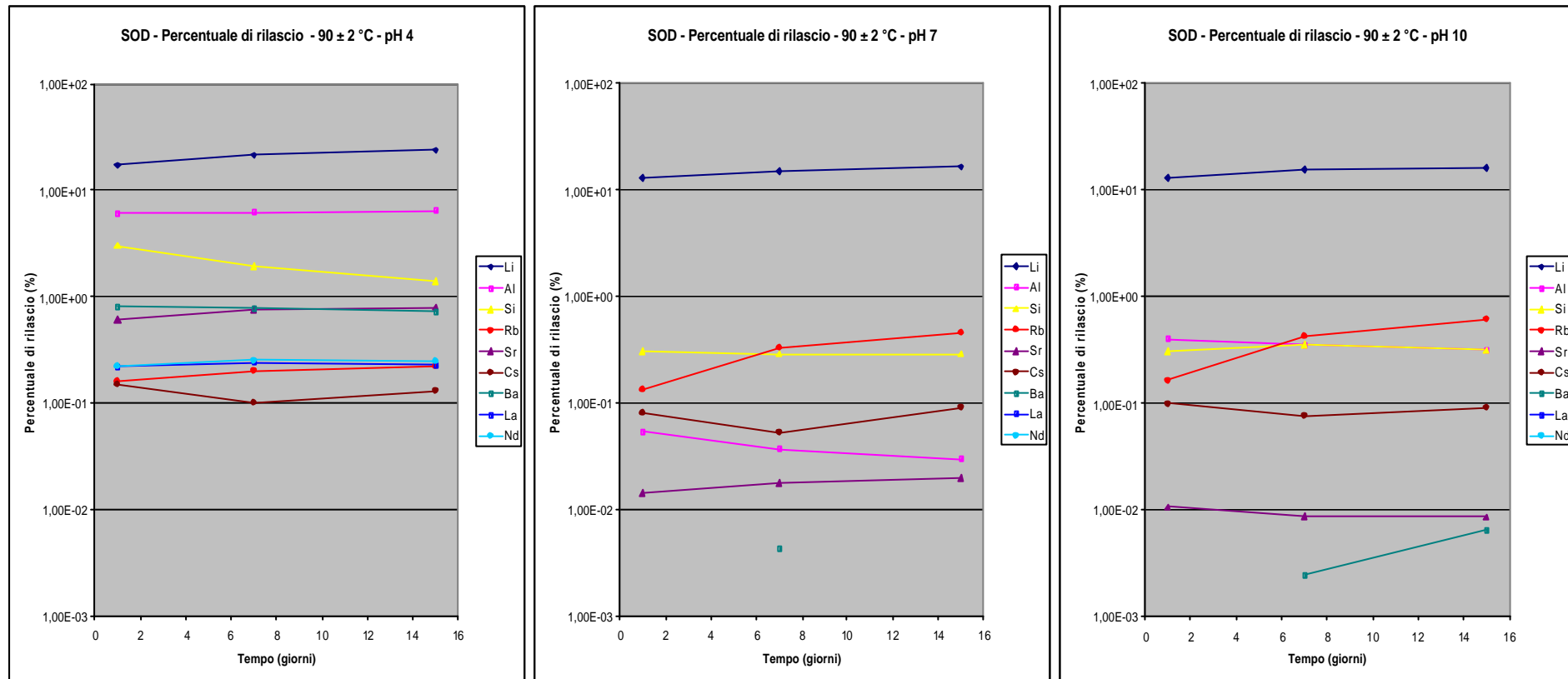



Figura 9. Ratei di rilascio normalizzati della matrice SOD al variare del pH



**Figura 10. Percentuale di rilascio della matrice SOD al variare del pH**

**Tabella 7. SOD: percentuale di rilascio (%) dopo 15 giorni a 90 ± 2°C.**

pH	Li	Al	Si	Rb	Sr	Cs	Ba	La	Nd
4	2,40E+01	6,45E+00	1,40E+00	2,19E-01	7,94E-01	1,30E-01	7,38E-01	2,32E-01	2,49E-01
7	1,66E+01	2,98E-02	2,87E-01	4,54E-01	1,96E-02	9,25E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
10	1,63E+01	3,12E-01	3,16E-01	6,11E-01	8,65E-03	9,14E-02	6,42E-03	0,00E+00	0,00E+00

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> LP2 – E4	<b>Distrib.</b> R	<b>Pag. di</b> 21 37
--	---	----------------------	-------------------------

### 3.3 Risultati dei test di lisciviazione: vetro borosilicato, BG

Il rilascio normalizzato  $NL_i$  è stato calcolato per ciascun elemento “*i*” secondo la formula (3).

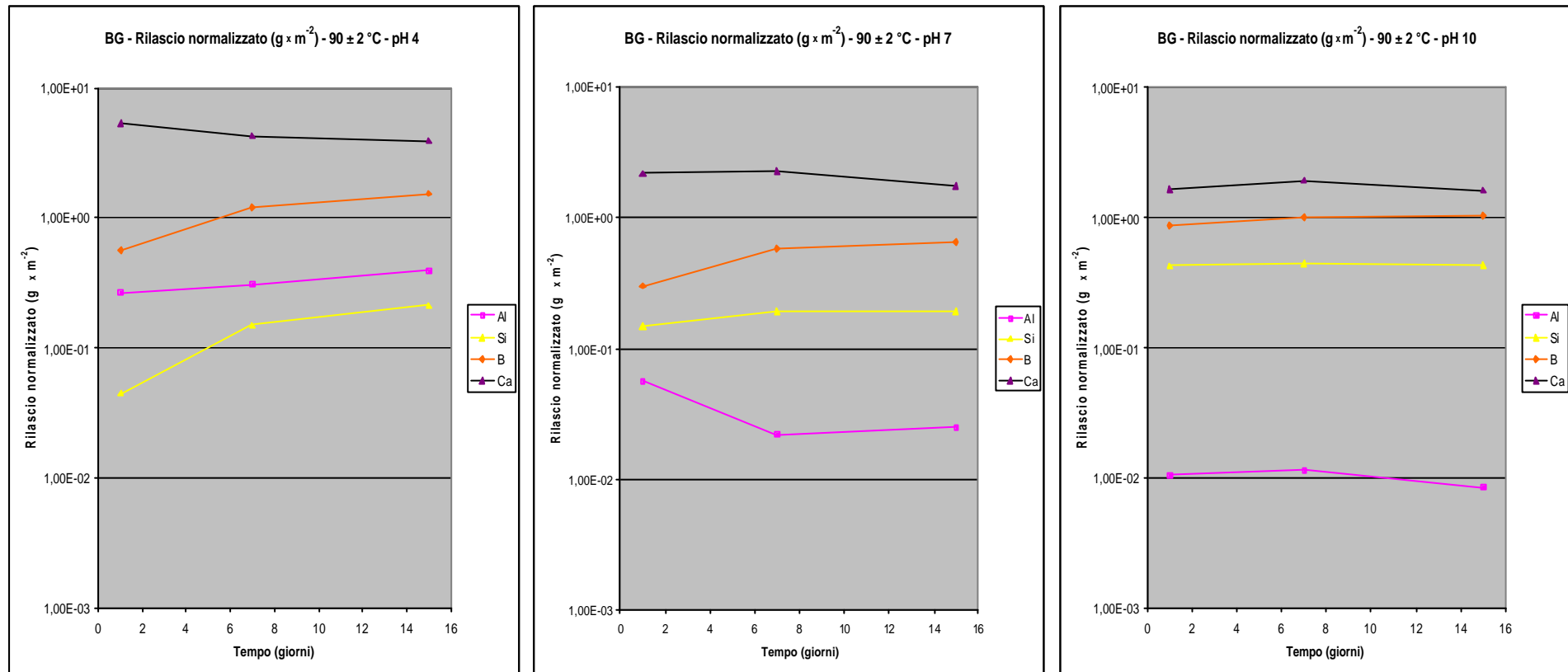
Le frazioni di ciascun elemento di interesse presente nella matrice BG sono quelle riportate in Tabella 4. L’area della superficie  $SA$  del campione di polvere di vetro borosilicato è stata stimata seguendo la procedura riportata nell’Appendice X1 della norma ASTM C1285-02 [4], assumendo che le particelle di sodalite abbiano forma sferica con diametro  $9,40 \cdot 10^{-5}$  m, pari al valore medio della distribuzione granulometrica ( $6,3 \cdot 10^{-5}$  m  $\div$   $1,25 \cdot 10^{-4}$  m). Considerando che la densità delle particelle di vetro borosilicato, misurata nei laboratori di ENEA mediante picnometria ad elio, è pari a  $2,745 \cdot 10^6$  g/m<sup>3</sup>, si ottiene un rapporto  $SA/V$  di  $1,16$  m<sup>2</sup> / L.

I rilasci normalizzati di Li, Al, Si, Ca sono riportati in Figura 11. In Tabella 8 sono confrontati i rilasci normalizzati misurati dopo 15 giorni al variare del pH.

Il rateo di rilascio normalizzato  $NR_i$  è stato calcolato per ciascun elemento “*i*” secondo la formula (4). I ratei di rilascio normalizzati di Li, Al, Si, Ca sono riportati in Figura 12.

La percentuale di rilascio (adimensionale) è stata calcolata per ciascun elemento “*i*” secondo la formula (5). Le percentuali di rilascio di Li, Al, Si, Ca sono riportate in Figura 13. In Tabella. 9 sono confrontate le percentuali di rilascio misurate dopo 15 giorni al variare del pH.





**Figura 11. Rilasci normalizzati della matrice BG al variare del pH**

**Tabella 8. BG: rilascio normalizzato ( $g \times m^{-2}$ ) dopo 15 giorni a  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

pH	Al	Si	B	Ca
4	3,90E-01	2,10E-01	1,53E+00	3,95E+00
7	2,46E-02	1,94E-01	6,48E-01	1,73E+00
10	8,40E-03	4,32E-01	1,03E+00	1,63E+00

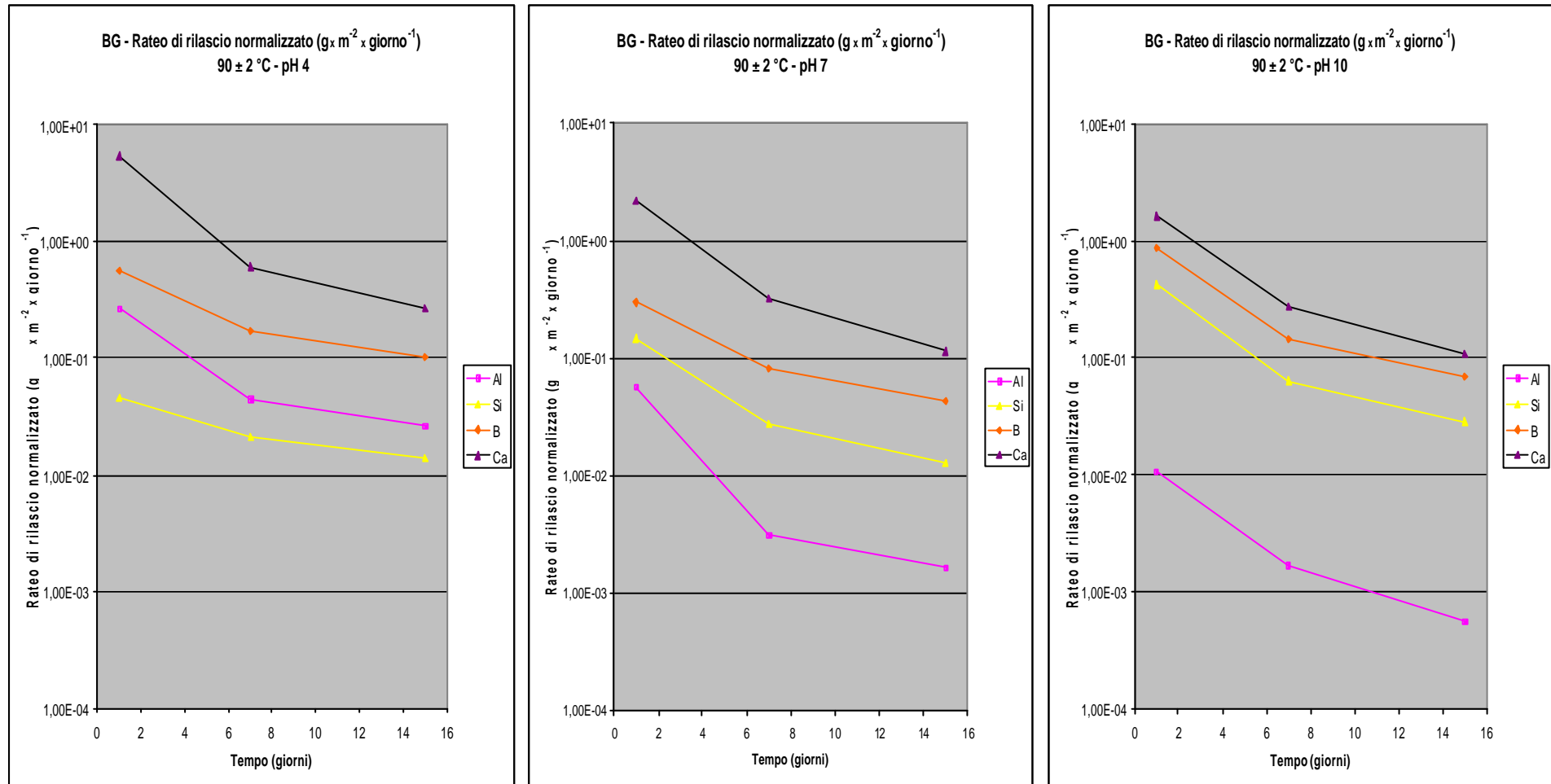
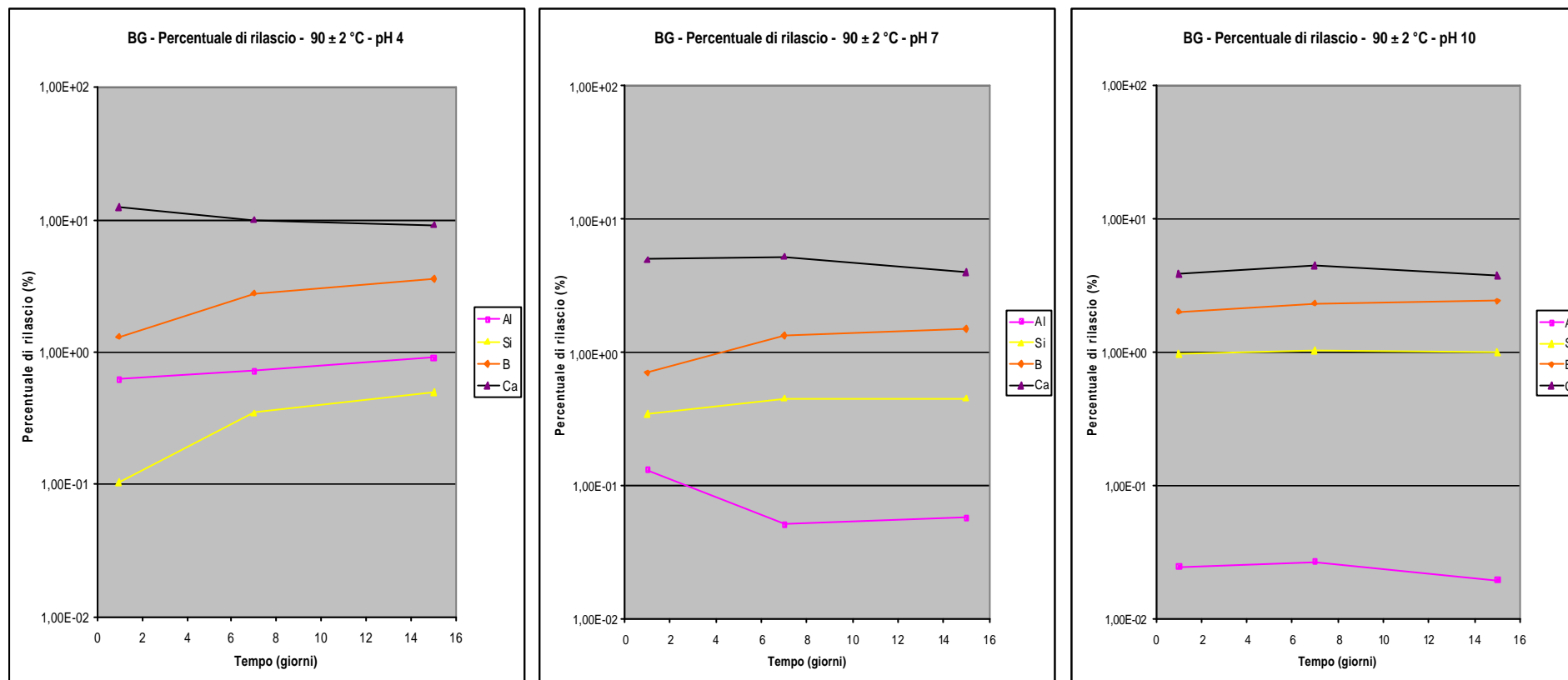


Figura 12. Ratei di rilascio normalizzati della matrice BG al variare del pH



**Figura 13. Percentuale di rilascio della matrice BG al variare del pH**

**Tabella 9. BG: percentuale di rilascio (%) dopo 15 giorni a 90 ± 2°C.**

pH	Al	Si	B	Ca
4	9,07E-01	4,89E-01	3,55E+00	9,18E+00
7	5,72E-02	4,52E-01	1,51E+00	4,02E+00
10	1,95E-02	1,00E+00	2,40E+00	3,78E+00

### 3.4 Risultati dei test di lisciviazione: matrice SOD.BG

Il rilascio normalizzato  $NL_i$  è stato calcolato per ciascun elemento “*i*” secondo la formula (3).

Le frazioni di ciascun elemento di interesse presente nella matrice SOD.BG sono quelle riportate in Tabella 5. L’area della superficie  $SA$  del campione di polvere di vetro borosilicato è stata stimata seguendo la procedura riportata nell’Appendice X1 della norma ASTM C1285-02 [4], assumendo che le particelle di sodalite abbiano forma sferica con diametro  $9,40 \cdot 10^{-5}$  m, pari al valore medio della distribuzione granulometrica ( $6,3 \cdot 10^{-5}$  m  $\div$   $1,25 \cdot 10^{-4}$  m). Considerando che la densità delle particelle della matrice, misurata nei laboratori di ENEA mediante picnometria ad elio, è pari a  $2,430 \cdot 10^6$  g/m<sup>3</sup> si ottiene un rapporto  $SA/V$  di  $1,31$  m<sup>2</sup> / L.

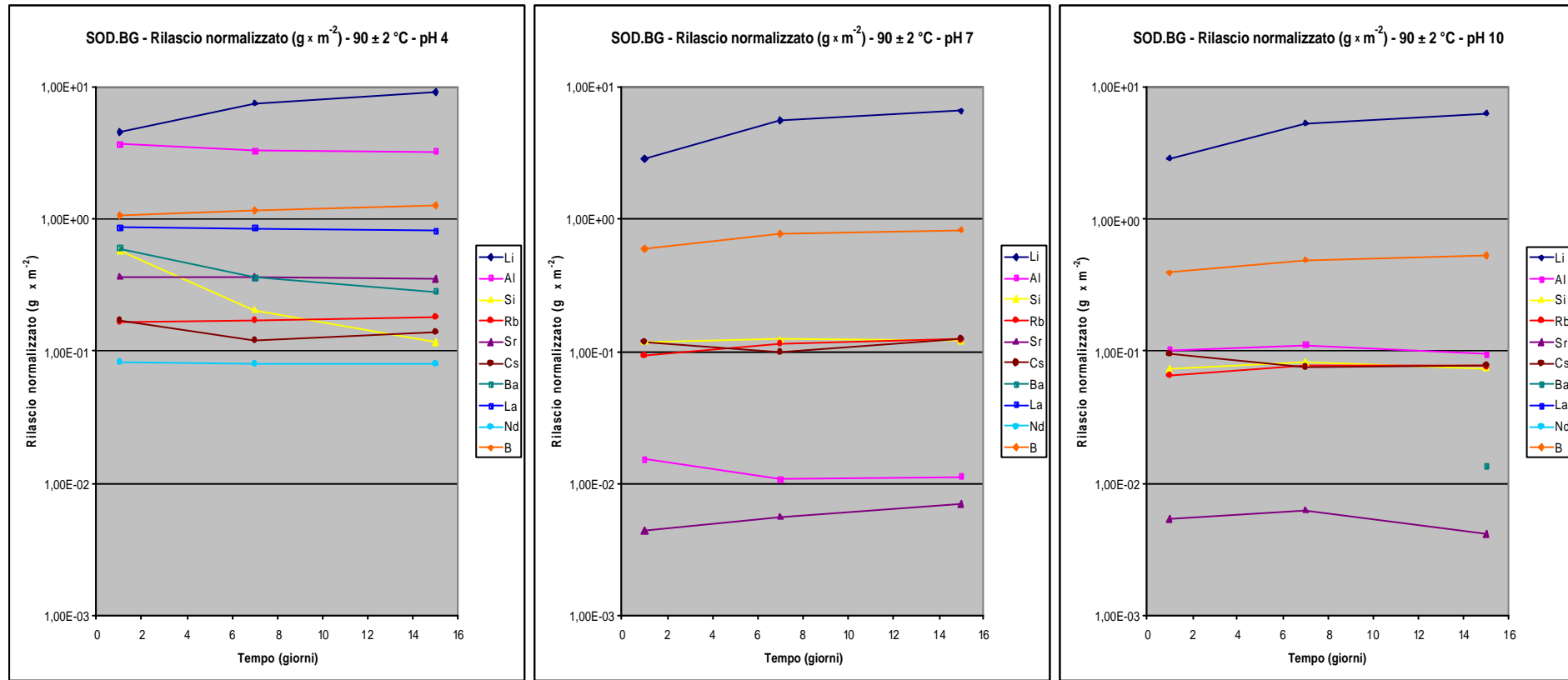
I rilasci normalizzati di Li, B, Al, Si, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Nd riportati in Figura 14, mostrano un andamento prevalentemente costante nel tempo e un maggior rilascio sia di elementi di matrice che di elementi di fissione a pH acido. In particolare il rilascio di lantanio risulta particolarmente marcato sia rispetto agli altri elementi di fissione sia a quanto osservato per la matrice SOD. Anche in questo caso l’alluminio viene rilasciato maggiormente a pH sia acidi che basici, a conferma del suo comportamento anfotero.

In Tabella. 10 sono confrontati i rilasci normalizzati misurati dopo 15 giorni al variare del pH a temperatura  $90 \pm 2$  °C e i rilasci normalizzati misurati a pH 7 a  $23 \pm 2$  °C e a  $90 \pm 2$  °C.

Il rateo di rilascio normalizzato  $NR_i$  è stato calcolato per ciascun elemento “*i*” secondo la formula (4). I ratei di rilascio normalizzati di Li, B, Al, Si, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Nd sono riportati in Figura 15.

La percentuale di rilascio è stata calcolata per ciascun elemento “*i*” secondo la formula (5). Le percentuali di rilascio di Li, B, Al, Si, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Nd sono riportate in Figura 16. In Tabella 11 sono confrontate le percentuali di rilascio misurate dopo 15 giorni al variare del pH a temperatura  $90 \pm 2$  °C e le percentuali di rilascio misurate a pH 7 a  $23 \pm 2$  °C e a  $90 \pm 2$  °C.

Analogamente a quanto osservato per la matrice SOD si rileva una marcata lisciviazione percentuale del litio pari al 24% a pH 4.



**Figura 14. Rilasci normalizzati della matrice SOD.BG al variare del pH**

**Tabella 10. SOD.BG: rilascio normalizzato ( $g \times m^{-2}$ ) dopo 15 giorni.**

pH	T	Li	B	Al	Si	Rb	Sr	Cs	Ba	La	Nd
4	90 ± 2 °C	9,22E+00	1,27E+00	3,25E+00	1,18E-01	1,82E-01	3,57E-01	1,38E-01	2,81E-01	8,14E-01	7,98E-02
7	90 ± 2 °C	6,56E+00	8,34E-01	1,12E-02	1,21E-01	1,22E-01	7,05E-03	1,24E-01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
10	90 ± 2 °C	6,30E+00	5,32E-01	9,54E-02	7,46E-02	7,73E-02	4,14E-03	7,83E-02	1,36E-02	0,00E+00	0,00E+00
7	23 ± 2 °C	1,11E+00	3,41E-01	1,03E-02	8,70E-02	6,47E-02	8,82E-03	8,20E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00



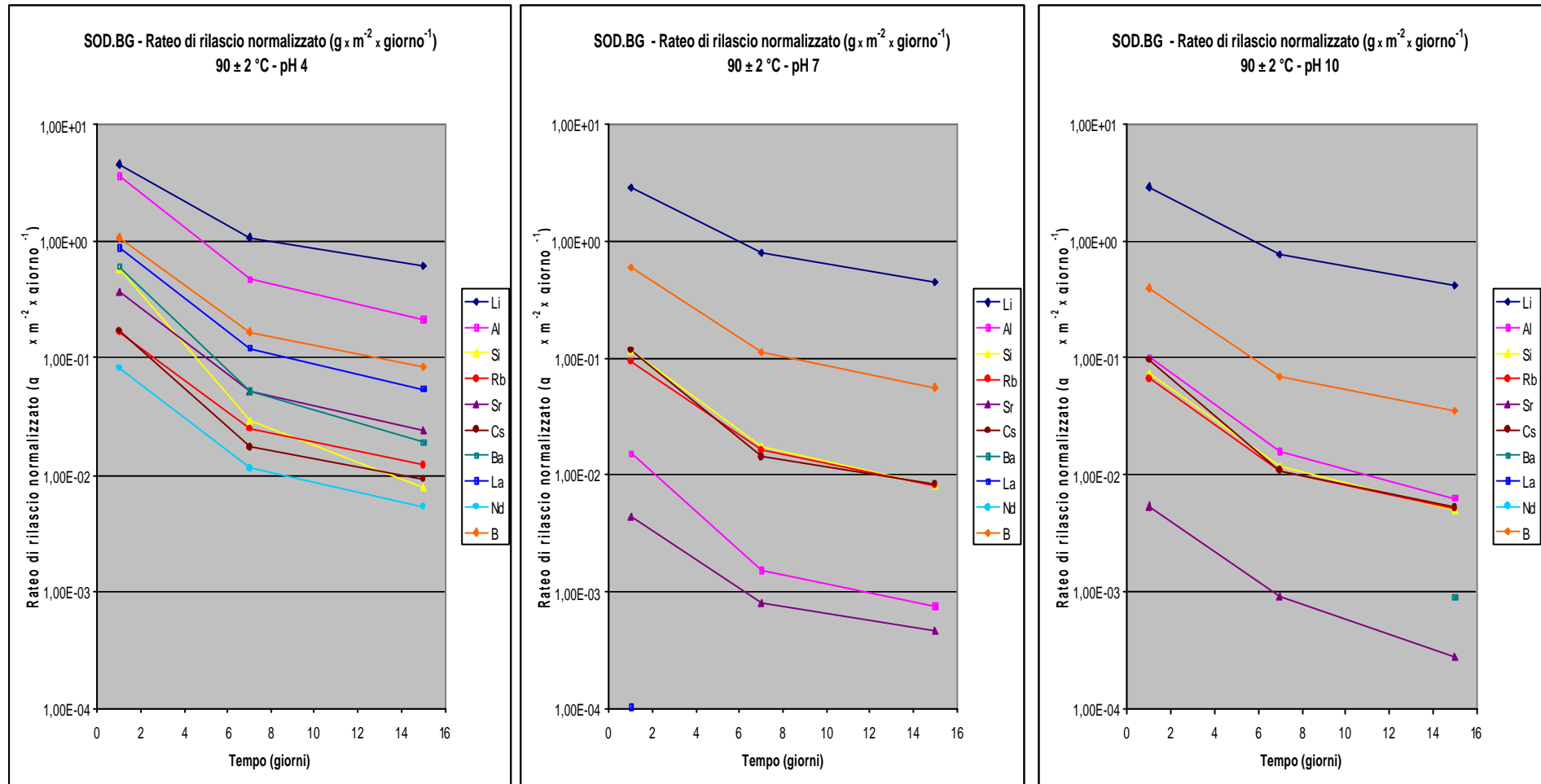
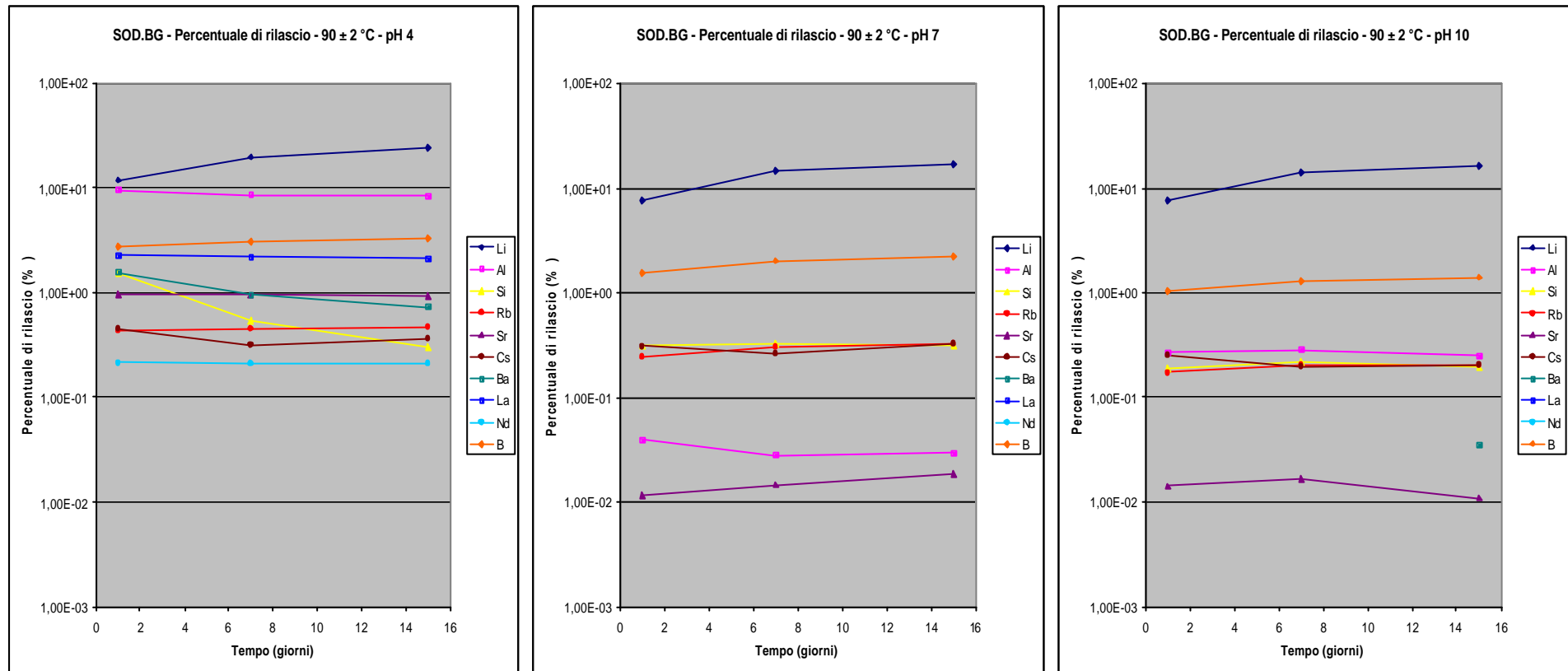


Figura 15. Ratei di rilascio normalizzati della matrice SOD.BG al variare del pH



**Figura 16. Percentuale di rilascio della matrice SOD.BG al variare del pH**

**Tabella 11. SOD.BG percentuale di rilascio (%) a 15 giorni.**

pH	T	Li	B	Al	Si	Rb	Sr	Cs	Ba	La	Nd
4	90 ± 2 °C	2,42E+01	3,33E+00	8,54E+00	3,09E-01	4,78E-01	9,39E-01	3,64E-01	7,38E-01	2,14E+00	2,10E-01
7	90 ± 2 °C	1,72E+01	2,19E+00	2,94E-02	3,18E-01	3,20E-01	1,85E-02	3,26E-01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
10	90 ± 2 °C	1,65E+01	1,40E+00	2,51E-01	1,96E-01	2,03E-01	1,09E-02	2,06E-01	3,58E-02	0,00E+00	0,00E+00
7	23 ± 2 °C	2,91E+00	8,95E-01	2,70E-02	2,29E-01	1,70E-01	2,32E-02	2,15E-01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

### 3.5 Confronto risultati test di lisciviazione matrici SOD e SOD.BG

Al fine di confrontare il comportamento delle matrici SOD e SOD.BG sono stati calcolati i rilasci normalizzati complessivi di Rb, Sr, Cs, Ba, La, Nd dopo 15 giorni a  $90 \pm 2$  °C al variare del pH. In Tabella 12 si riportano i risultati di tale confronto.

La matrice SOD.BG trattiene maggiormente gli elementi di fissione a pH basici, mentre ha un comportamento paragonabile alla matrice SOD a pH neutri. A pH acido la matrice SOD.BG presenta un maggior rilascio di elementi di fissione, in parte attribuibile al rilevante rilascio di lantanio.

**Tabella 12. Rilasci normalizzati ( $\text{g} \times \text{m}^{-2}$ ) complessivi di Rb, Cs, Sr Ba, La, Nd dopo 15 giorni.**

pH	SOD	SOD.BG
4	8,61E-01	1,85E+00
7	2,06E-01	2,53E-01
10	2,61E-01	1,73E-01

### 3.6 Analisi SEM

Analisi SEM sono state condotte sulle 3 matrici prima e dopo i test di lisciviazione.

Nelle Figure 17-23 si riportano le immagini della matrice SOD.BG prima della lisciviazione e dopo 15 giorni a temperatura  $90 \pm 2$  °C a pH 4, 7 e 10.

In particolare, nelle Figure 18 e 22, si notano gli effetti del processo di degradazione della matrice già evidenziati dai rilasci più marcati a pH acido.

Nelle figure 19, 20 e 23 si rileva la comparsa di fori sulla superficie dei granuli a pH neutro e a pH basico.

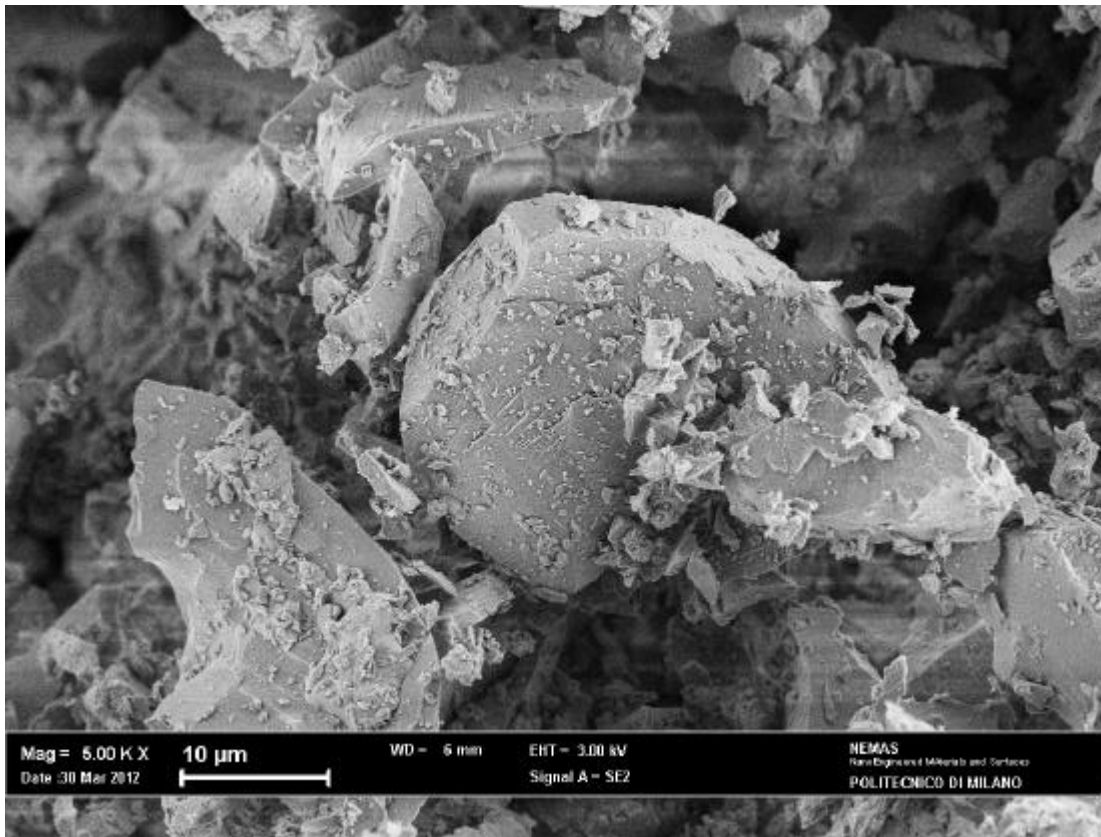


Figura 17. SOD.BG prima della lisciviazione. Ingrandimento 5000x

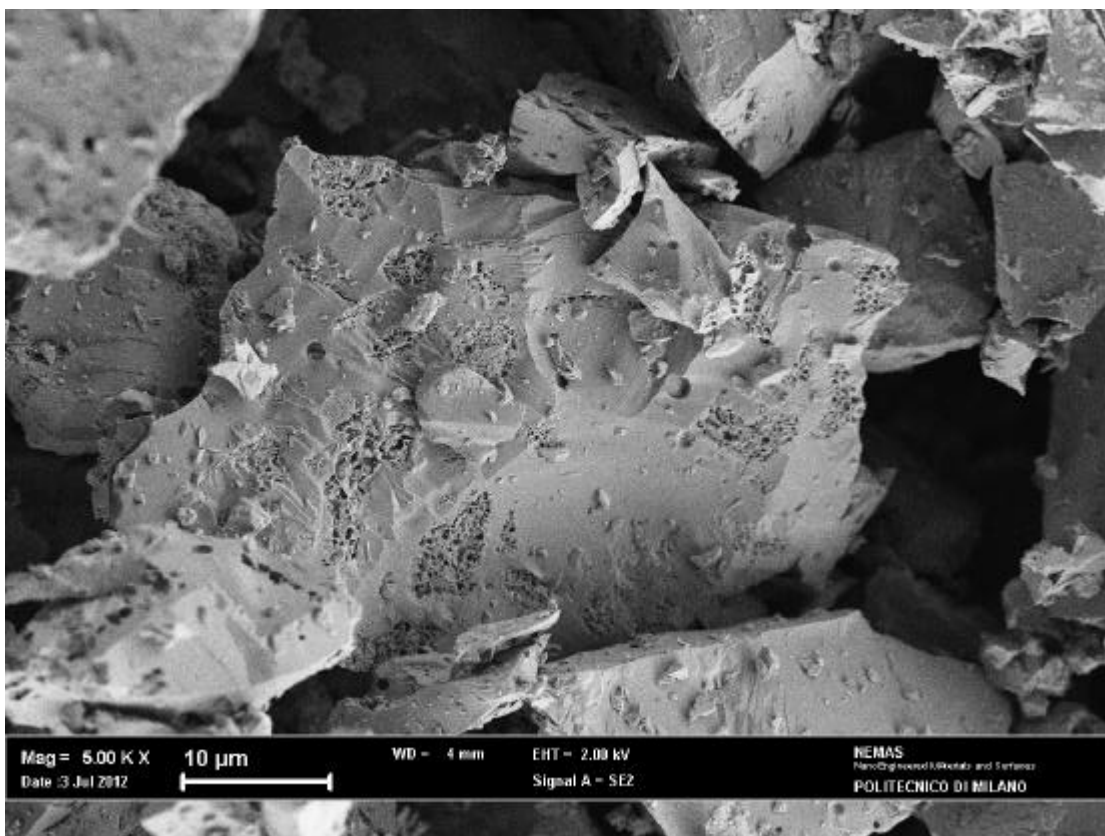


Figura 18. SOD.BG dopo 15 giorni a  $90 \pm 2$  °C e pH 4. Ingrandimento 5000x



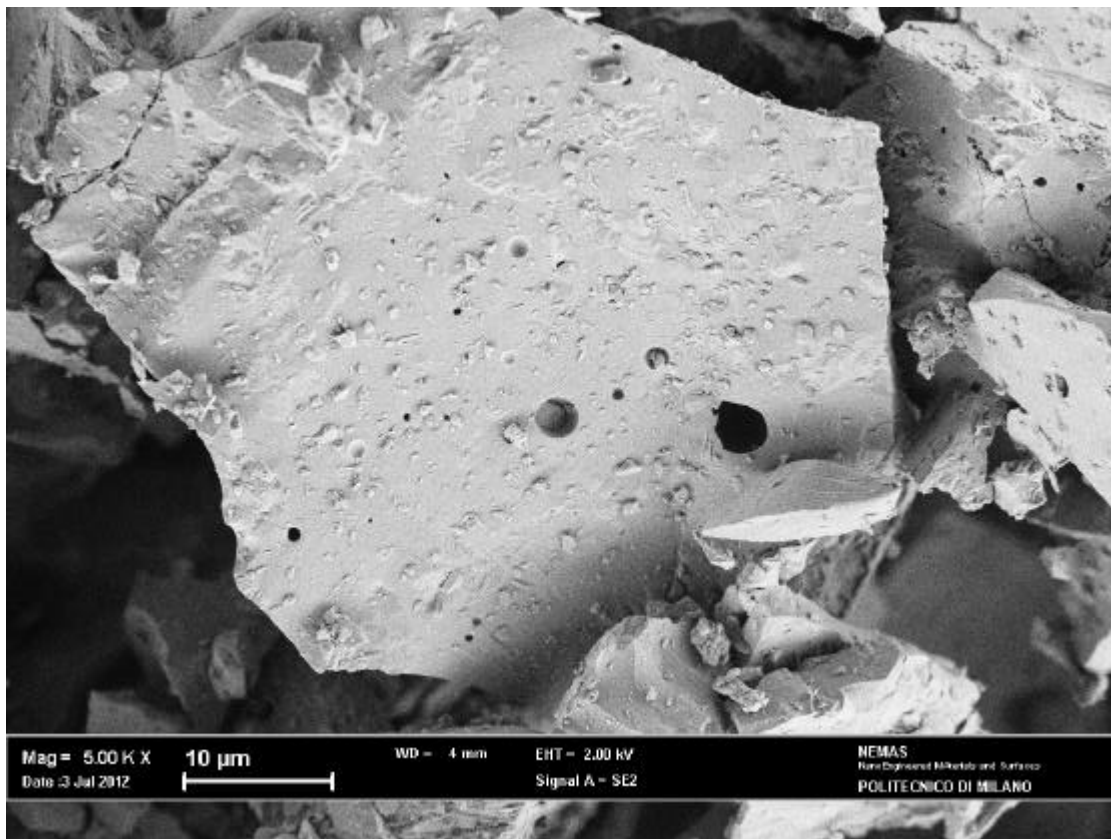


Figura 19. SOD.BG dopo 15 giorni a  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH 7. Ingrandimento 5000x

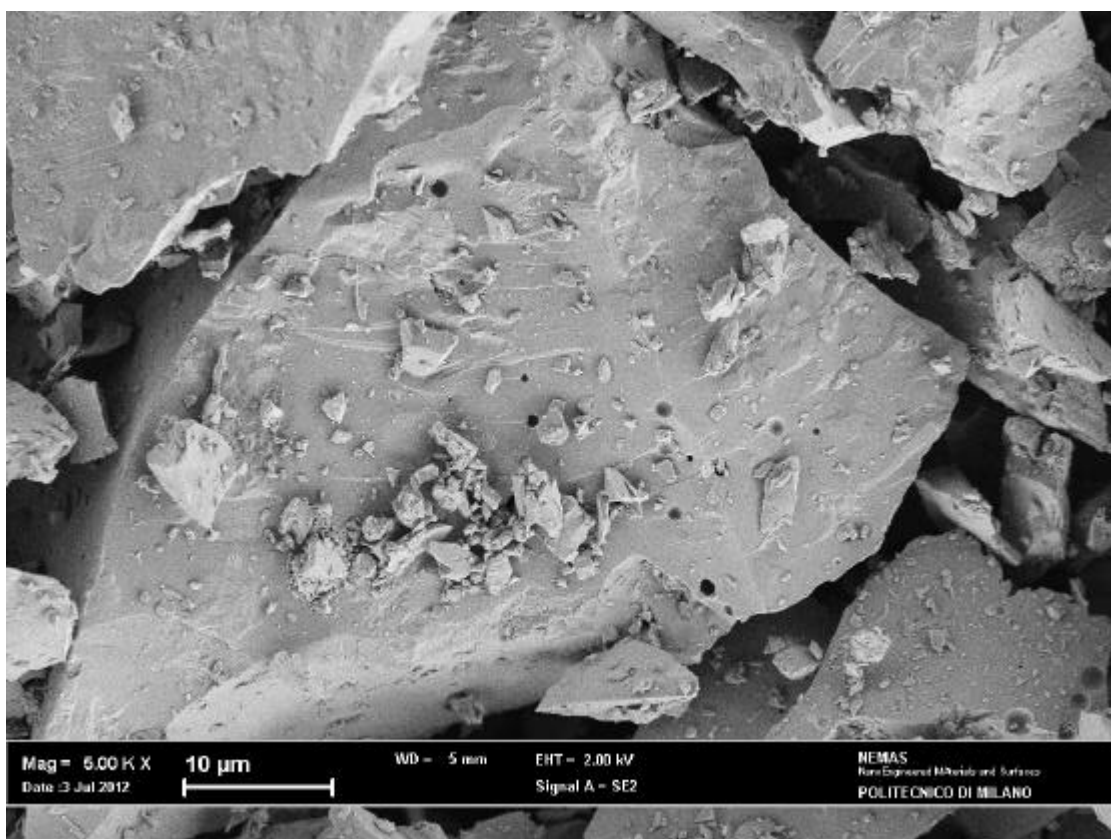


Figura 20. SOD.BG dopo 15 giorni a  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH 10. Ingrandimento 5000x



Figura 21. SOD.BG prima della lisciviazione. Ingrandimento 20000x

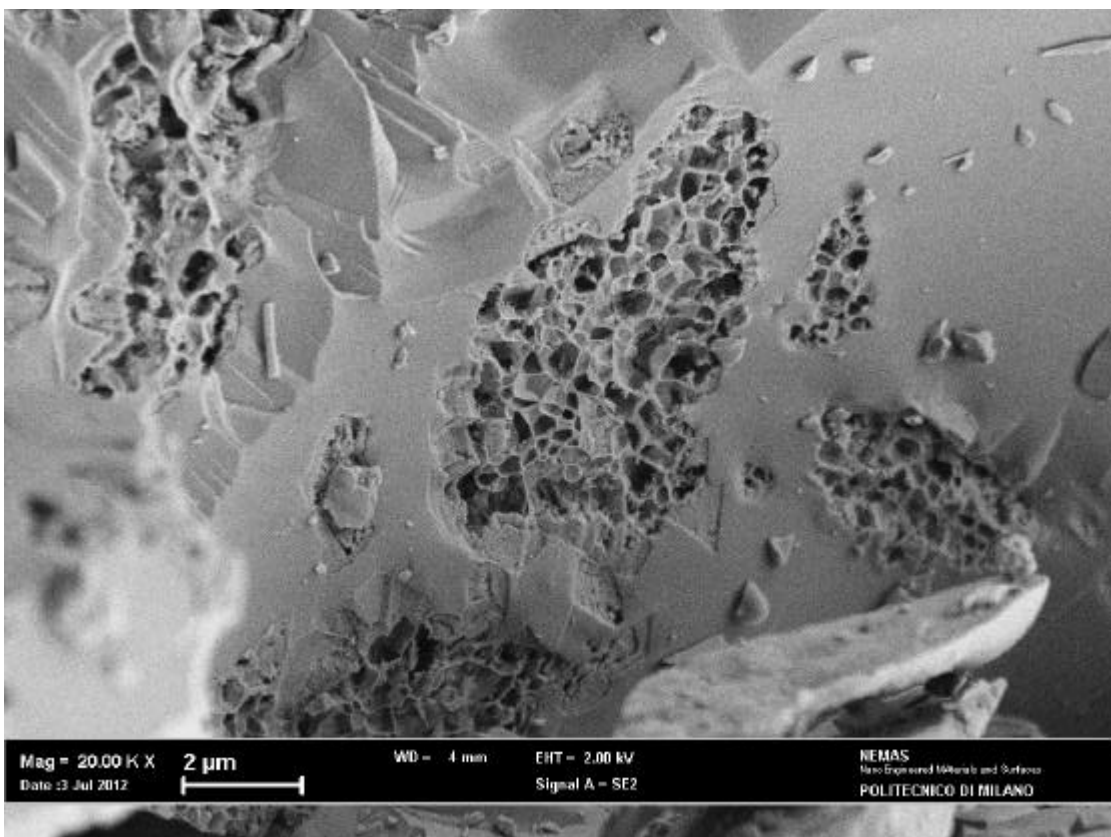


Figura 22. SOD.BG dopo 15 giorni a  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH 4. Ingrandimento 20000x

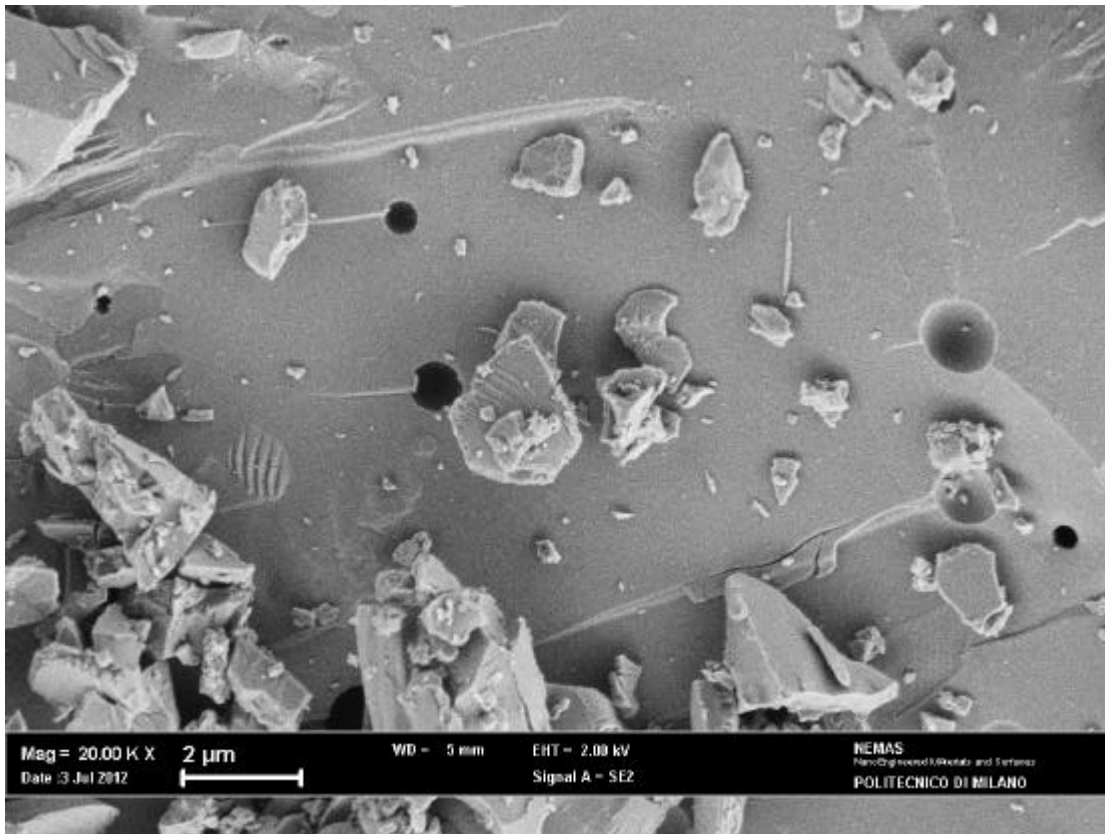


Figura 23. SOD.BG dopo 15 giorni a  $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH 10. Ingrandimento 20000x




## 4. CONCLUSIONI

Il lavoro sperimentale dimostra come la sodalite sia una matrice idonea al condizionamento dei rifiuti salini derivanti dai processi di elettrorefinazione. Tale matrice può essere sintetizzata sia mediante *Hot Isostatic Pressing* a caldo, sia mediante il processo di *Pressureless Consolidation*, messo a punto in anni recenti dall'*Idaho National Laboratory*.

Il rilascio delle varie specie presenti nel rifiuto condizionato, sia di quelle afferenti alla matrice (in particolare alluminio e silicio), sia di quelle introdotte con i sali (metalli alcalini, alcalino-terrosi e lantanidi), è fortemente condizionato da fattori esterni, in particolare dal pH. Più precisamente, un pH acido aumenta il tasso di lisciviazione per tutti gli elementi presi in esame, mentre quest'ultimo tende a diminuire verso pH sempre più elevati, fatta eccezione, come da aspettative, per l'alluminio, a seguito del suo ben noto carattere anfotero. Il rilascio aumenta inoltre, come è logico, con l'aumentare della temperatura, passando da quella ambiente a 90°C. Va inoltre rilevato come il comportamento degli ioni salini introdotti con la miscela di rifiuti sia coerente con la natura degli stessi: si nota così un maggior rilascio per gli ioni monovalenti di elementi alcalini (rubidio e cesio), più difficili da trattenere e conseguentemente più "mobili" nell'ambiente; un rilascio intermedio per gli ioni bivalenti dei metalli alcalino-terrosi (stronzio e bario); un rilascio minore per gli ioni trivalenti dei metalli delle terre rare (neodimio), con l'eccezione del lantanio, che presenta, a pH acido, un rilascio maggiore rispetto a quello che ci si sarebbe potuto attendere.


Le esperienze condotte evidenziano infine il ruolo del vetro borosilicato, aggiunto alla matrice sodalitica per migliorarne le proprietà chimico-fisico-meccaniche. I rilasci complessivi vengono esaltati a pH acido, mentre tendono a diminuire a pH alcalino, segno di una accresciuta capacità di "attacco" chimico in condizioni acide. Va tuttavia evidenziato che il maggior rilascio a pH acido da parte della matrice SOD.BG rispetto alla matrice SOD è in parte attribuibile al rilevante rilascio di lantanio. Viene in tal modo confermata la necessità di evitare siti ad elevato grado di acidità per lo smaltimento dei rifiuti condizionati.



 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> NNFISS – LP2 – 099	<b>Distrib.</b> L	<b>Pag. di</b> 35 37
--	---	----------------------	-------------------------

## 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] H.F. McFarlane, K.M. Goff, F.S. Felicione, C.C. Dwight, and D.B. Barber, “Hot Demonstrations of Nuclear-Waste Processing Technologies”, *JOM*, 49 (7) (1997), pp. 14-21
- [2]. S. Priebe and K. Bateman, “The Ceramic Waste Form Process at Idaho National laboratory”, *Nuclear Technology*, Vol. 162, May 2008, pp. 199-207
- [3] S.D. Herrmann, S.X. Li, M.F. Simpson, S. Phongikaroon, “Electrolytic Reduction of Spent Nuclear Oxide Fuel as Part of an Integral Process to Separate and Recover Actinides from Fission Products”, *Separation Science and Technology*, Vol. 41, pp. 1965-1983, 2006
- [4] ASTM C1285-02 Standard Test Method for Static Leaching (reapproved 2008)
- [5] S.-Y. Jeong, L.R. Morss, and W.L. Ebert, “Corrosion of Glass-Bonded Sodalite and Its Components as a Function of pH and Temperature”, presented at Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV, Materials Research Society Fall Meeting, November 26-30, 2001, Boston , MA, USA.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> NNFISS – LP2 – 099	<b>Distrib.</b> L	<b>Pag.</b> 36	<b>di</b> 37
--	---	----------------------	-------------------	-----------------

### Appendice: curriculum gruppo di lavoro CIRTEN - PoliMi


Mario Mariani nel 1984 si laurea in Chimica con lode presso l'Università degli Studi di Pavia. Nel triennio 1985-1988 frequenta la scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche (Consorzio Universitario Ge-Pv-To) e consegue il titolo di Dottore di Ricerca a Roma nel 1989. Nel 1992 entra in servizio come Ricercatore Universitario di Ruolo presso il Politecnico di Milano afferendo al Dipartimento di Ingegneria Nucleare - Centro Studi Nucleari Enrico Fermi (CeSNEF). Professore di II° fascia nel settore Misure e Strumentazione Nucleari, alla Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali dello stesso Politecnico è attualmente coordinatore della Sezione di Ingegneria Nucleare-CeSNEF del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano con i seguenti incarichi istituzionali: docente del corso (10CFU) di Radiochimica per Applicazioni Tecnologiche; membro del Consiglio di Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare; membro del Collegio Docenti del Dottorato di Ricerca in Scienze Energetiche e Nucleari e coordinatore del corso (5 CFU) 'Tecnologie e modelli per il combustibile nucleare'. Dal 2002 è responsabile del Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni, dove svolge attività di ricerca scientifica articolata in ambiti strettamente connessi che, a partire da argomenti propri della chimica generale, si sono progressivamente focalizzati su tematiche di radiochimica, ingegneria nucleare e Ciclo del Combustibile, impiego delle radiazioni ionizzanti in ambito scientifico-tecnologico-sanitario, misura della radiazione e sua interazione con diverse matrici e materiali. E' autore di circa 90 pubblicazioni su rivista e Proceedings di convegni nazionali ed internazionali.

Marco Giola ha conseguito il Diploma di Perito Industriale, a indirizzo Chimico, nel 1983. Dal 1987 lavora presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni in qualità di Collaboratore Tecnico. Ha conseguito una pluriennale esperienza sia in laboratorio chimico tradizionale che in ambito radiochimico operando con soluzioni e matrici radioattive.

Francesca Giacobbo si è laureata in Fisica nel 1996 presso l'Università degli Studi di Milano. Nel 2001 ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza e Tecnologia negli Impianti Nucleari presso il Politecnico di Milano. Dal 2004 è ricercatore di Fisica dei Reattori Nucleari presso il Politecnico di Milano. Dal 2003 è stata docente dei corsi: 'Metodi computazionali per l'analisi di segnale', 'Trasporto di particelle nei sistemi nucleari', 'Fisica dei Reattori a Fissione II' e 'Trasporto di contaminanti radioattivi' della laurea specialistica in Ingegneria Nucleare. Dal 2004 è membro del Collegio Docenti del Dottorato di Ricerca in Scienza e Tecnologia delle Radiazioni del Politecnico di Milano. Dal 2004 è membro del Consiglio di Corso di Studi in Ingegneria Nucleare del Politecnico di Milano. Dal 2006 è Responsabile dell'attività didattica e di ricerca del 'Laboratorio sperimentale Migrazione Contaminanti'.

Attività di ricerca: studio sperimentale del trasporto di contaminanti tossici e/o radioattivi nei mezzi porosi naturali ed artificiali, misure statiche di ripartizione di contaminanti su matrice solida, modellazione deterministica e stocastica del trasporto di contaminanti. E' coautore di circa 20 articoli su riviste internazionali e atti di congresso.

Mirko Da Ros ha conseguito il Diploma di Perito Industriale, specializzazione energia nucleare, presso l'I.T.I.S. Feltrinelli di Milano nel 1980. Dipendente del Politecnico di Milano dal 1982 con la qualifica di collaboratore tecnico è attualmente il responsabile tecnico del Laboratorio Migrazione Contaminanti nella Sezione di Ingegneria Nucleare del

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b> NNFISS – LP2 – 099	<b>Distrib.</b> L	<b>Pag. di</b> 37 37
--	---	----------------------	-------------------------

Dipartimento di Energia. Ha collaborato ad attività di didattica, ricerca ed in contratti nei campi della salvaguardia nucleare e del trasporto di contaminanti tossici e/o radioattivi. E' coautore di 5 pubblicazioni scientifiche.

Elena Macerata si è laureata al Politecnico di Milano nel 2004 in Ingegneria Nucleare (laurea quinquennale) con indirizzo "Impianti a Fissione e Sistemi a Fusione". Nel 2008 ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza e Tecnologia delle Radiazioni (XX Ciclo), presso il Dipartimento di Energia – Sezione Nucleare del Politecnico di Milano, presentando una tesi dal titolo "Study of calixarene-based picolinamide ligands for An(III)/Ln(III) separation". Dal 2008 è assegnista di ricerca presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni. È autrice o co-autrice di 13 pubblicazioni su rivista internazionale e proceedings di conferenze nazionali ed internazionali.

Le attività di ricerca scientifica, prevalentemente sperimentali, del gruppo riguardano:

- Caratterizzazione di matrici contaminate da waste nucleari e/o industriali: separazione e determinazione di analiti e/o radionuclidi;
- Determinazione e speciazione di isotopi in traccia e ultra-traccia mediante ICP-MS e HPLC/ICP-MS; studio e modellizzazione di processi chimico-fisico-tecnologici e di migrazione di contaminanti mediante radio traccianti;
- Valutazione di rischio radiologico nello smantellamento di impianti nucleari e industriali interessati da contaminazione da radionuclidi artificiali e naturali (NORM);
- Studio e realizzazione di dosimetri chimici per le dosi industriali di trattamento-sterilizzazione e per la diagnosi e la terapia medicale;
- Chimica delle Radiazioni: Studio di modificazioni radioindotte, con tecniche chimico, fisiche e nucleari, di materiali impiegati in applicazioni tecnologiche e sanitarie.

L'attività di ricerca di base ed applicata è svolta sia all'interno di collaborazioni scientifiche che in progetti e contratti di ricerca finanziati e/o co-finanziati da istituzioni (EC, MIUR, PRIN), enti ed importanti aziende (ENI, ENEA, SOGIN, FIAT, AITEC). In particolare, il gruppo di ricerca ha acquisito esperienza pluriennale e consolidata nell'ambito dei processi separativi avanzati. Nei processi di tipo idrometallurgico, sviluppati nella strategia di Partitioning & Transmutation (P&T) del combustibile nucleare esaurito, e nei processi di Conditioning di rifiuti nucleari derivante dal riprocessamento pirochimico, collaborando con numerosi Partners italiani ed europei (ENEA, CEA, FZK, FZJ, CIEMAT, UNIREADING, UNICHALMERS, etc.) nei progetti nazionali MIUR e MSE-ENEA-CIRTEN e in quelli europei NEWPART (4° FP), PARTNEW (5° FP), EUROPART (6° FP), ACSEPT (7° FP) e nel futuro SACSESS (7° FP).