



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Matrici di contenimento per rifiuti radioattivi da processi pirometallurgici

*M. Capone, A. Colaiuda, G. De Angelis, C. Fedeli, A. Gessi, A. Manniello, M.
Poli, M. Da Ros, F. Giacobbo, M. Gioia, E. Macerata, M. Mariani*



Report RdS/2011/90

MATRICI DI CONTENIMENTO PER RIFIUTI RADIOATTIVI DA PROCESSI PIROMETALLURGICI

M. Capone, A. Colaiuda, G. De Angelis, C. Fedeli, A. Gessi, A. Manniello, M. Poli – ENEA, M. Da Ros, F. Giacobbo, M. Ciola, E. Macerata, M. Mariani – CIRTEN Politecnico di Milano

Settembre 2011

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 Progetto: Paride Meloni, ENEA

Titolo

Matrici di contenimento per rifiuti radioattivi da processi pirometallurgici

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

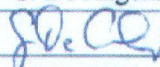
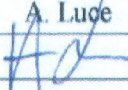
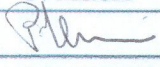
I rifiuti generati dal processo pirometallurgico, con riferimento soprattutto a quelli salini (cloruri) che provengono dallo step di elettrorefinazione, richiedono particolari tecniche di condizionamento. Due distinti processi sono stati messi a punto negli USA da Argonne National Laboratory: si tratta 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 presentata una *review* delle più moderne tecniche di condizionamento dei rifiuti, con particolare riguardo al cosiddetto "crogiolo freddo". Un laboratorio ad hoc è stato allestito presso il Centro ENEA del Brasimone.



Note: Lavoro svolto in esecuzione della linea progettuale LP4 - Obiettivo E, PAR2008-09
Autori: Mauro Capone, Antonio Colaiuda, Giorgio De Angelis, Carlo Fedeli, Alessandro Gessi, Antonello Manniello, Maurizio Poli (ENEA);
 Mirko Da Ros, Francesca Giacobbo, Marco Giola, Elena Macerata, Mario Mariani (CIRTEN - Politecnico di Milano)

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	16/09/2004	NOME	G. De Angelis	A. Luce	P. Meloni
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

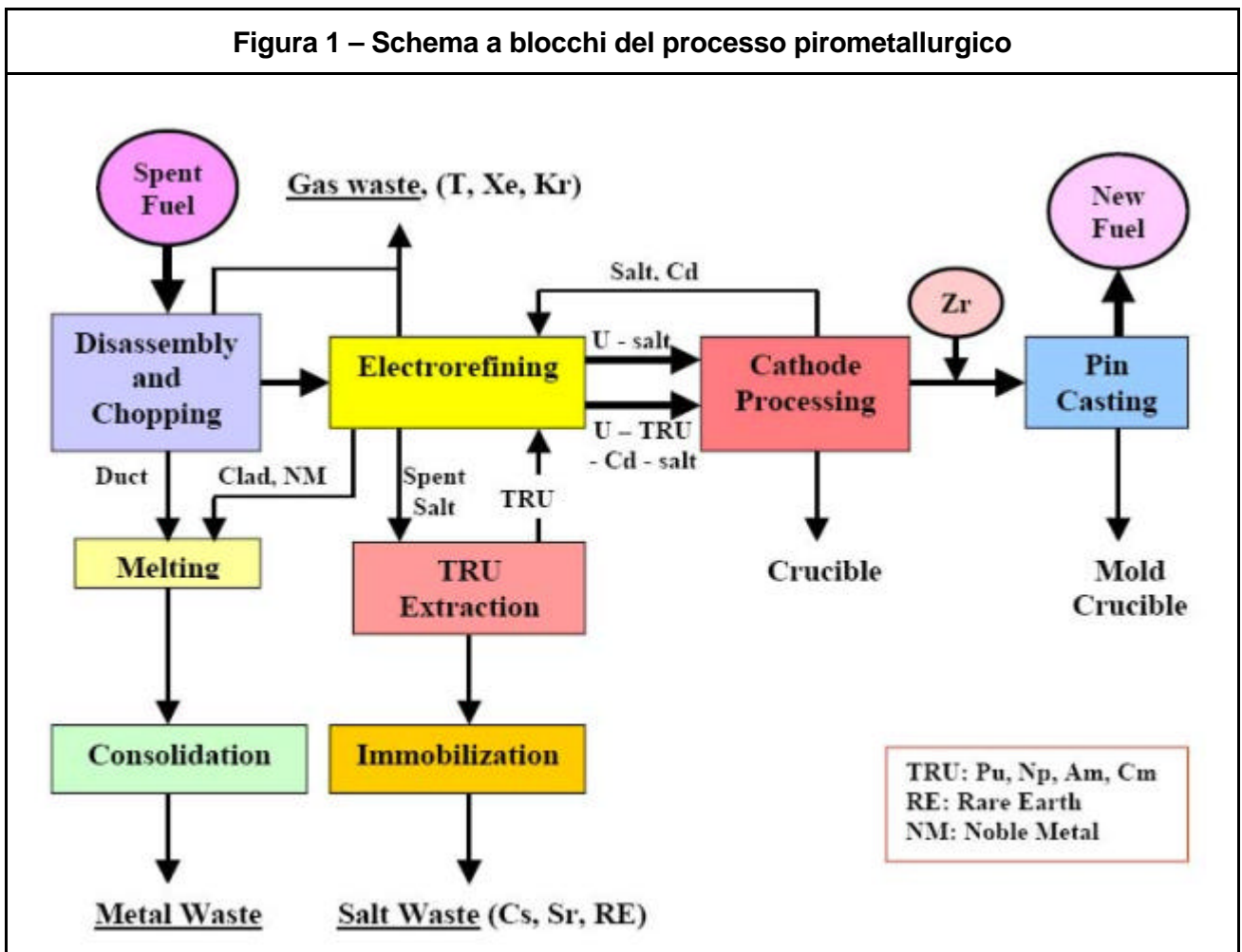
INDICE

1. INTRODUZIONE	3
2. CONDIZIONAMENTO DEI RIFIUTI SALINI (CLORURI) MEDIANTE IL PROCESSO HOT ISOSTATIC PRESSING (HIP)	4
2.1 <i>Rimozione dei radionuclidi dal sale</i>	4
2.2 <i>Sintesi della sodalite</i>	7
3. CONDIZIONAMENTO DEI RIFIUTI SALINI (CLORURI) MEDIANTE IL PROCESSO DI CONSOLIDAMENTO A PRESSIONE ATMOSFERICA (PRESSURELESS CONSOLIDATION, PC)	8
4. ATTIVITA' SPERIMENTALE	12
4.1 <i>Sintesi della sodalite dalla Zeolite 4A</i>	12
4.2 <i>Sintesi della sodalite da nefelina, secondo il metodo HIP</i>	20
4.3 <i>Sintesi della sodalite da nefelina, secondo il metodo PC</i>	26
4.4 <i>Test di lisciviazione</i>	31
4.4.1 <i>Procedura sperimentale</i>	33
4.4.2 <i>Risultati dei Test di lisciviazione</i>	34
4.4.3 <i>Analisi SEM</i>	41
4.5 <i>Localizzazione dei cationi nel prodotto di condizionamento</i>	47
5. RASSEGNA DELLE MATRICI STUDIATE PER IL CONDIZIONAMENTO DI RIFIUTI NUCLEARI AD ALTA ATTIVITA'	49
5.1 <i>Le matrici vetrose</i>	49
5.2 <i>Le ceramiche e le rocce sintetiche "SYNROC"</i>	50
5.3 <i>La tecnologia di fabbricazione delle matrici</i>	53
6. CONCLUSIONI	57
7. BIBLIOGRAFIA	58
APPENDICE 1	60
APPENDICE 2	60

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. Nei capitoli seguenti vengono descritti in dettaglio i due procedimenti.

Figura 1 – Schema a blocchi del processo pirometallurgico



2. CONDIZIONAMENTO DEI RIFIUTI SALINI (CLORURI) MEDIANTE IL PROCESSO HOT ISOSTATIC PRESSING (HIP)

Il *flow-sheet* ed il bilancio di massa relativi al trattamento del combustibile nucleare spento in un processo pirometallurgico, così come dimostrato presso il National Laboratory di Argonne [1], è riportato in Figura 2. Lo schema proposto è normalizzato a 1TWhe di combustibile metallico U-TRU-Zr, dopo 5 anni di raffreddamento e con una efficienza di reattore pari a $\eta = 35\%$.

Sebbene il processo sia relativo al combustibile esausto del reattore sperimentale Breeder Reactor-II (EBR-II), lo stesso può essere applicato ad un'ampia varietà di combustibili. Il passaggio chiave del processo è l'elettrorefinazione, che consiste nel trattamento del combustibile spento, con conseguente purificazione di uranio metallico. Durante questo processo i componenti del combustibile chimicamente attivi (vale a dire i prodotti di fissione quali il cesio e lo stronzio, come pure gli elementi delle terre rare) vengono sciolti come cloruri nell'elettrolita e sono infine immobilizzati in un prodotto ceramico (*ceramic waste form*). I componenti del combustibile chimicamente inerti, o più nobili, rimangono nel cestello anodico in cui sono stati introdotti gli elementi di combustibile preventivamente sezionati (*fuel dissolution basket*).

L'intero processo dà luogo a tre differenti tipi di rifiuto: rifiuti salini, metallici e gassosi, i quali richiedono un ulteriore trattamento prima di essere opportunamente smaltiti [1,2,7,8].

2.1 Rimozione dei radionuclidi dal sale

Ioni dei radionuclidi presenti nel rifiuto salino vengono rimossi mediante scambio ionico dal sale fuso tramite percolazione attraverso un letto di granuli di zeolite-4A (Figura 2) [3]. Le zeoliti possono avere un contenuto in acqua pari al 22% in peso. Per tale ragione vengono sottoposte preventivamente ad un processo di disidratazione, che dà luogo ad un prodotto adatto alla miscelazione con il rifiuto salino. Un particolare disidratatore permette di allontanare la maggior parte dell'acqua dalla zeolite, senza danneggiare la struttura a cella aperta nella quale andrà ad inserirsi successivamente il rifiuto. A questo scopo gas azoto viene fatto passare attraverso la zeolite debolmente impaccata, riscaldata fino a 500 °C per 72 ore.

La zeolite [in formula $\text{Na}_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$] è un alluminosilicato caratterizzato da grandi e ben definite cavità interne denominate "celle". Dopo essere stata caricata con LiCl-KCl fuso (col duplice scopo di sostituire ioni sodio con ioni di litio e potassio e di riempire le celle cristalline con i cloruri di litio e potassio), i granuli di zeolite possono essere rappresentati come $(\text{Li,K})_{12}(\text{AlSiO}_4)_{12} \cdot n\text{Li,KCl}$.

In questa formula n ha sempre un valore molto prossimo a 12. Tutti gli ioni alcalini sono equivalenti in questo processo, nel senso che tutti gli ioni possono partecipare allo scambio ionico per rimuovere i costituenti del rifiuto dal sale di processo. Quest'ultimo viene fatto passare attraverso una batteria di due o più letti di granuli di zeolite in serie per rimuovere i radionuclidi (Figura 3) [4]. Questa rimozione avviene mediante scambio degli ioni alcalini della zeolite con gli ioni degli elementi transuranici e dei prodotti di fissione presenti nel sale. Il fattore di separazione è tale che ioni altamente carichi sono molto più fortemente scambiati nella zeolite di quanto non lo siano quelli dotati di carica più piccola. Il fattore di separazione diminuisce alquanto con la concentrazione.

Figura 2 - Processo HIP: bilancio di massa

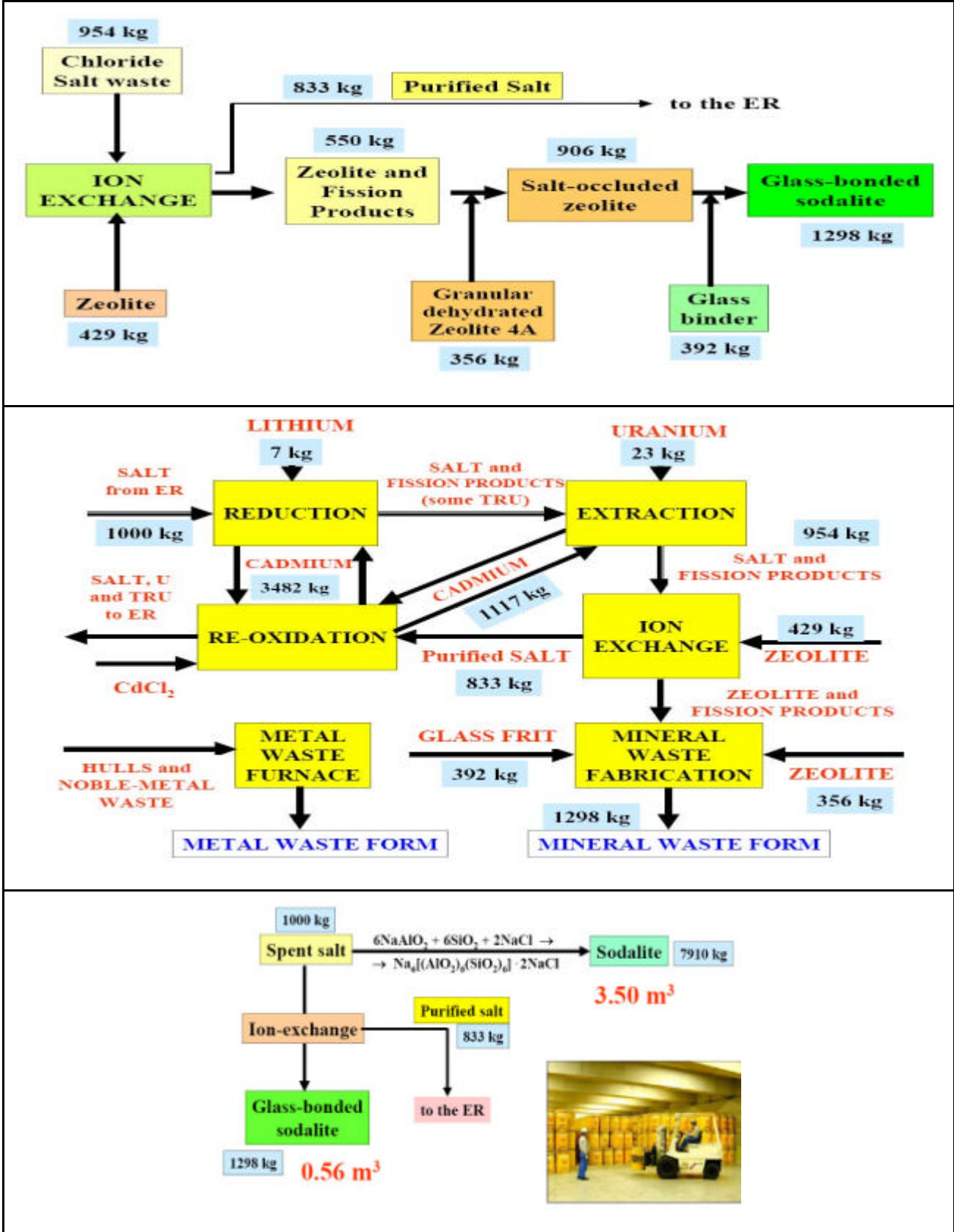


Figura 3 - Fasi del processo HIP

<p>Disidratazione della Zeolite 4A (ridisegnato da [4])</p>	<p>Percolazione di sale attraverso una colonna di zeolite (ridisegnato da [4])</p>
<p>Letti di granuli di zeolite disposti in serie per la purificazione (<i>clean-up</i>) del sale spento</p>	<p>Avanzamento della batteria dei letti di zeolite</p>
<p>Reattore per la ricombinazione di zeolite disidratata e sale ad alta temperatura (ridisegnato da [4] e [5])</p>	<p>Contenitore per il processo HIP in scala (a sinistra) e dopo la compressione (a destra) (da [6])</p>

2.2 Sintesi della sodalite

Dopo che il sale è passato attraverso i letti di zeolite, questi ultimi sono notevolmente carichi di ioni di rifiuto. Quando il carico (*loading*) desiderato viene raggiunto, il primo letto della serie viene rimosso e i granuli di zeolite vengono separati meccanicamente per quanto possibile dal sale fuso che li ricopre. Gli altri letti di zeolite vengono fatti avanzare progressivamente per il trattamento del *batch* successivo di sale, ed un nuovo letto di zeolite viene aggiunto in coda alla batteria, in sostituzione di quello rimosso. I granuli del primo letto vengono macinati ed inviati al processo di fabbricazione del materiale ceramico di condizionamento del rifiuto salino. La fabbricazione comprende il riscaldamento dei granuli macinati e la loro miscelazione con polvere di zeolite anidra per assorbire le ultime tracce di sale, il mescolamento della risultante polvere fluida con *glass frit*, ed il consolidamento finale con pressa isostatica a caldo (*hot isostatic pressing*) [6].

La miscelazione viene fatta aggiungendo una appropriata quantità di zeolite anidra alla zeolite caricata con il sale contenente radionuclidi a 500°C, onde poter conseguire un duplice scopo: da un lato, il sale libero che aderisce alla superficie della zeolite dopo lo scambio ionico viene completamente inglobato nella zeolite; dall'altro, il livello di cloruri nella zeolite può essere adattato in modo da ottimizzare le caratteristiche del rifiuto solidificato.

Scaricare un intero *batch* di sali potrebbe diventare necessario (ad esempio quando un impianto di elettrorefinazione deve essere smantellato, o nel caso di totale fallimento di un processo). In una situazione del genere, polvere di zeolite 4A (anziché granuli) deve essere essiccata, quindi miscelata con il sale in quantità sufficiente da assorbire tutto il sale nelle celle della zeolite. Il materiale risultante viene mescolato con polvere di vetro nella misura del 6.5% in peso e riscaldato a 750°C per 20 ore, in modo da formare sodalite in matrice vetrosa (*glass-bonded sodalite*). Quest'ultima presenta una struttura a celle più compatta di quella della zeolite A (Figura 6) e può contenere ioni cloruro. In questo caso, tuttavia, la quantità di rifiuto inglobato (*waste loading*) è inferiore, poiché i rifiuti non sono concentrati come avviene invece nel caso dello scambio ionico.

La miscela del contenuto della colonna e di zeolite anidra forma un particolato omogeneo e fluido che viene miscelato con una massa di polvere di vetro (pari a metà o più rispetto alla massa della zeolite), trasferito in contenitori di acciaio e sottoposto a pressatura a caldo, dando luogo in tal modo ad un materiale solido, monolitico, generalmente con bassa porosità. Il consolidamento viene fatto ad una temperatura superiore al punto di scorrimento (*flow point*) del vetro, per realizzare un rifiuto contenuto in un materiale ceramico, denominato *glass-bonded-sodalite*, che contiene il 65-70% in peso di sodalite, il 30-35% di vetro, e quantità minori di alite (minerale a base di cloruro di sodio), argilla e ossidi vari. Al termine del trattamento, il prodotto contiene il 4% o più di prodotti di fissione. Nel materiale ottenuto fasi distinte di zeolite e di vetro sono uniformemente interconnesse, con la fase vetrosa che si presenta continua. La *glass-bonded sodalite* ha proprietà fisiche simili a quelle dei rifiuti vetrosi convenzionali e presenta un comportamento alla lisciviazione confrontabile con quello del vetro borosilicato.

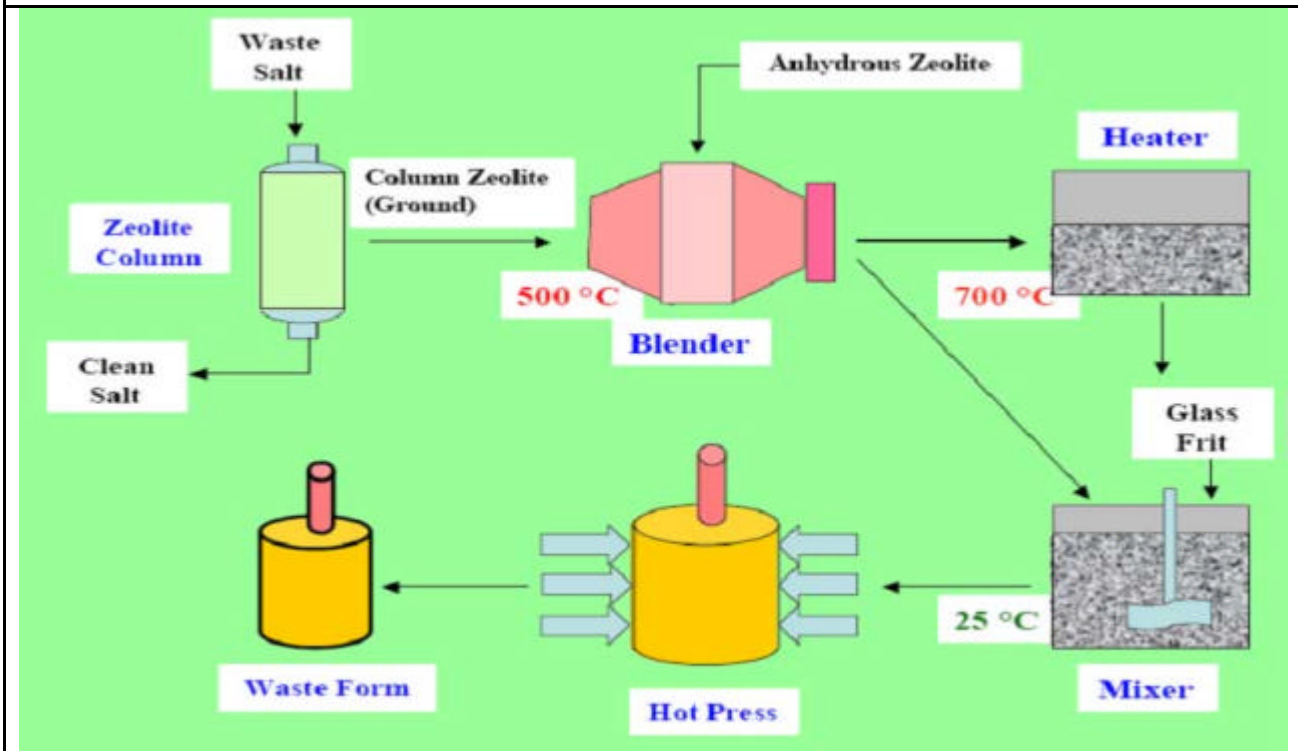
3. CONDIZIONAMENTO DEI RIFIUTI SALINI (CLORURI) MEDIANTE IL PROCESSO DI CONSOLIDAMENTO A PRESSIONE ATMOSFERICA (PRESSURELESS CONSOLIDATION, PC)

Il procedimento descritto nel precedente capitolo, relativo alla realizzazione di materiali ceramici per il condizionamento di cloruri da processi pirometallurgici, veniva eseguito a caldo (fino a 850°C) e a pressioni elevate (fino a 25,000 psi) mediante una pressa isostatica a caldo (HIP). In anni più recenti tuttavia il consolidamento a pressione atmosferica (*Pressureless Consolidation*, PC) è stato messo a punto come alternativa al processo HIP presso l'Idaho National Laboratory [9]. Il motivo del passaggio dal processo HIP al processo PC (Figura 4) per il condizionamento dei rifiuti radioattivi salini deriva principalmente dalle difficoltà ingegneristiche di adattare una cella calda al fine di ospitare una pressa HIP per produrre un fusto di rifiuti condizionati da 400 kg.

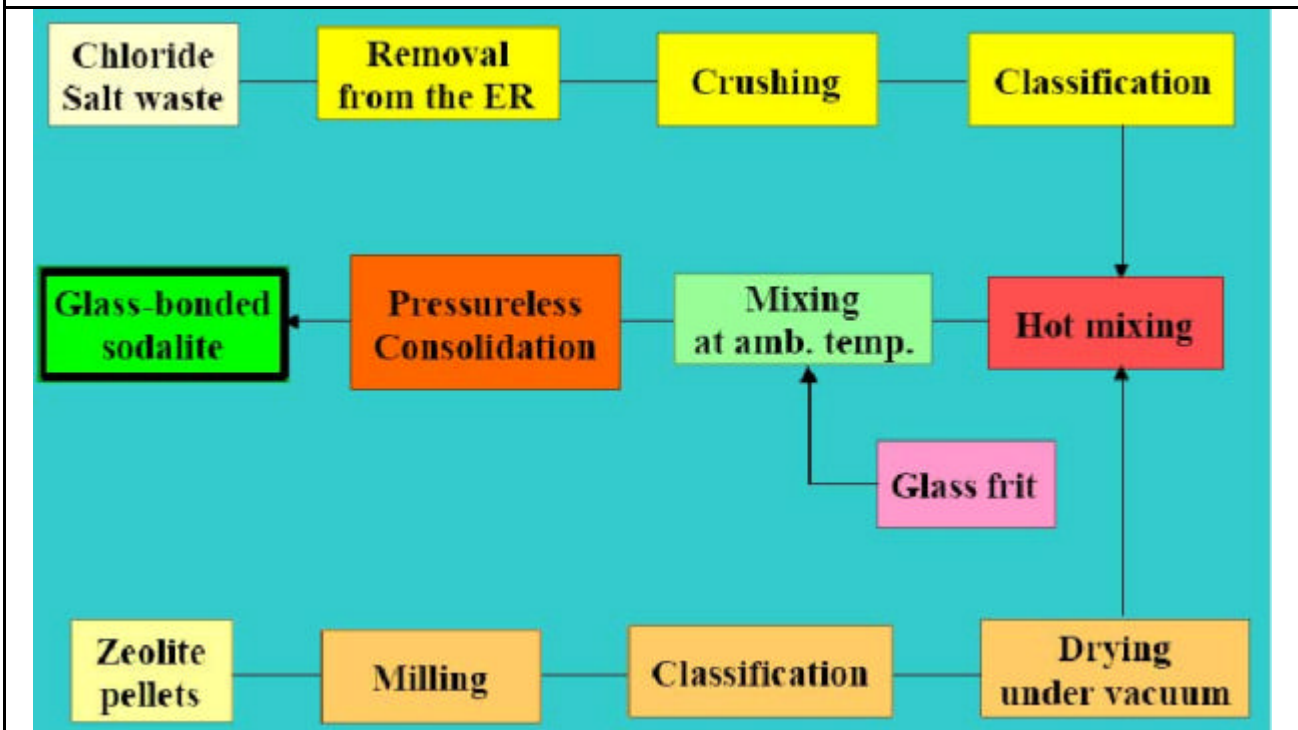
Nel processo PC la miscela costituita da zeolite caricata con i rifiuti salini e *glass frit* viene versata in un fusto assemblato ad hoc per il processo PC, costituito da un fusto in acciaio inox, una estensione in grafite da adattare al medesimo ed un peso in acciaio inox per il consolidamento della polvere durante il processo (Figura 3, sinistra). L'intero assemblaggio viene riempito con la miscela di zeolite carica di sale e *glass frit* al fine di produrre un fusto completamente carico una volta che il processo è stato realizzato. L'assemblaggio completo viene introdotto nel forno PC, la temperatura del quale viene innalzata a 925°C per la conversione della zeolite 4A in sodalite (Figura 5). La durata del trattamento termico dipende dal contenuto del materiale di rifiuto. Una volta che il processo PC è terminato, l'estensione in grafite viene rimossa dal fusto, come pure il peso per il consolidamento, ed un coperchio adeguato viene saldato sul fusto stesso.

Il consolidamento a pressione atmosferica si differenzia dalla pressurizzazione isostatica a caldo in quanto il procedimento viene condotto a pressione ambiente, oltre al fatto che un fusto di caratteristiche diverse viene utilizzato allo scopo. Sebbene dal processo HIP si ottenga un prodotto più denso, avente densità pari al 99.9% della densità teorica, il fusto utilizzato per il processo HIP è realizzato con delle protuberanze per permettere la compattazione lungo l'asse verticale. Durante il processo il fusto viene compresso lungo l'asse e le protuberanze vengono schiacciate (Figura 3). Le protuberanze non contengono ovviamente alcun materiale ceramico, e di conseguenza non fanno che aggiungere volume inutilizzato al rifiuto solidificato. Viceversa, nel processo PC viene impiegato un fusto a pareti verticali lisce, il che consente il massimo utilizzo di volume da parte del rifiuto finale. A ciò si aggiunga che, dal momento che il processo HIP viene effettuato a pressioni elevate, le presse necessarie alla realizzazione del processo devono possedere dimensioni notevoli in confronto con il fusto contenente il rifiuto da sottoporre al trattamento. Questo fatto ha convinto i responsabili di ANL a passare dal processo HIP al processo PC. Come se non bastasse, il fusto HIP caricato deve essere "cotto" in forno e sigillato sotto vuoto prima del trattamento HIP. Questo processo richiede lo stesso tipo di forno del processo PC. Di conseguenza, eliminando lo *step* di pressurizzazione, viene eliminato un passaggio nel processo globale.

Figura 4 - Processi HIP e PC a confronto

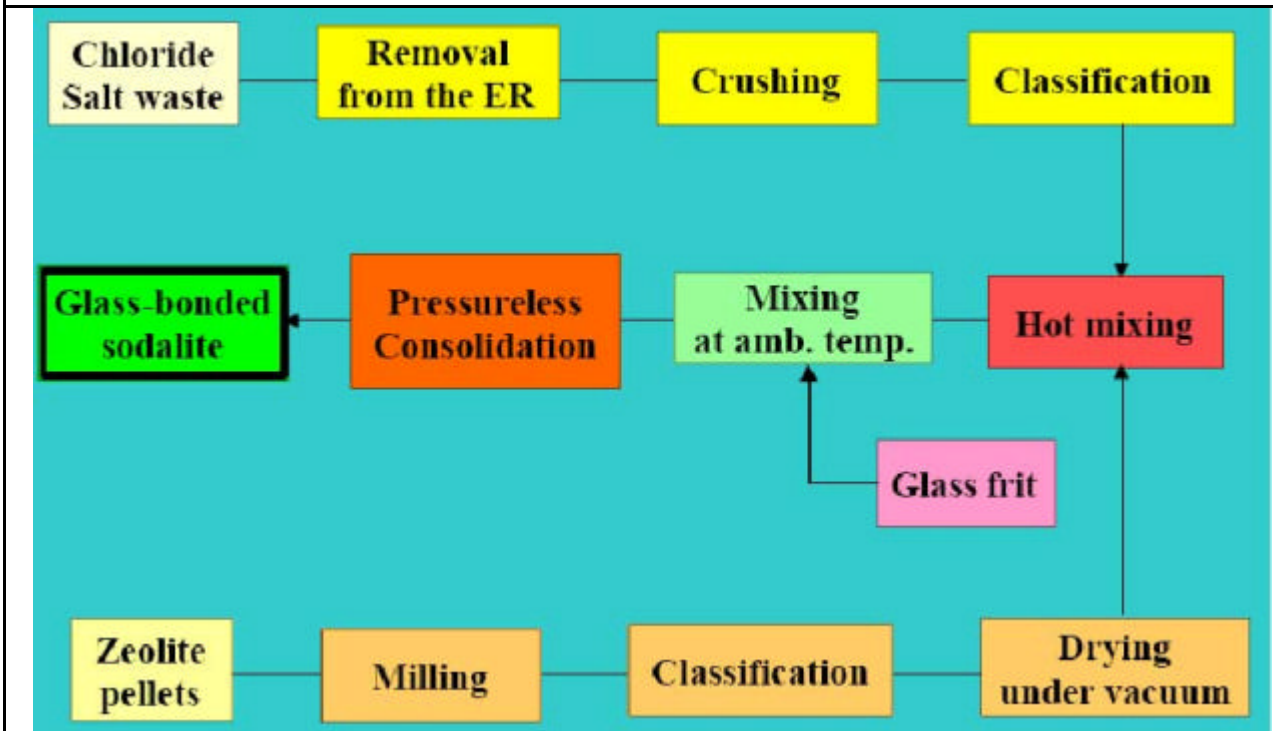


Processo HIP

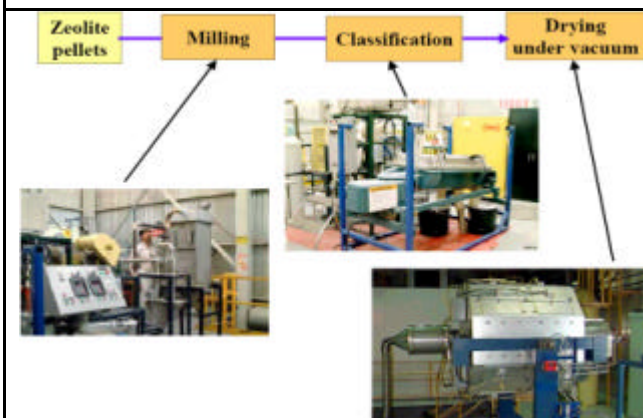


Processo PC

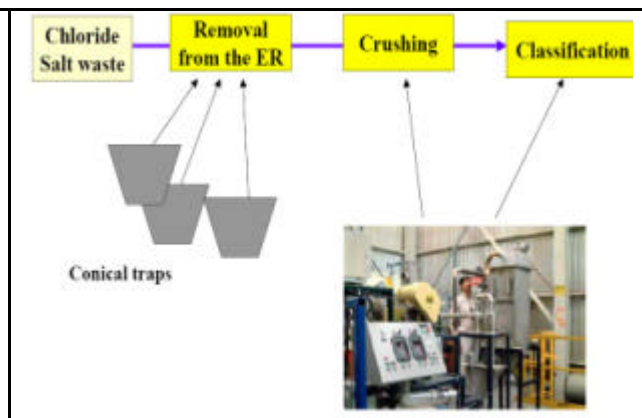
Figura 5 – Il processo Pressureless Consolidation



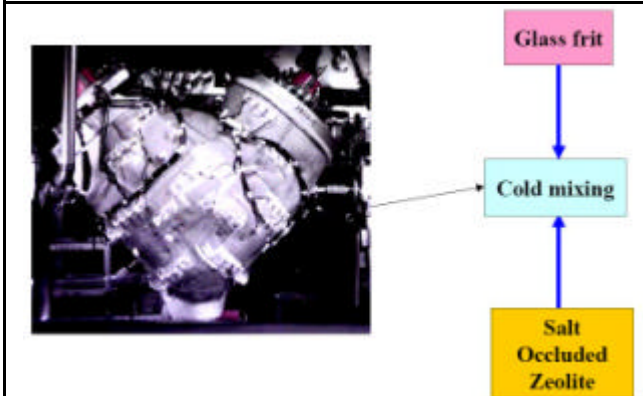
Schema a blocchi del processo PC



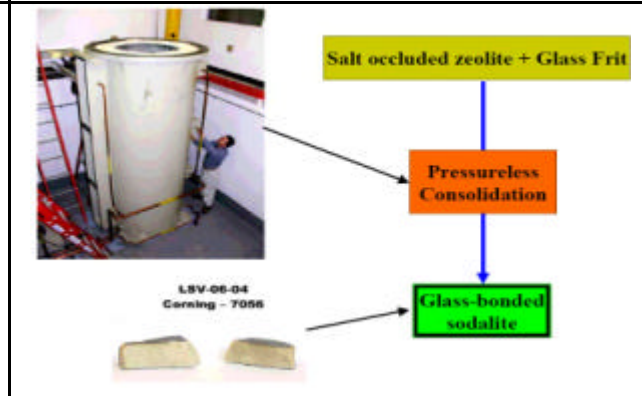
Pretrattamento della zeolite 4A



Pretrattamento del rifiuto salino



Miscelamento di zeolite e *glass frit* nel miscelatore a V



Forno per la produzione di un fusto PC in scala reale

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 027	0	L	11	60

Un altro importante aspetto del nuovo *flow-sheet* sviluppato da ANL (Figura 5) consiste nel fatto che solo parte del sale contaminato viene rimossa dall'elettroraffinatore (ER) e sostituita da un eutettico preparato di fresco, ad un tasso tale da mantenere il contenuto di plutonio al di sotto di un certo limite. Questo procedimento differisce da quello adottato in passato, allorquando l'intero *batch* di sali veniva rimosso dall'elettroraffinatore e fatto passare attraverso una colonna di zeoliti per la decontaminazione, prima di essere nuovamente trasferita al crogiolo. Il sale, così come arriva dall'elettroraffinatore (dal quale viene rimosso con un sistema di "pescaggio"), si presenta in forme troncoconiche, di dimensioni pari a 5 cm x 5 cm, che vengono frantumate e ridotte in polvere di dimensioni comprese tra 45 e 250 micron. Il sale viene quindi miscelato con zeolite 4A (preventivamente macinata ed essiccata), in un miscelatore a V, riscaldato a 500°C per una durata di 15 ore, tempo necessario perché il sale venga assorbito dalla zeolite. Dopo raffreddamento della miscela, ulteriore *glass frit*, con particelle aventi dimensioni nell'intervallo 45-250 micron, viene aggiunto nella misura del 25% in peso, e mescolato a freddo per un'ora. La miscela di zeolite carica di sali e *glass frit* viene rimossa dal miscelatore a V e versata in un serbatoio di stoccaggio per il successivo trasferimento al forno del processo PC (Figura 5).

4. ATTIVITA' SPERIMENTALE

L'attività sperimentale è stata effettuata sintetizzando la sodalite, sia a partire dalla zeolite 4A, come proposto da ANL, sia partendo dalla caolinite, attraverso la nefelina, metodo messo a punto da ENEA, in collaborazione con CEA, nell'ambito del Contratto Europeo ACSEPT [10]. In quest'ultimo caso si è proceduto sia secondo il metodo HIP, sia secondo il metodo PC, entrambi realizzati in scala laboratorio, ai fini di un opportuno confronto.

Nel caso del metodo PC, analogamente a quanto proposto dagli americani, il *glass frit* è stato aggiunto ai reagenti in fase iniziale, al fine di ottenere un prodotto di maggiore consistenza.

Ciascuna sintesi è stata eseguita operando in scatola a guanti, sotto atmosfera di gas argon, a bassissimo tenore di ossigeno e umidità.

4.1 Sintesi della sodalite dalla Zeolite 4A

Come detto in precedenza, la zeolite 4A presenta una struttura "a celle" (Figura 6), particolarmente adatta ad "alloggiare" ioni di vari metalli. Scopo della sintesi è quello di trasformare la zeolite 4A che ingloba gli ioni, in sodalite, dove gli stessi rimangono "intrappolati", e, conseguentemente, difficili da lisciviare.

La zeolite, proprio a causa della sua struttura, contiene sempre dell'umidità residua, che è necessario rimuovere, dal momento che, reagendo con i cloruri dei sali introdotti, l'acqua potrebbe dar luogo alla formazione di acido cloridrico, facendo collassare la struttura della zeolite stessa. A tal fine è stato predisposto un piccolo apparato di laboratorio (Figura 7), dove la polvere di zeolite, introdotta in un opportuno contenitore, è stata disidratata per diverse ore sotto vuoto e in atmosfera di argon, ad una temperatura di 520°C. Temperature superiori sono state evitate per non compromettere la stabilità della zeolite, che può essere garantita fino ad un massimo di 550-600 °C (Figura 11).

La zeolite utilizzata per la sintesi della sodalite è stata caratterizzata mediante SEM (Figura 8), analisi termogravimetrica (Figura 8), FTIR (Figura 9) e raggi X (Figura 10 e 11).

Prima di procedere alla sintesi, la zeolite è stata trattata con una miscela di sale eutettico contenente vari cationi (di metalli alcalini, alcalino-terrosi, e terre rare), operando all'interno della *glove-box*, a 500°C e sotto agitazione per circa 8 ore. Ciò ha fatto sì che zeolite venisse "caricata" con il rifiuto simulato. Al termine, la polvere, addizionata di *glass frit* (Figura 12), è stata pellettizzata e scaldata in un fornello a 925°C per 7 ore.

Il prodotto ottenuto, opportunamente macinato, è stato analizzato mediante raggi X, dando un risultato eccellente: praticamente la miscela iniziale era stata completamente trasformata in sodalite (Figura 13).

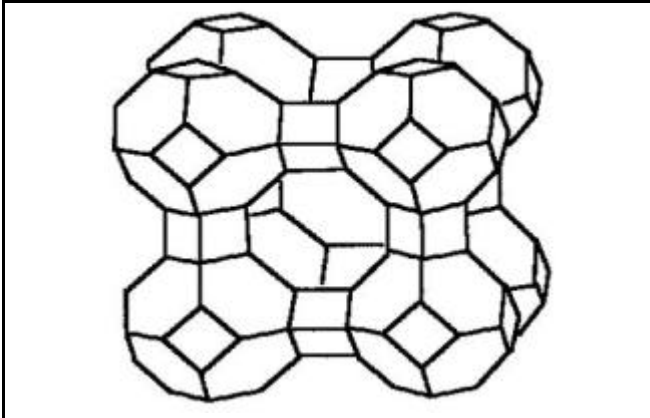
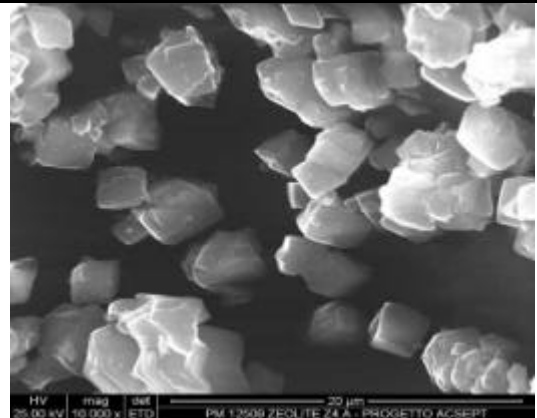
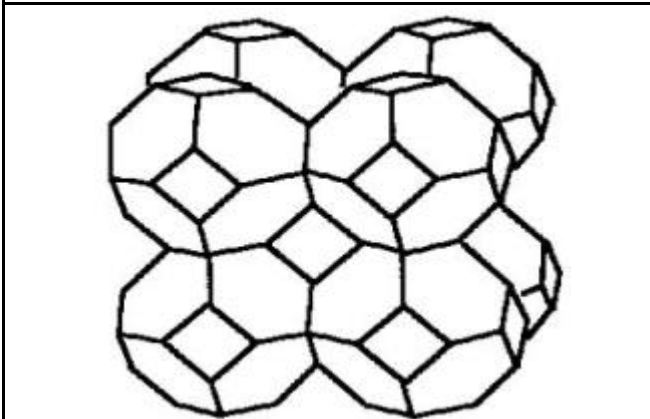
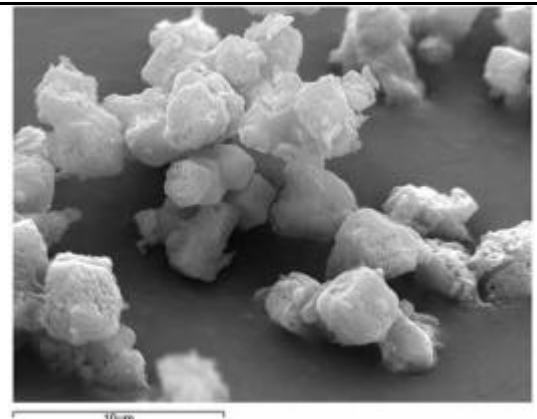
Figura 6 - Z4A e SODALITE**Struttura della Zeolite 4A****Foto al SEM di cristalli di Z4A****Struttura della SODALITE****Foto al SEM di cristalli di SODALITE**

Figura 7 – Disidratazione della zeolite



Veduta d'insieme dell'impianto



Fornetto

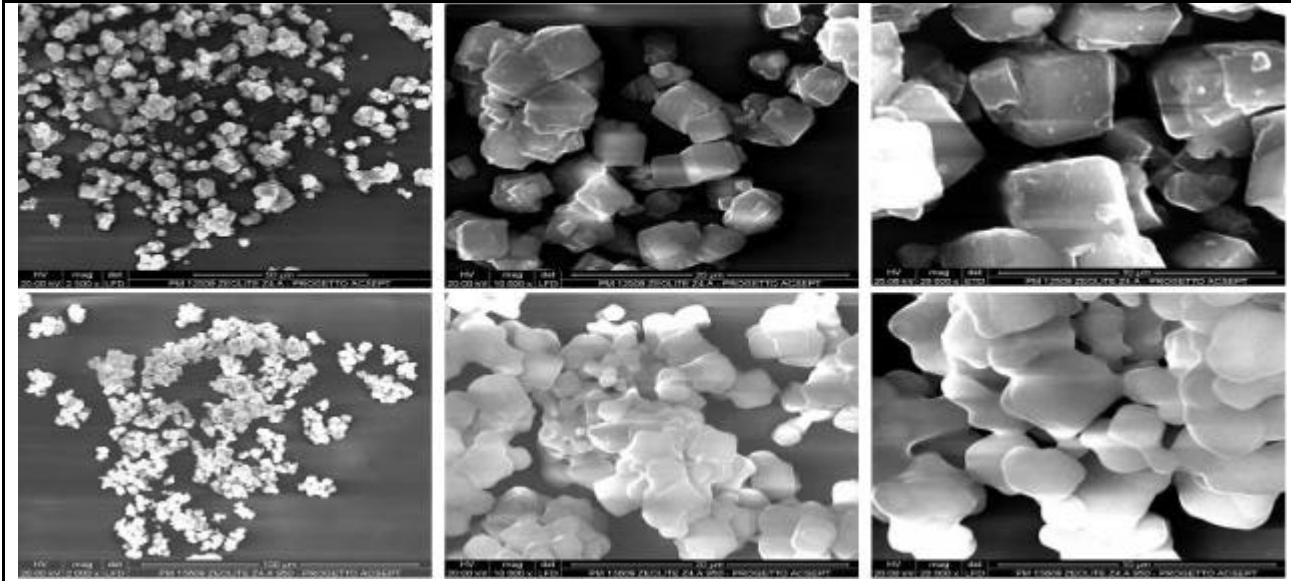


Contenitore per la zeolite

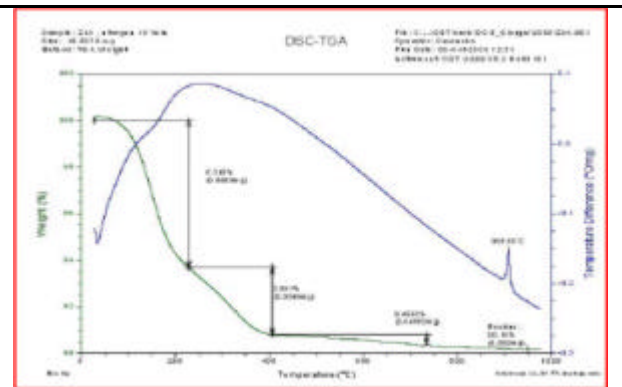


Contenitore per la zeolite

Figura 8 - Zeolite 4A



Analisi SEM-EDS



Analisi DSC-TGA

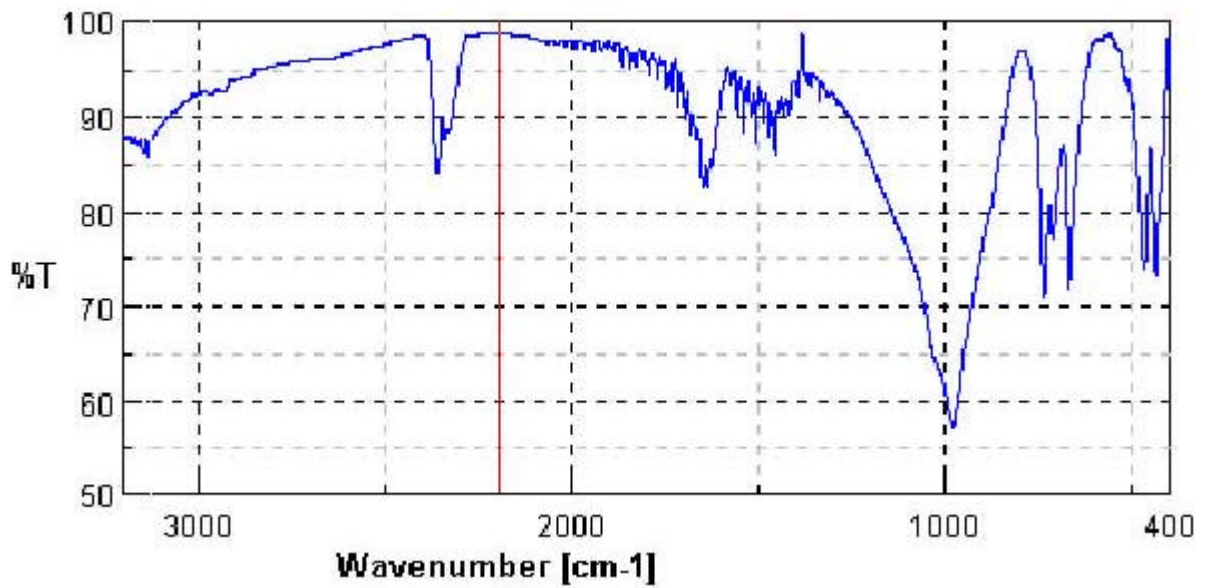


Figura 9 – Analisi FTIR della zeolite 4A disidratata

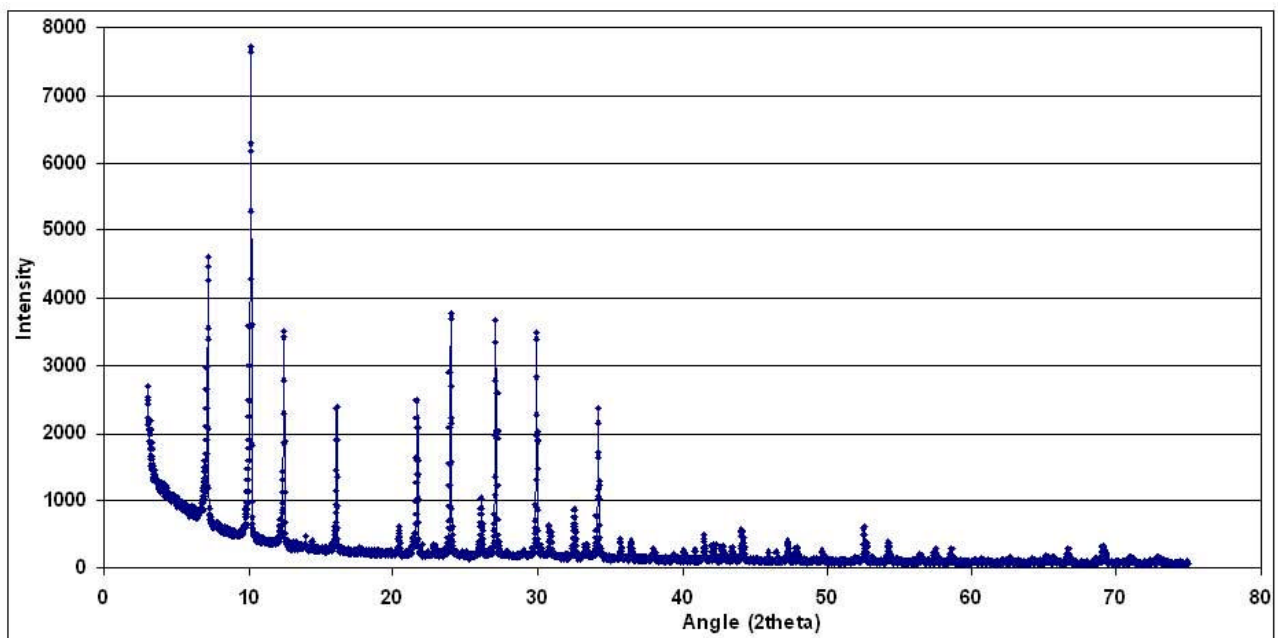


Figura 10 – Spettro XRD della zeolite 4A tal quale

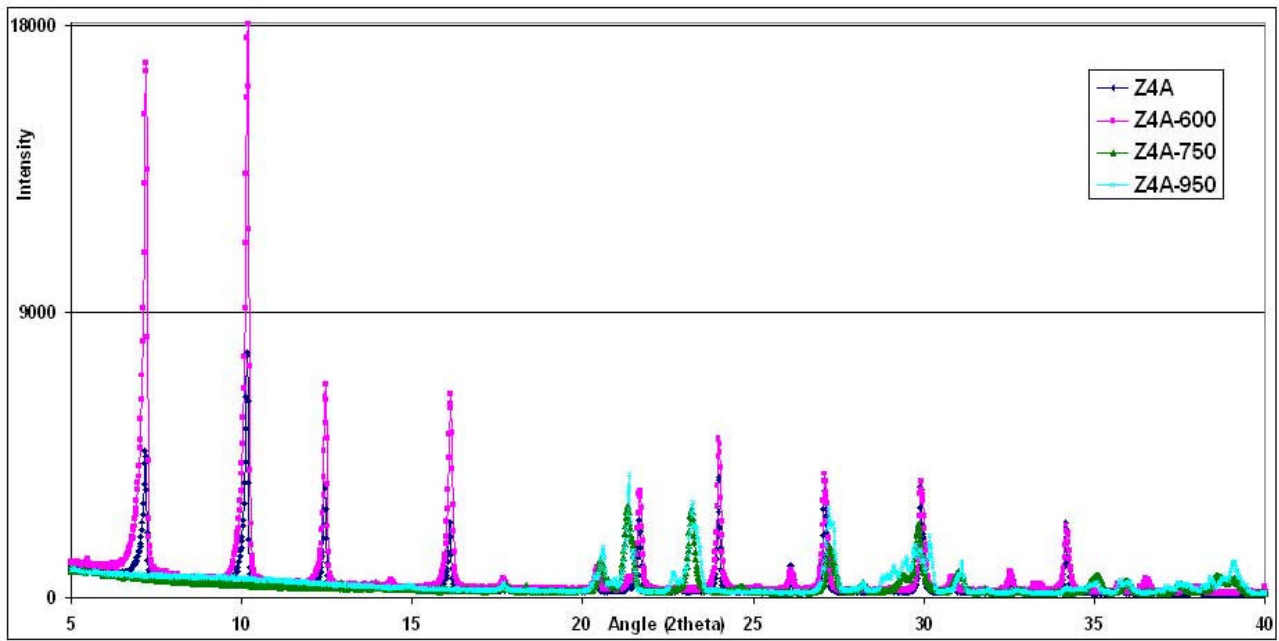
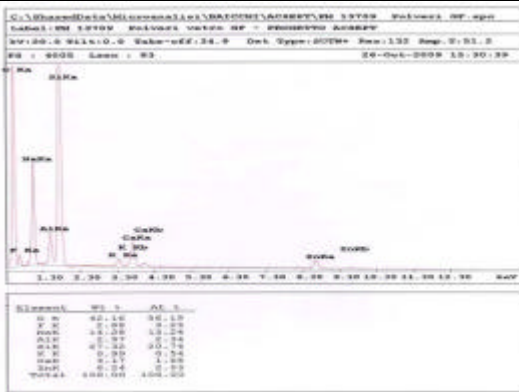
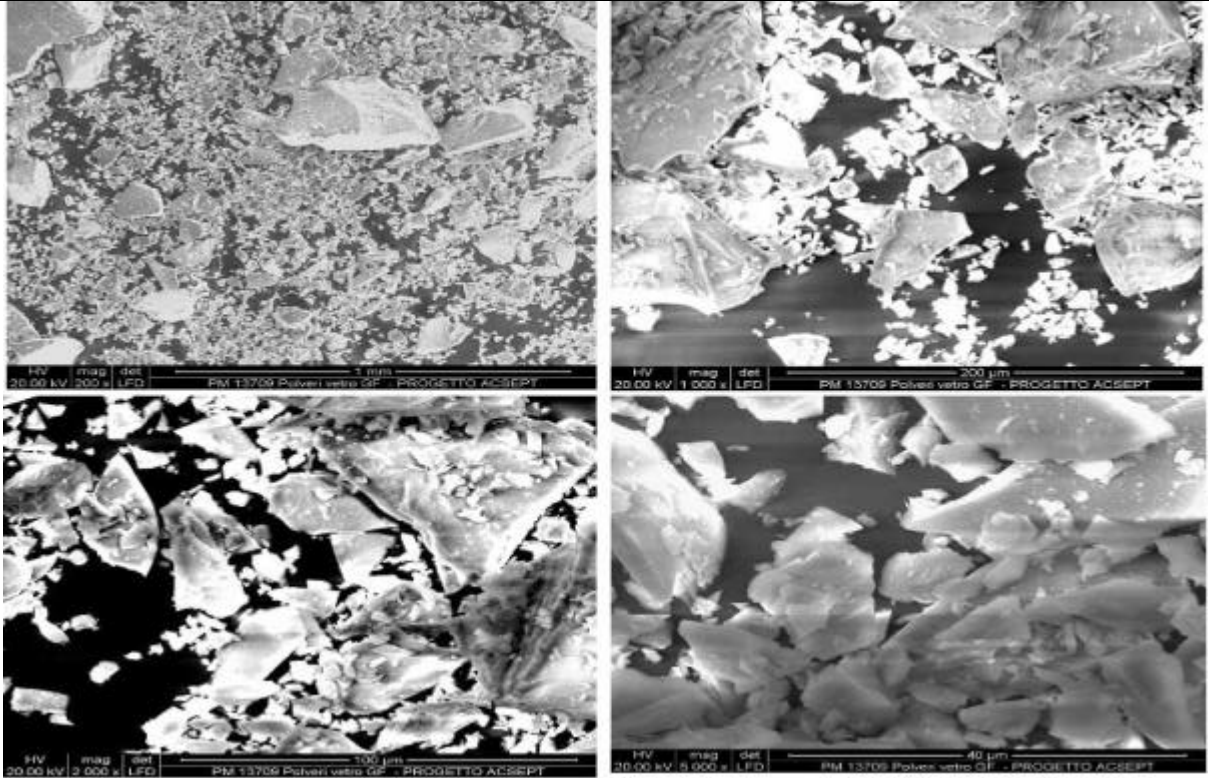
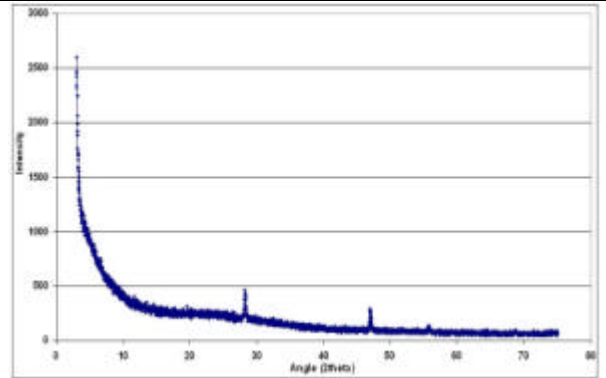


Figura 11 – Confronto tra gli spettri XRD della zeolite 4A trattata a varie temperature

Figura 12 - Glass frit



Analisi SEM-EDS



Spettro XRD

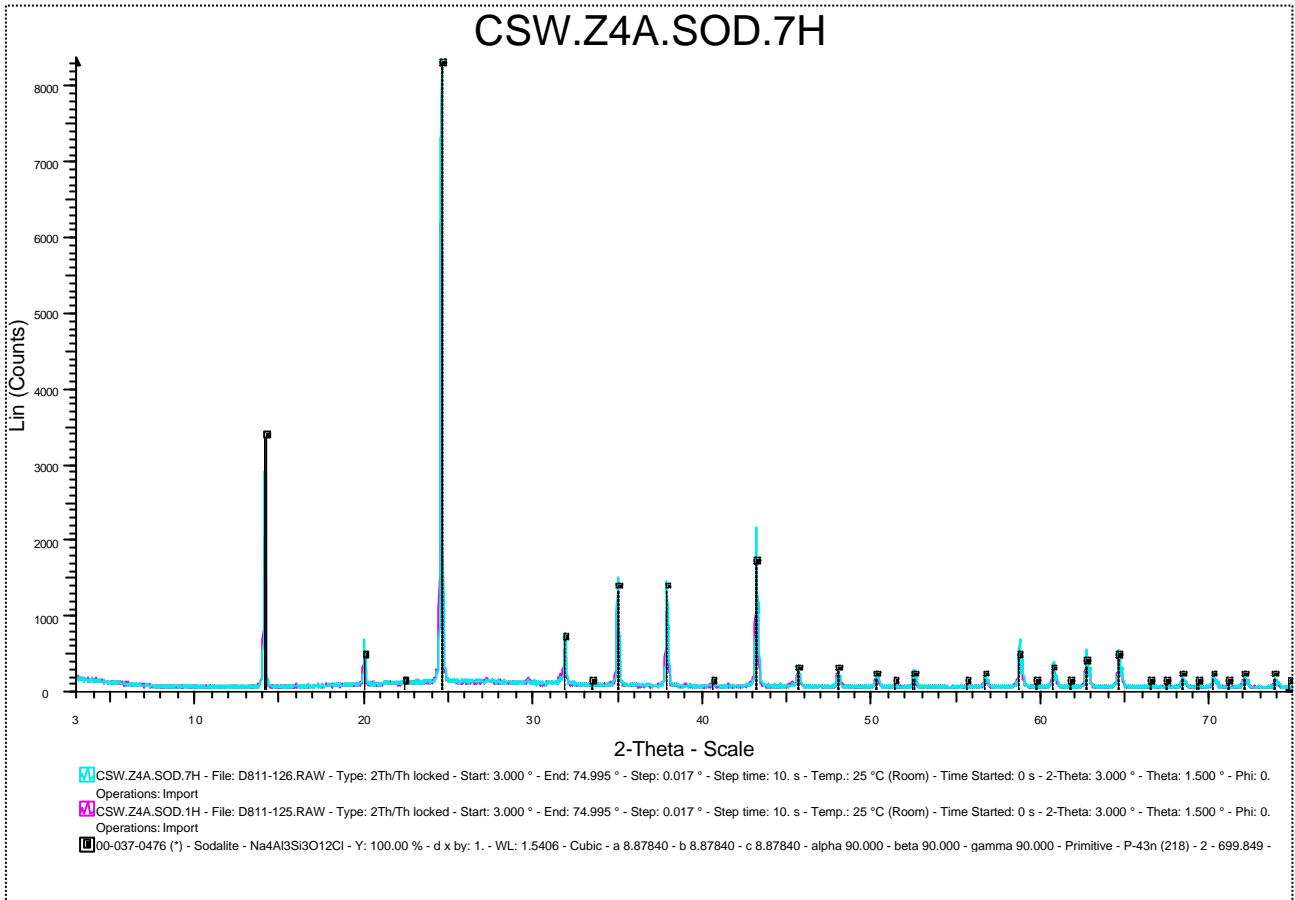
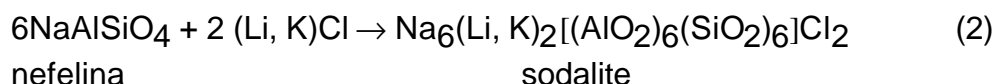
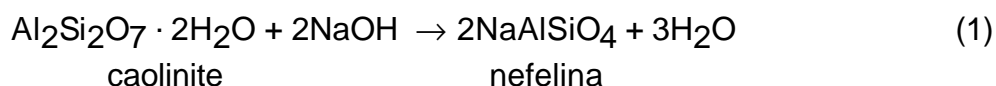


Figura 13 – Spettro XRD della sodalite sintetizzata a partire dalla zeolite 4A

4.2 Sintesi della sodalite da nefelina, secondo il metodo HIP

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:



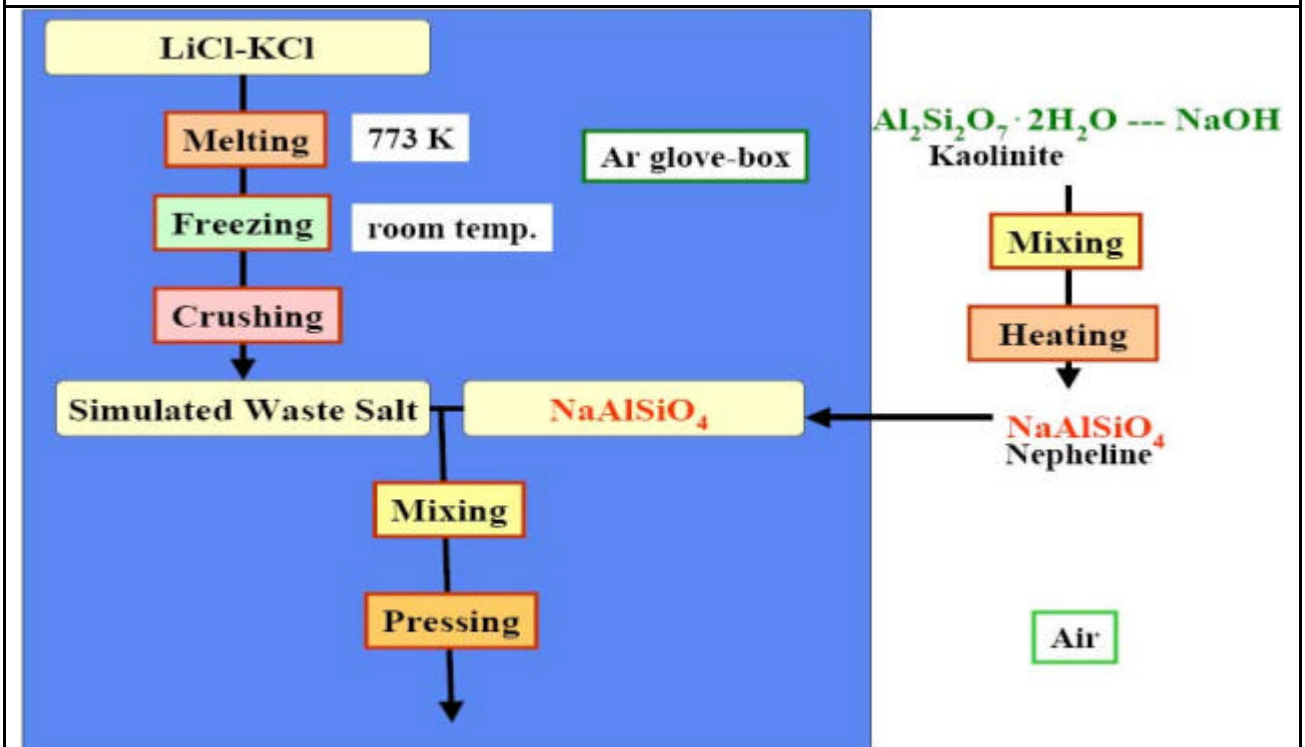
Polveri di caolinite e soda sono state mescolate, macinate e riscaldate a 700°C per due ore, ripetendo tale procedura per due volte. Il prodotto risultante, introdotto in una scatola a guanti operante in atmosfera di argon (Figura 14) veniva mescolato con i sali, macinato, ridotto in pastiglie da 13 mm ad una pressione di 6.78 ton/cm², rimosso dalla *glove-box* e scaldato in forno a 800°C per almeno 100 ore (generalmente fino a 140 ore). Lo schema generale del procedimento è riportato in Figura 15.

Sono state eseguite diverse analisi per la caratterizzazione del prodotto finale, vale a dire: densità, microscopia elettronica a scansione, termogravimetria, analisi spettroscopica XRD e FTIR.

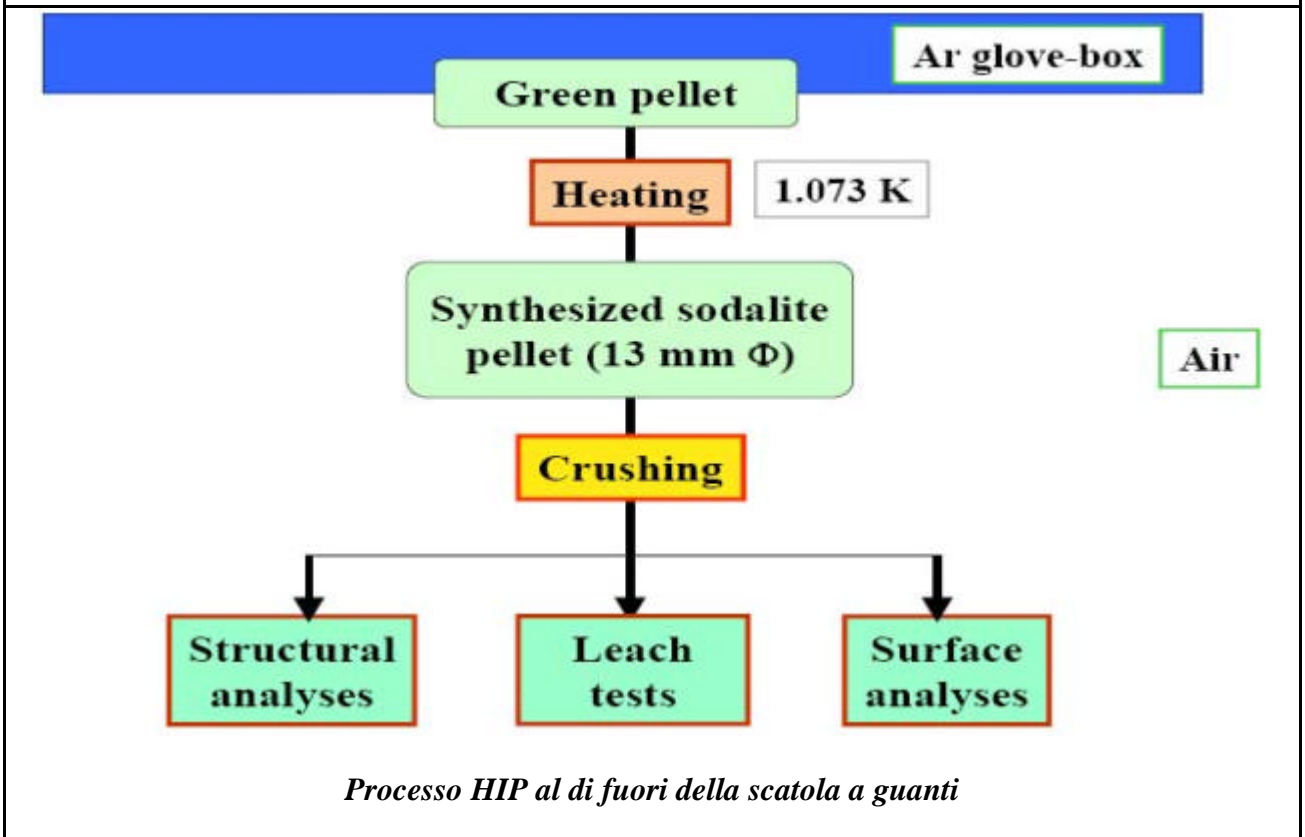
Figura 14 - Fasi del processo HIP realizzato in laboratorio

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

Figura 15 - Processo HIP realizzato in laboratorio



Processo HIP nella scatola a guanti



Processo HIP al di fuori della scatola a guanti

Densità: determinata con il picnometro ad elio ha dato il valore di 2.36 g/cm³, abbastanza vicino a quello riportato in letteratura (2.30 g/ cm³).

Microscopia elettronica: le polveri appaiono di forma irregolare e disomogenee, con tendenza alla formazione di aggregati (Figura 16).

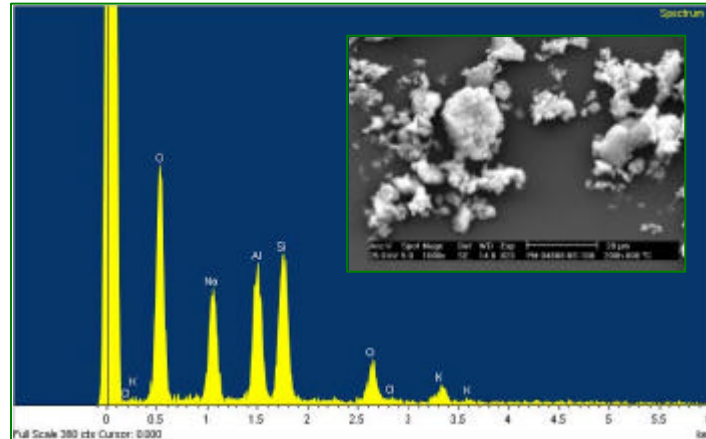


Figura 16 – Analisi SEM-EDS delle polveri di sodalite

Analisi termogravimetrica: il campione, posto all'interno di un crogiolo di allumina, è stato analizzato in atmosfera di azoto. Il grafico ottenuto (Figura 17) mostra che la reazione di sintesi è completa.

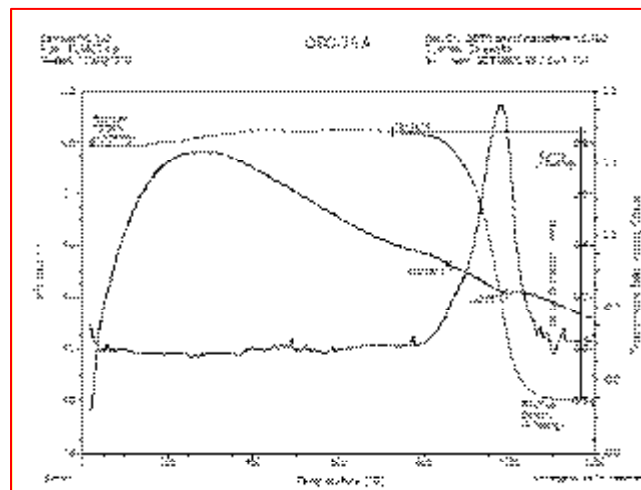


Figura 17 – Analisi termica della sodalite

Spettroscopia a raggi X di polveri (XRD): lo spettro ottenuto (Figura 18) presenta i picchi caratteristici della sodalite (fase 37-476), con scarse tracce di nefelina.

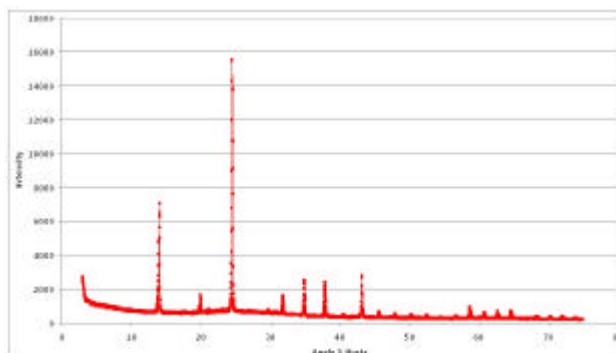


Figura 18 – Spettro XRD della sodalite

Spettrofotometria all'infrarosso in trasformata di Fourier (FTIR): lo spettro ottenuto (Figura 19) mostra i tipici picchi della sodalite a 465 [vibrazioni di *bending* O-Al(Si)-O], 668, 712 e 735 cm^{-1} [*stretching* simmetrico Al(Si)-O-Al(Si)]. Il picco a 978 cm^{-1} [*stretching* asimmetrico Al(Si)-O-Al(Si)] è leggermente spostato a 990 cm^{-1} . La Figura 20, che confronta gli spettri della nefelina e della sodalite dopo 100 ore di reazione (campione NS-100) rappresenta un'ulteriore conferma dell'avvenuta trasformazione in sodalite.

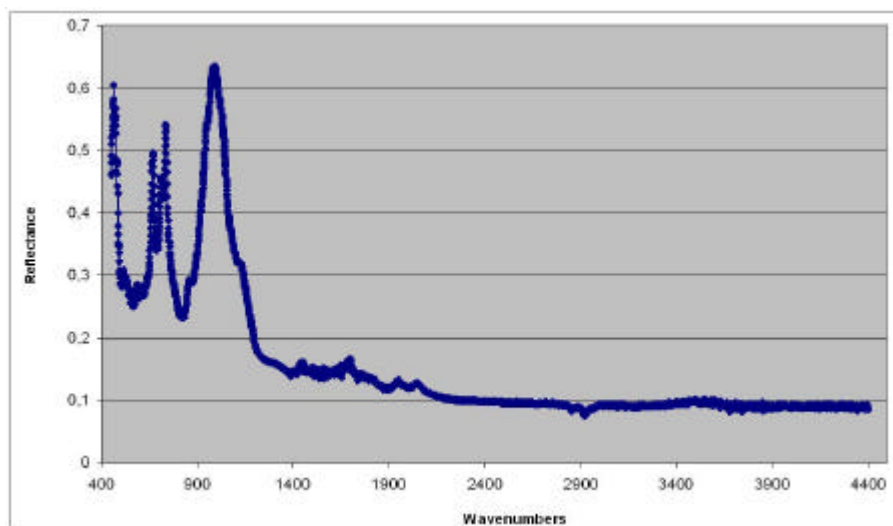


Figura 19 – Spettro FTIR della sodalite

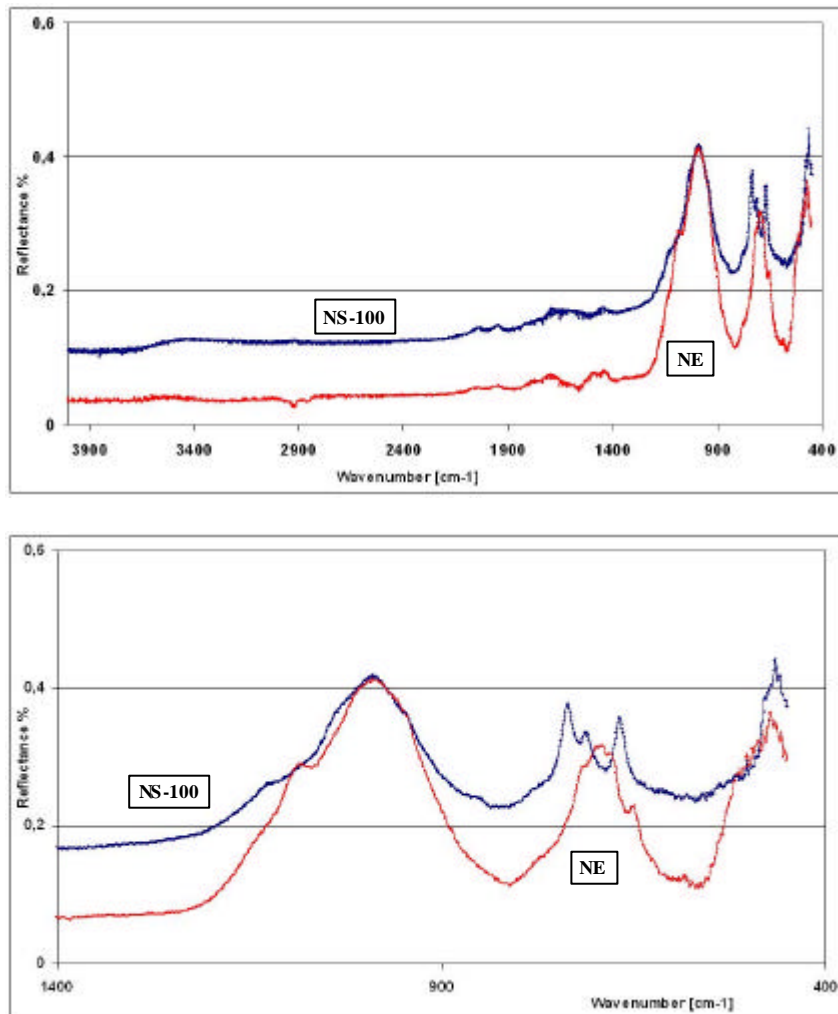



Figura 20 – Spettri FTIR della sodalite (NS-100) e della nefelina (NE) (sopra), e dettaglio della regione 400 – 1400 cm⁻¹ (sotto)

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 027	0	L	26	60

4.3 Sintesi della sodalite da nefelina, secondo il metodo PC

Le prove di sintesi sono state effettuate mescolando e macinando i vari componenti a temperatura ambiente, secondo le proporzioni seguenti:

Rifiuto salino (CSW)	Nefelina (NE)	<i>Glass Frit</i> (GF)
8.7%	66.3%	25.0%

La polvere (circa 6 grammi) è stata posta in un crogiolo di allumina e pressata leggermente con un secondo crogiolo, anch'esso in allumina, di diametro inferiore, all'interno del quale veniva inserita una barretta di circa 280 g in acciaio inox (Figura 21). Il tutto è stato introdotto in un fornello posto all'interno di una scatola a guanti. La temperatura del forno è stata innalzata, al tasso di 10°C/minuto, fino a 500°C, dove è stata mantenuta per circa un'ora, al fine di facilitare l'evaporazione dell'umidità residua. La temperatura è stata poi portata a 925°C per 7 ore. Ulteriori prove effettuate a 1 ora e 3 ore di riscaldamento hanno dimostrato che un prodotto accettabile può essere ottenuto anche per tempi di reazione inferiori (Figura 22). Il prodotto finale si presentava abbastanza omogeneo (Figura 23), con densità pari a 2.122 g/cc, e presentava dei pori su ciascuna delle superfici.

L'analisi termogravimetrica (Figura 24) mostra un andamento simile a quello della sodalite, con un consistente residuo oltre i 1200°C, dovuto agli ossidi del vetro.

Gli spettri XRD e FTIR eseguiti sulle polveri ottenute per macinazione del prodotto consolidato sono state confrontate con successo con quelle sulla sodalite ottenuta con il metodo HIP (pellettizzazione dei reagenti, seguita da riscaldamento a 800°C per 140 ore (Figure 25 e 26).

Figura 21 - Processo Pressureless Consolidation in laboratorio

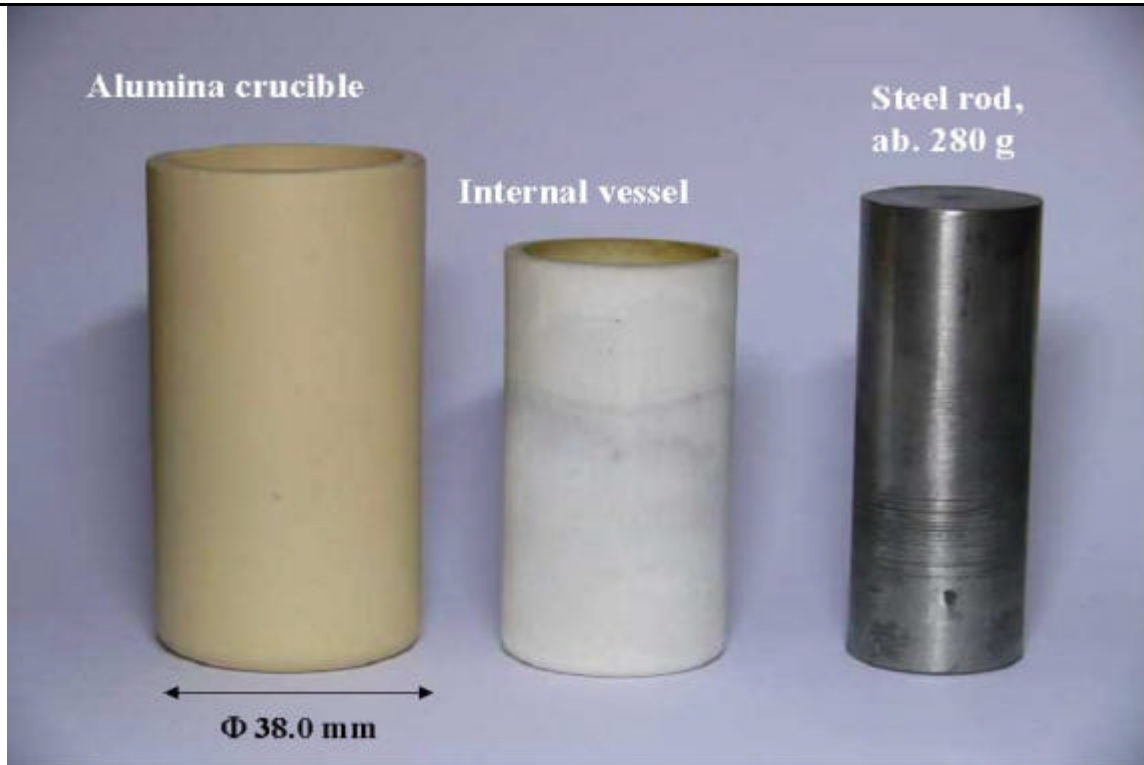
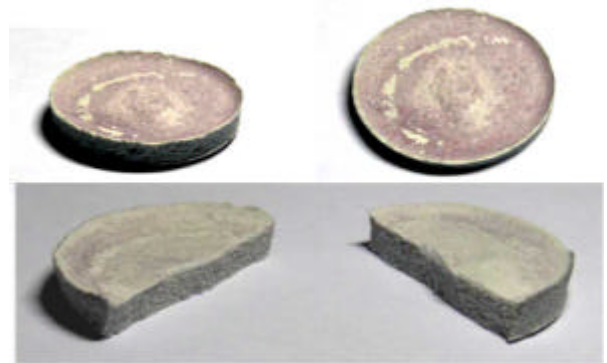


Foto dei singoli componenti utilizzati



Assemblaggio dei componenti



Pellet del prodotto ottenuto

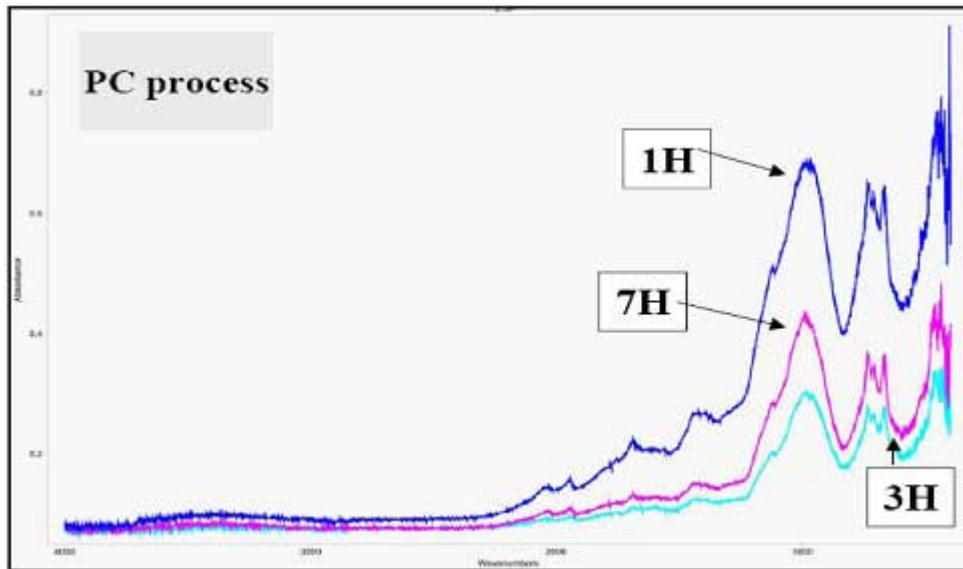
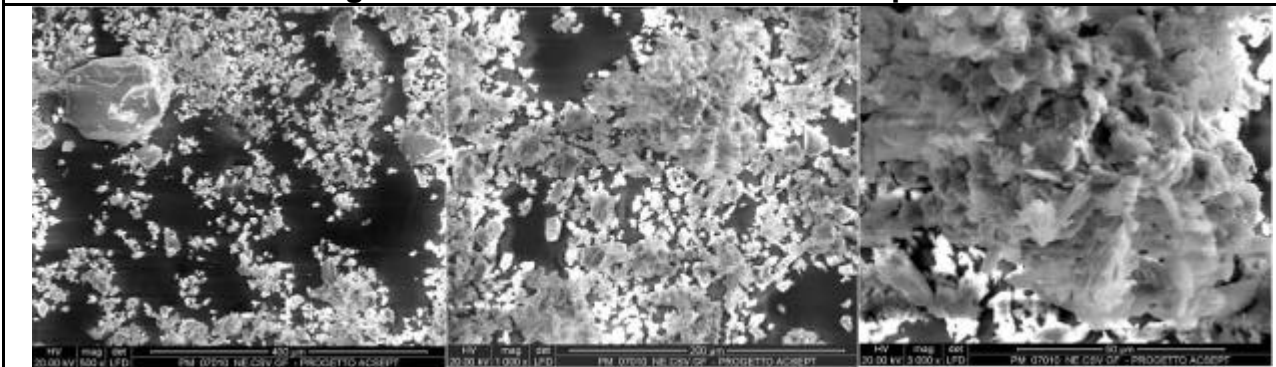
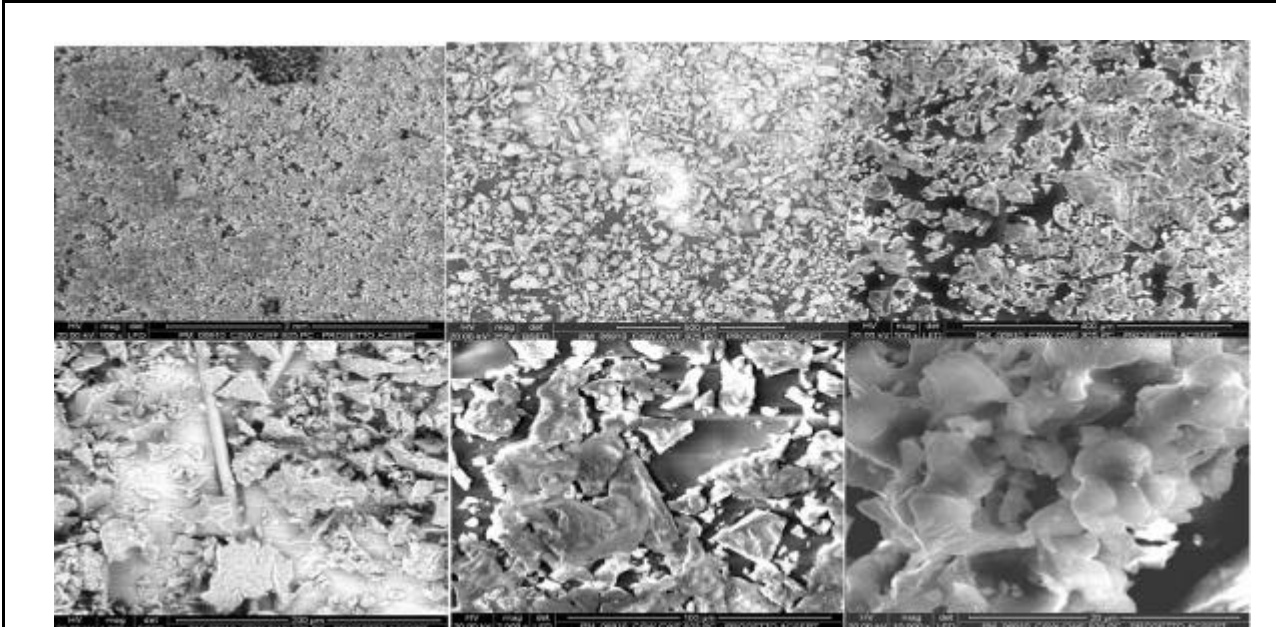


Figura 22 – Spettri FTIR del prodotto dopo riscaldamento a vari tempi

Figura 23 - Processo PC: analisi delle povere



Mix di NEFELINA, CLORURI e GLASS FRIT



Polvere di SODALITE da Processo PC

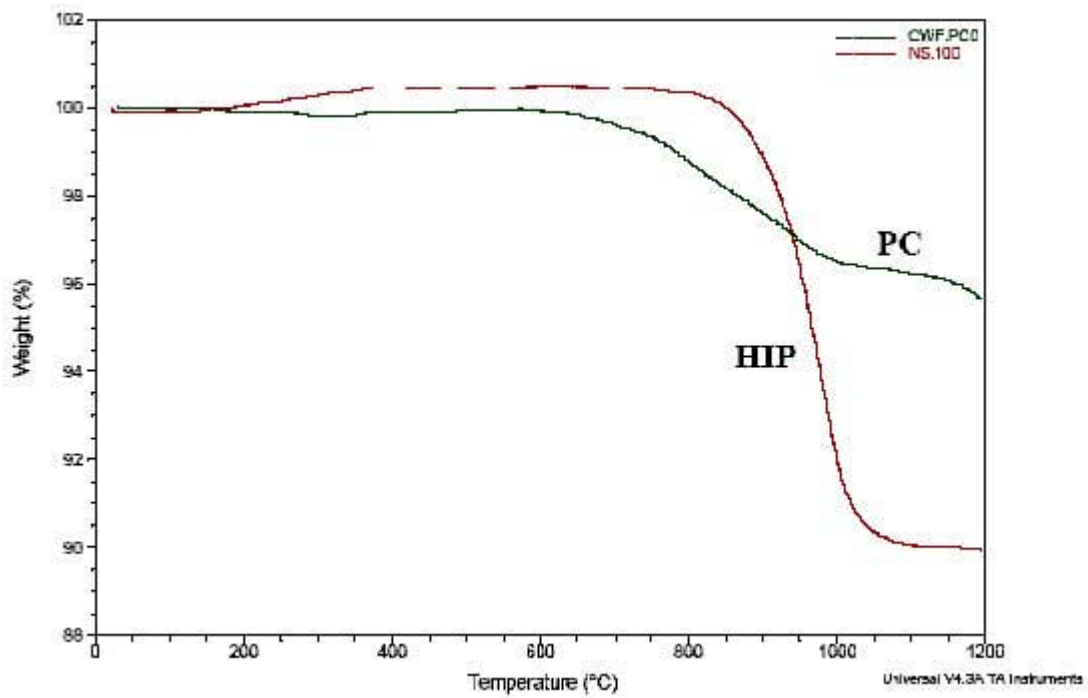


Figura 24 – Analisi termogravimetrica della sodalite dai processi PC e HIP

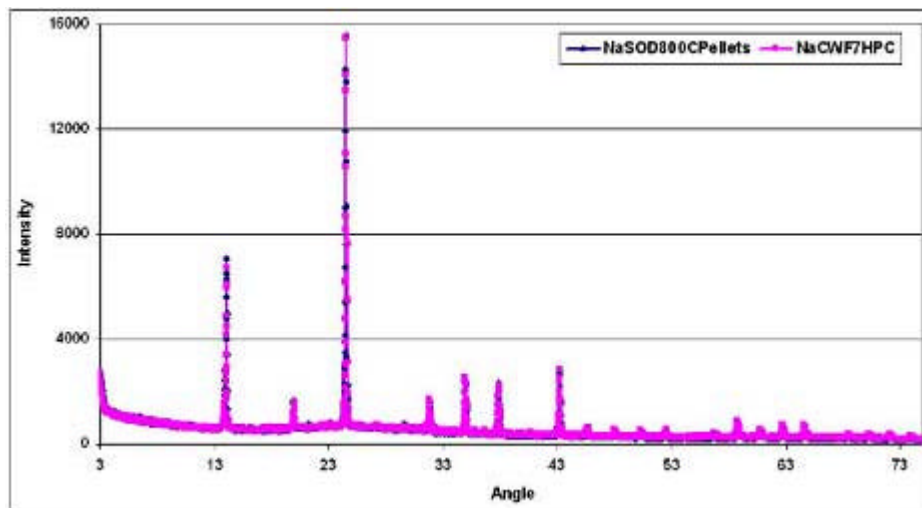


Figura 25 – Confronto degli spettri XRD per la sodalite dai processi HIP e PC

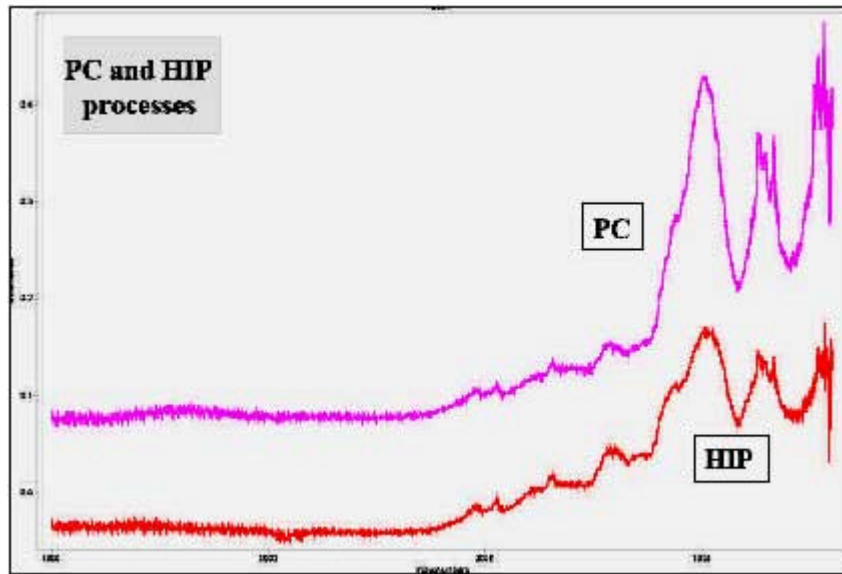


Figura 26 – Confronto degli spettri FTIR per la sodalite dai processi HIP e PC

4.4 Test di lisciviazione

Le prove di lisciviazione si riferiscono a campioni preparati secondo il processo HIP, seguendo la norma ASTM C1220-10 [11].

Per l'esattezza sono stati condotti due test di lisciviazione su pasticche (*pellets*) con un tempo di contatto di circa 28 giorni a temperatura ambiente 23 ± 2 °C e a 90 ± 2 °C.

Il primo test è stato effettuato su due pasticche costituite da sodalite e *glass frit* di tipo commerciale, identificate dalla sigla (Li.K).SOD-GF; il secondo test ha riguardato due pasticche costituite da sodalite, *glass frit* e una miscela di cloruri, identificate dalla sigla (CSW).SOD-GF.

Le pasticche (Li.K).SOD-GF sono composte per il 25% da *glass frit* e per il 75% 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.

Le frazioni in massa degli elementi di interesse sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1. Frazioni in massa degli elementi di interesse presenti nelle pasticche (Li.K).SOD-GF

Elemento	Frazione in massa
Li	0,006263
Na	0,107303
Al	0,125935
Si	0,131087
K	0,025548
O	0,298705
Cl	0,055158
Totale	0,75

Le pasticche (CSW).SOD-GF sono composte per il 25% da *glass frit* e per il 75% dal risultato della combinazione di nefelina (66,34%) e di una miscela di cloruri (8,66%) di Li, K, Rb, Cs, Sr, Ba, La e Nd. Le frazioni in massa dei singoli composti sono riportate in Tabella 2.

La nefelina e i cloruri di Li e K in combinazione producono la sodalite che costituisce così il 74,146 % della miscela ottenuta.

Tabella 2. Frazioni in massa dei composti di interesse presenti nelle pasticche (CSW).SOD-GF

Composto	Frazione in massa
Nefelina	0,663423
LiCl	0,035118
KCl	0,042919
RbCl	0,000657
CsCl	0,000657
SrCl ₂	0,000657
BaCl ₂	0,000657
LaCl ₃	0,003011
NdCl ₃	0,003011
Totale	0,75

Le frazioni in massa degli elementi di interesse valutate tenendo conto della formula della sodalite di cui sopra e delle composizioni dei sali sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Frazioni in massa degli elementi di interesse presenti nelle pasticche (CSW).SOD-GF

Elemento	Frazione in massa
Li	0,006192
Na	0,106082
Al	0,124501
Si	0,129595
K	0,025258
O	0,295304
Cl	0,054530
Rb	0,000464
Cs	0,000519
Sr	0,000363
Ba	0,000433
La	0,001705
Nd	0,001733

4.4.1 Procedura sperimentale

I test di lisciviazione sono stati condotti seguendo le indicazioni del metodo ASTM C1220-10 [11], utilizzando contenitori in PTFE (politetrafluoroetilene) della capacità di 150 ml sottoposti a pre-lavaggio prima del loro impiego. Il metodo ASTM C1220-10 prevede per i test a 90°C con durata di 28 giorni che il rapporto S/V tra la superficie del campione S e il volume del lisciviante V sia pari a 10 m⁻¹; le pasticche oggetto dei test sono state misurate per determinare l'area della superficie e quindi calcolare il volume di lisciviante (acqua ultrapura) opportuno.

(Li,K).SOD-GF

	Peso (Kg)	Diametro (m)	Spessore (m)	Superficie (m ²)	Volume lisciviante (m ³)
Pasticca 1	6,646·10 ⁻⁴	0,0126	0,00315	3,74·10 ⁻⁴	3,74·10 ⁻⁵
Pasticca 2	6,227·10 ⁻⁴	0,0128	0,00310	3,82·10 ⁻⁴	3,82·10 ⁻⁵

(CSW).SOD-GF

	Peso (Kg)	Diametro (m)	Spessore (m)	Superficie (m ²)	Volume lisciviante (m ³)
Pasticca 1	6,368·10 ⁻⁴	0,01265	0,00315	3,7653·10 ⁻⁴	3,7653·10 ⁻⁵
Pasticca 2	6,389·10 ⁻⁴	0,0125	0,00305	3,6518·10 ⁻⁴	3,6518·10 ⁻⁵

Per entrambe le tipologie di campioni, (Li,K).SOD-GF e (CSW).SOD-GF, un contenitore con la pasticca 1 a contatto con il volume di lisciviante calcolato e un contenitore con un identico volume di lisciviante (campione "bianco") sono stati posti a temperatura ambiente (23 ± 2 °C) per il periodo di tempo indicato. Analogamente sono stati preparati due contenitori per il test a 90 ± 2 °C con la pasticca 2. 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 µm in PES (polietersulfone), quindi diluita in acido nitrico ultrapuro 1% per la successiva analisi mediante spettrometro di massa ICP-MS calibrato nel range di concentrazioni 0-100 µg/L.

Dalle concentrazioni misurate nel lisciviato di Li, Na, Al, Si, K (per le pasticche Li,K) e di Li, Na, Al, Si, K, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Nd (per le pasticche CSW) sono state calcolate le masse rilasciate di ciascun elemento sottraendo la massa presente nei campioni "bianchi" e considerando l'incidenza della perdita di peso dei contenitori sul volume finale del lisciviato, secondo quanto indicato dalla procedura di calcolo della norma ASTM C1220-10 [11].

4.4.2 Risultati dei Test di lisciviazione

In Tabella 4 si riportano le masse rilasciate dagli elementi di interesse durante i test di lisciviazione, i valori del pH misurati al termine dei test e le perdite in massa percentuale del lisciviante.

**Tabella 4. Test di lisciviazione pastiche (Li,K).SOD-GF e (CSW).SOD-GF:
 Massa rilasciata (g) e pH.**

Tempo (giorni)	(Li,K).SOD-GF		(CSW).SOD-GF	
	29	29	31	31
T (°C)	23 ± 2	90 ± 2	23 ± 2	90 ± 2
Li	1,16E-05	1,89E-04	1,45E-05	1,77E-04
Na	4,97E-05	8,03E-04	6,48E-05	8,37E-04
Al	8,56E-07	1,94E-04	2,28E-06	1,62E-04
Si	2,37E-05	1,37E-03	4,58E-05	1,32E-03
K	3,68E-06	1,50E-04	3,80E-06	1,03E-04
Rb			4,29E-08	9,21E-07
Cs			0,00E+00	3,35E-08
Sr			5,43E-07	4,58E-06
Ba			4,25E-07	4,68E-06
La			0,00E+00	3,60E-07
Nd			0,00E+00	5,01E-07
Perdita lisciviante (massa %)	0,032	1,157	0,072	1,232
pH	7,5	10,4	7,4	10,4

La perdita di massa normalizzata NL_i è stata calcolata per ogni elemento “ i ” secondo la seguente formula:

$$NL_i = \frac{m_i}{f_i \cdot S}$$

dove

- NL_i = perdita di massa normalizzata, $g \cdot m^{-2}$;
 m_i = massa dell’elemento “ i ” nel lisciviato, g;
 f_i = frazione in massa dell’elemento “ i ” presente nel campione prima della lisciviazione, adimensionale;
 S = area della superficie del campione, m^2 .

**Tabella 5. Test di lisciviazione dischetti (Li,K).SOD-GF e (CSW).SOD-GF:
Perdita di massa normalizzata ($g \times m^{-2}$)**

Tempo (giorni)	(Li,K).SOD-GF		(CSW).SOD-GF	
	29	29	31	31
T (°C)	23 ± 2	90 ± 2	23 ± 2	90 ± 2
Li	4,94E+00	7,90E+01	6,23E+00	7,82E+01
Na	1,24E+00	1,96E+01	1,62E+00	2,16E+01
Al	1,82E-02	4,04E+00	4,86E-02	3,56E+00
Si	4,83E-01	2,73E+01	9,38E-01	2,78E+01
K	3,85E-01	1,54E+01	4,00E-01	1,12E+01
Rb			2,45E-01	5,43E+00
Cs			0,00E+00	1,77E-01
Sr			3,97E+00	3,45E+01
Ba			2,60E+00	2,96E+01
La			0,00E+00	5,79E-01
Nd			0,00E+00	7,92E-01

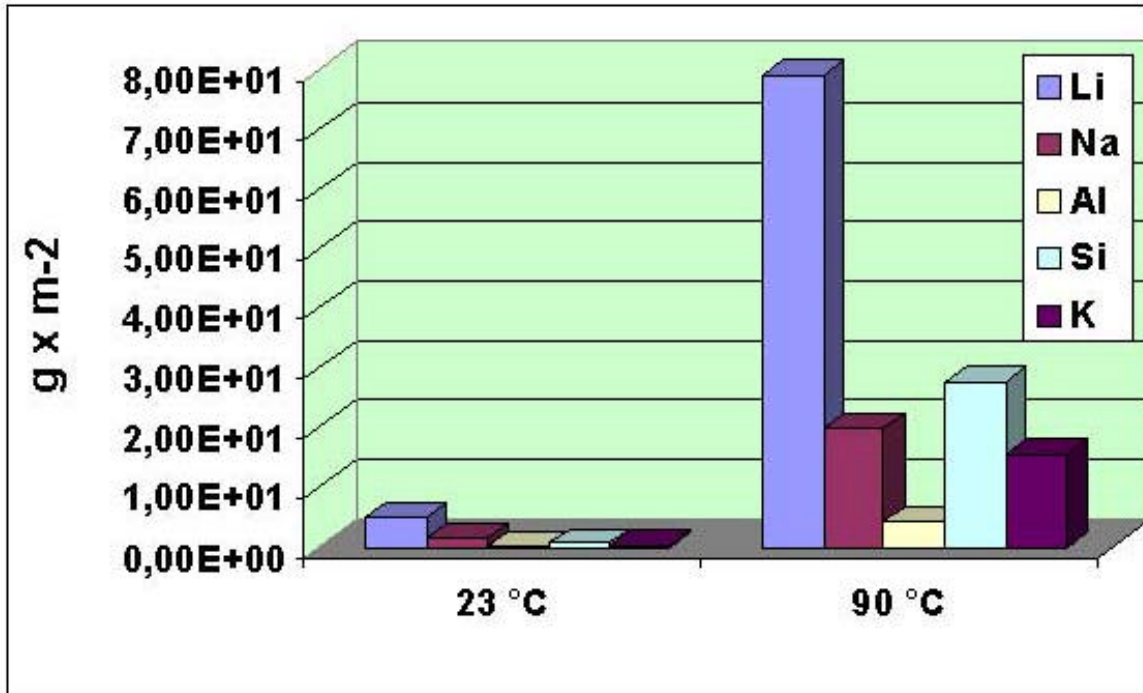


Figura 27 - Test di lisciviazione dischetti (Li,K).SOD-GF: perdita di massa normalizzata ($g \times m^{-2}$)

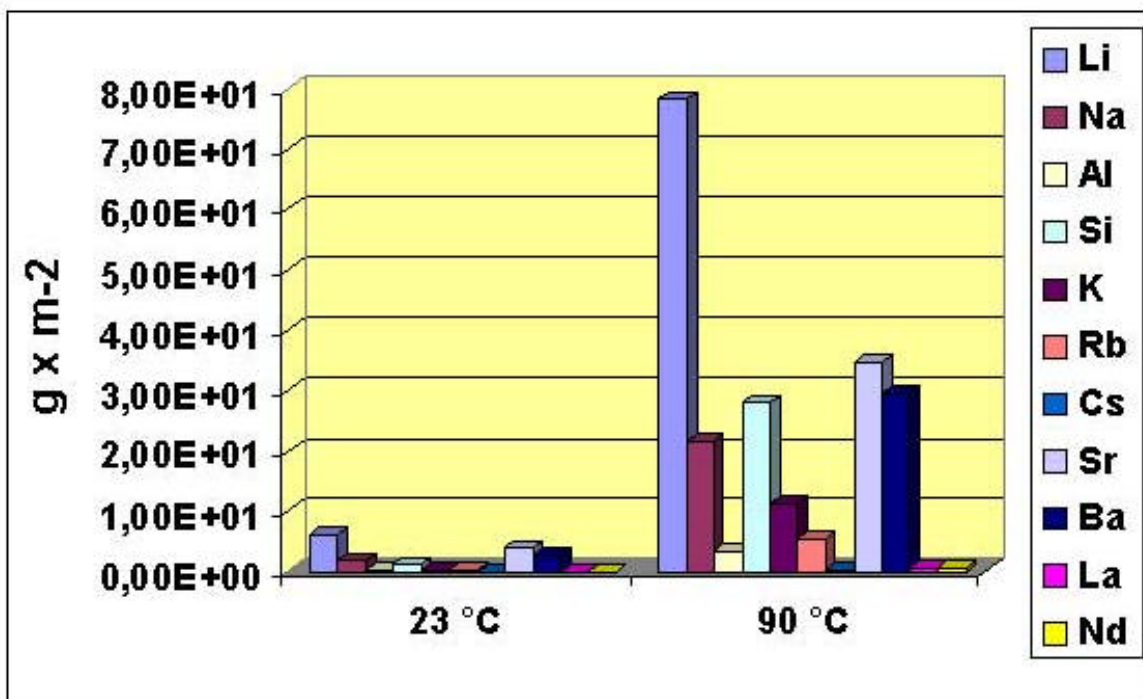


Figura 28 - Test di lisciviazione dischetti (CSW).SOD-GF: perdita di massa normalizzata ($g \times m^{-2}$)

Il rateo di perdita di massa normalizzato NR_i è stato calcolato per ogni elemento "i" secondo la seguente formula:

$$NR_i = \frac{m_i}{f_i \cdot S \cdot t}$$

dove

NL_i = rateo di perdita di massa normalizzato, $g \cdot m^{-2} \cdot giorno^{-1}$;

m_i = massa dell'elemento "i" nel lisciviato, g;

f_i = frazione in massa dell'elemento "i" presente nel campione prima della lisciviazione, adimensionale;

S = area della superficie del campione, m^2 ;

t = durata del test, giorni.

**Tabella 6. Test di lisciviazione pastiche (Li,K).SOD-GF e (CSW).SOD-GF:
Rateo di perdita di massa normalizzato ($g \times m^{-2} \times giorno^{-1}$)**

Tempo (giorni)	(Li,K).SOD-GF		(CSW).SOD-GF	
	29	29	31	31
T (°C)	23 ± 2	90 ± 2	23 ± 2	90 ± 2
Li	1,70E-01	2,72E+00	2,01E-01	2,52E+00
Na	4,27E-02	6,76E-01	5,23E-02	6,97E-01
Al	6,27E-04	1,39E-01	1,57E-03	1,15E-01
Si	1,67E-02	9,40E-01	3,02E-02	8,98E-01
K	1,33E-02	5,30E-01	1,29E-02	3,61E-01
Rb			7,91E-03	1,75E-01
Cs			0,00E+00	5,71E-03
Sr			1,28E-01	1,11E+00
Ba			8,40E-02	9,55E-01
La			0,00E+00	1,87E-02
Nd			0,00E+00	2,55E-02

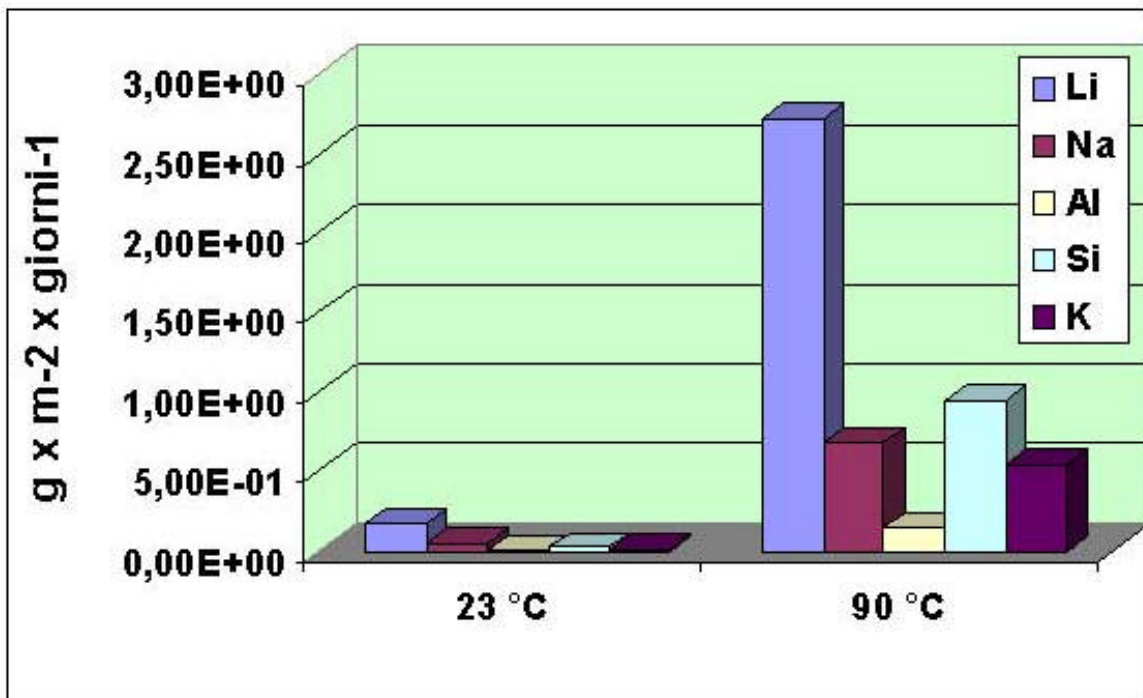


Figura 29 - Test di lisciviazione dischetti (Li,K).SOD-GF: rateo di perdita di massa normalizzato ($g \times m^{-2} \times giorno^{-1}$)

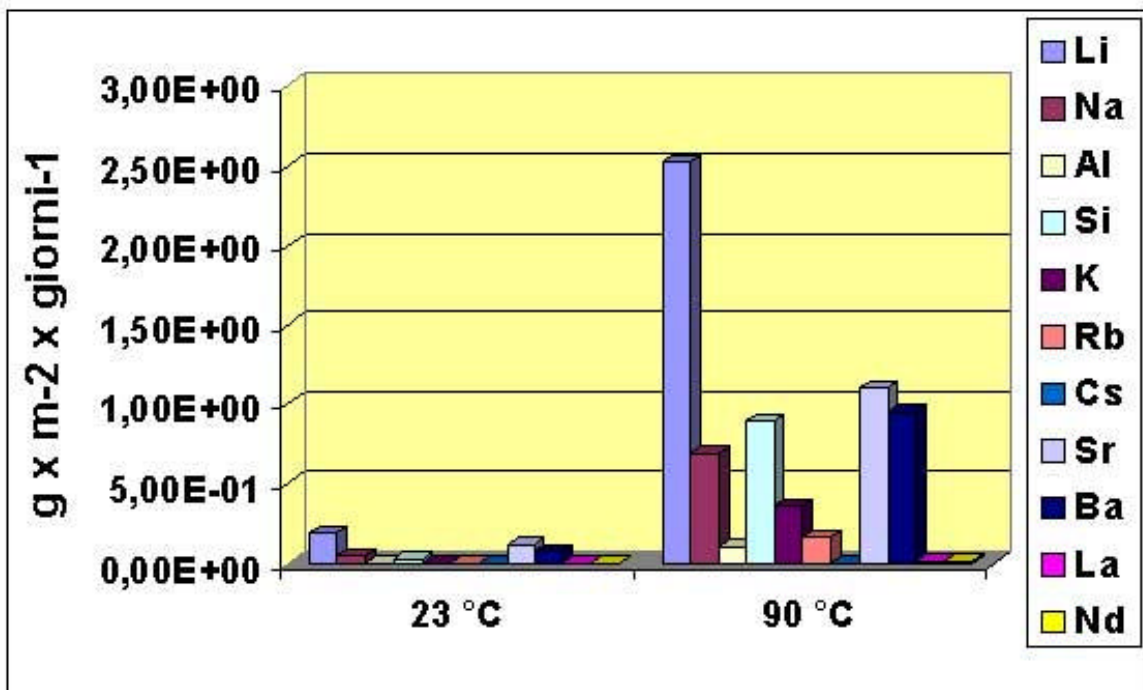


Figura 30 - Test di lisciviazione dischetti (CSW).SOD-GF: rateo di perdita di massa normalizzato ($g \times m^{-2} \times giorno^{-1}$)

I dati ottenuti vengono anche riportati in termini di percentuale di rilascio (adimensionale) così definita:

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

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.

**Tabella 7. Test di lisciviazione pasticche (Li,K).SOD-GF e (CSW).SOD-GF:
Percentuale di rilascio**

Tempo (giorni)	(Li,K).SOD-GF		(CSW).SOD-GF	
	29	29	31	31
T (°C)	23 ± 2	90 ± 2	23 ± 2	90 ± 2
Li	2,78E-01	4,84E+00	3,68E-01	4,47E+00
Na	6,97E-02	1,20E+00	9,59E-02	1,24E+00
Al	1,02E-03	2,48E-01	2,87E-03	2,04E-01
Si	2,72E-02	1,67E+00	5,54E-02	1,59E+00
K	2,17E-02	9,43E-01	2,36E-02	6,39E-01
Rb			1,45E-02	3,11E-01
Cs			0,00E+00	1,01E-02
Sr			2,35E-01	1,97E+00
Ba			1,54E-01	1,69E+00
La			0,00E+00	3,31E-02
Nd			0,00E+00	4,53E-02

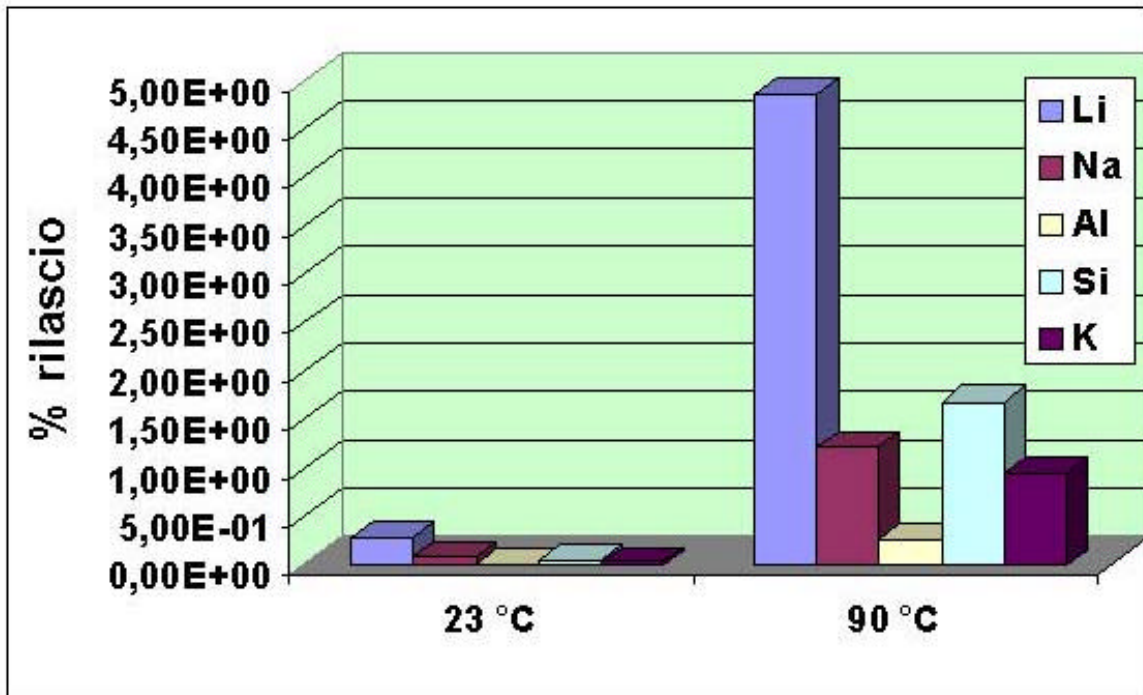


Figura 31 - Test di lisciviazione dischetti (Li,K).SOD-GF: % di rilascio

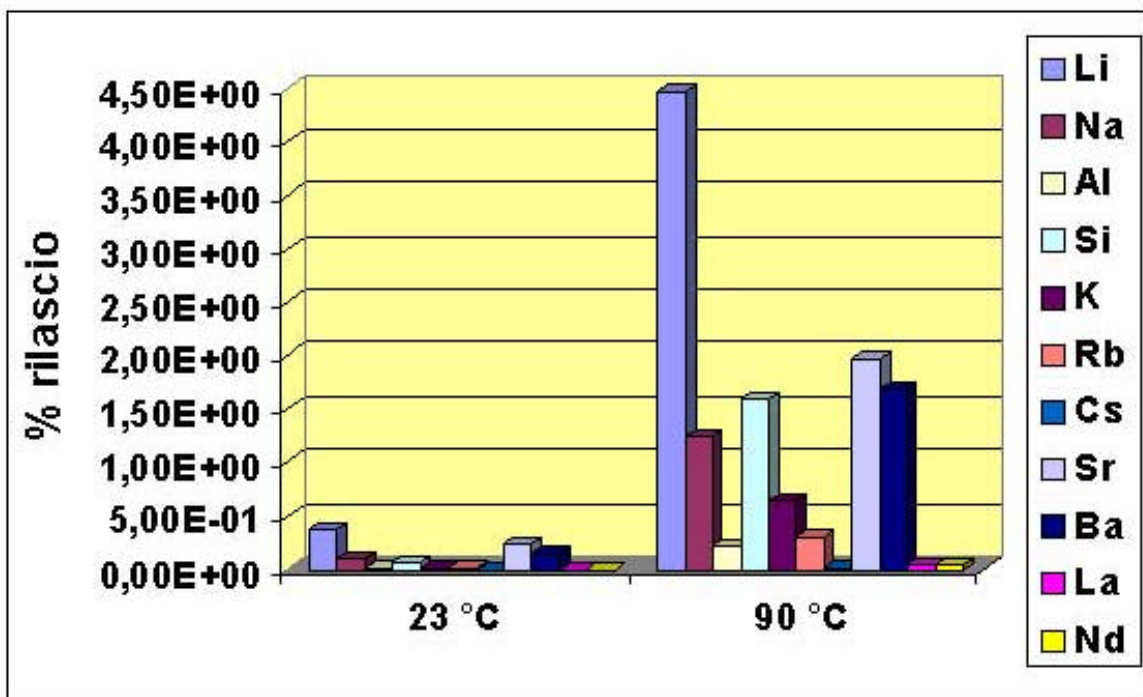



Figura 32 - Test di lisciviazione dischetti (CSW)SOD-GF: % di rilascio

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 027	0	L	41	60

Sulla base dei risultati riportati nelle tabelle 5-7, e dei relativi istogrammi di cui alle Figure 27-32, si possono fare le seguenti considerazioni:

Il grado di dissoluzione delle pasticche (Li,K).SOD-GF e (CSW).SOD-GF sottoposte a lisciviazione è confrontabile;

La temperatura elevata favorisce la dissoluzione producendo una perdita di massa normalizzata da uno a due ordini di grandezza maggiore rispetto a quanto registrato alla temperatura ambiente;

Il Cesio, elemento generalmente considerato come il più lisciviabile, risulta essere trattenuto meglio degli altri, forse grazie alla formazione di pollucite che ne limita notevolmente il rilascio. E' questa tuttavia un'ipotesi che merita ulteriori verifiche.

4.4.3 Analisi SEM

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

Nelle Figure 33-35 si riportano le immagini di due zone differenti della superficie delle pasticche (Li,K).SOD-GF, prima della lisciviazione. Nelle Figure 36 e 37 si riportano le immagini delle pasticche (Li,K).SOD-GF sottoposte a lisciviazione a 23 ± 2 °C e 90 ± 2 °C. In particolare in Figura 37 è presente una grande quantità di precipitato che potrebbe essere il risultato di un processo di dissoluzione e successiva ri-precipitazione.

Nelle Figure 38 e 39 si riportano le immagini della superficie delle pasticche (CSW).SOD-GF, prima della lisciviazione. Nelle Figure 40-42 si riportano le immagini delle pasticche (CSW).SOD-GF sottoposte a lisciviazione a 23 ± 2 °C e 90 ± 2 °C. L'entità del processo di ri-precipitazione è in questo caso meno rilevante.

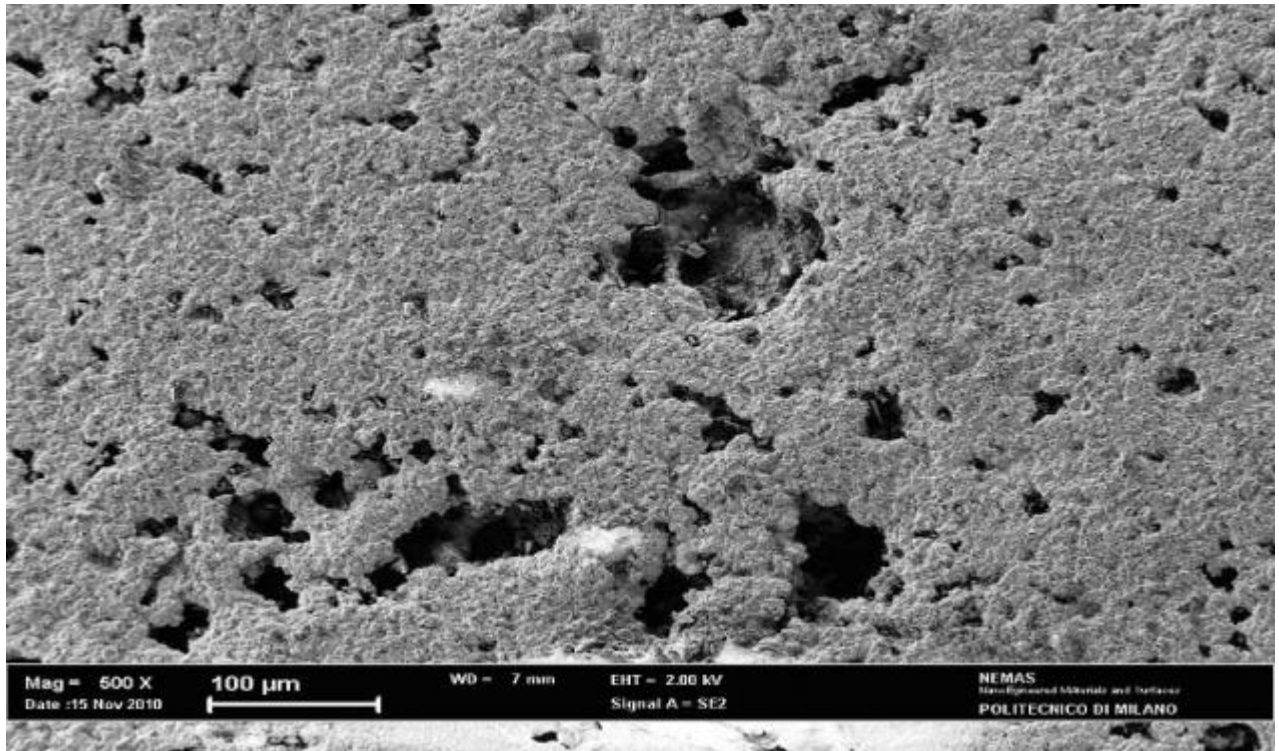


Figura 33 - Pasticca (Li,K).SOD-GF prima della lisciviazione. Ingrandimento 500x

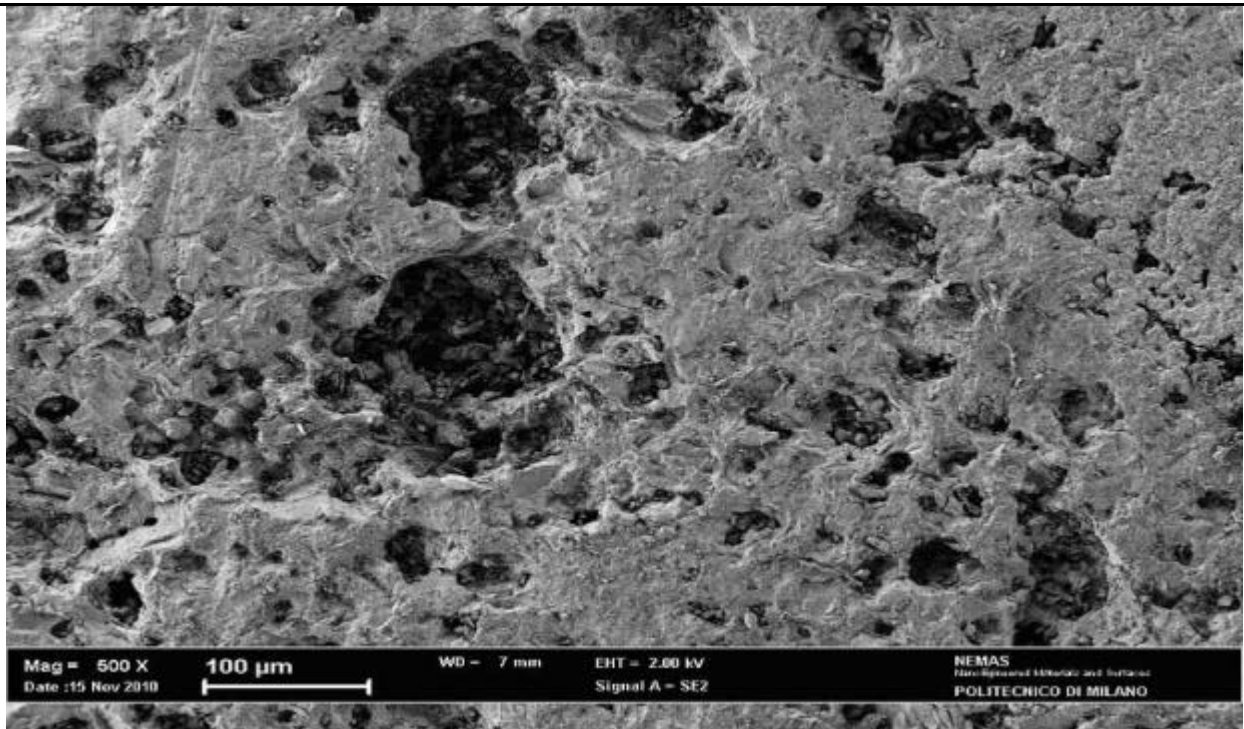


Figura 34 - Pasticca (Li,K).SOD-GF prima della lisciviazione. Ingrandimento 500x

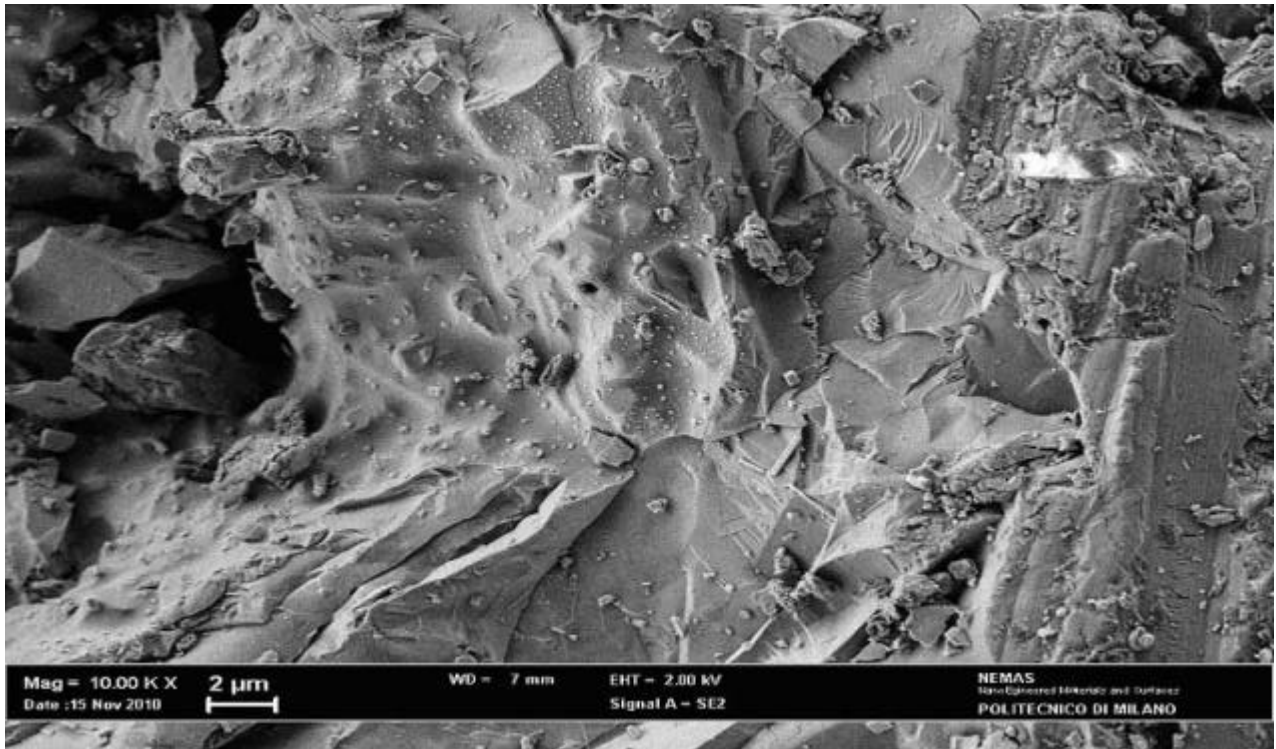


Figura 35 - Pasticca (Li,K).SOD-GF prima della lisciviazione. Ingrandimento 10000x

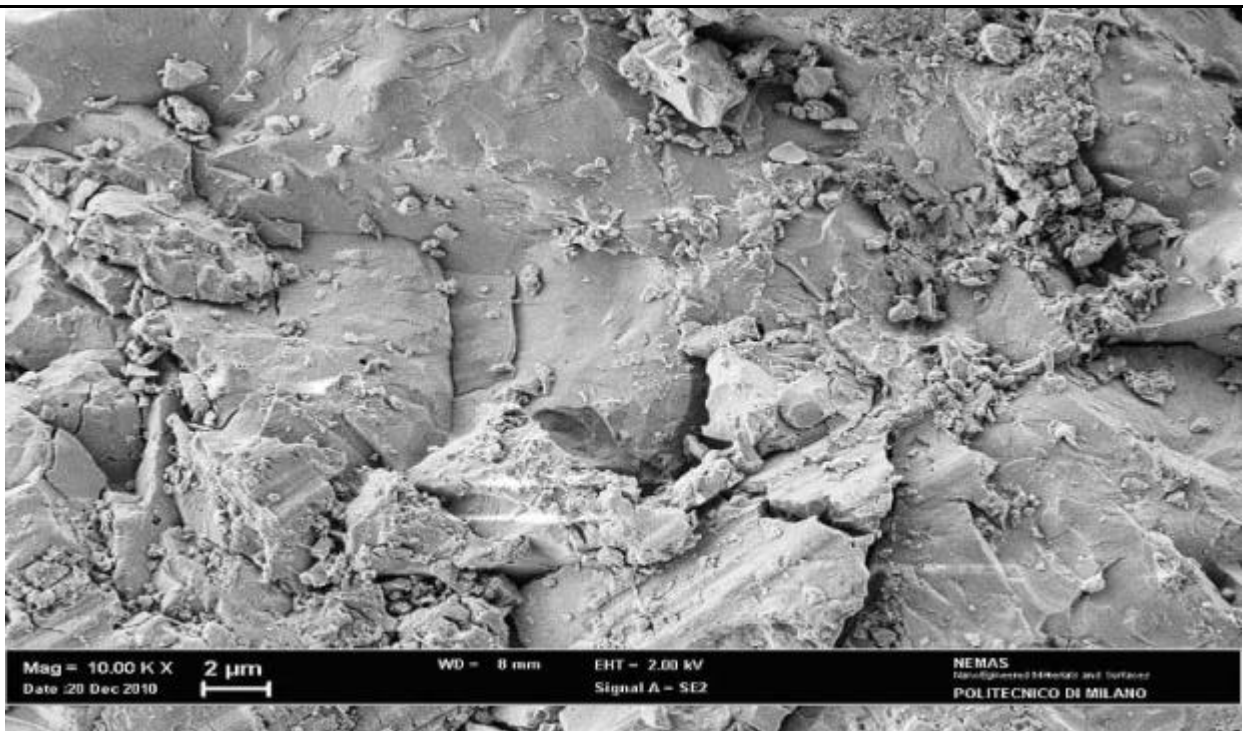


Figura 36 - Pasticca (Li,K).SOD-GF dopo lisciviazione a 23 ± 2 °C. Ingrandimento 10000x

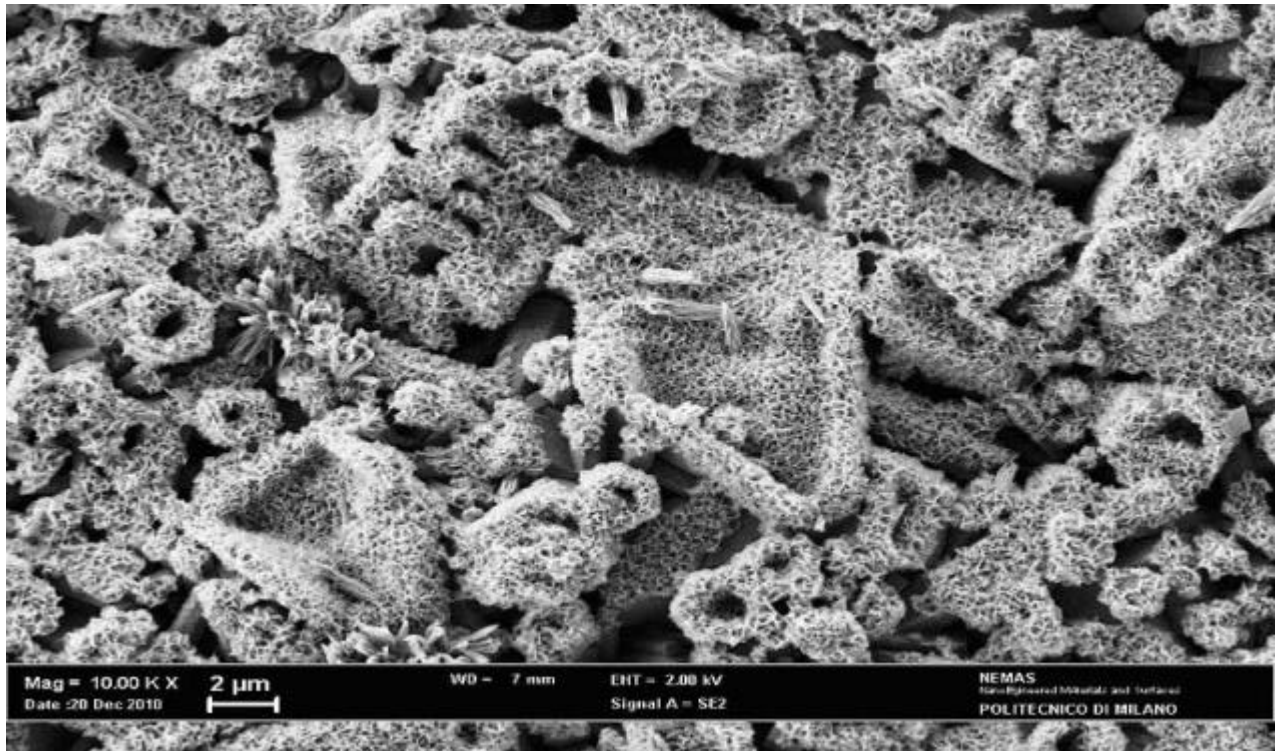


Figura 37 - Pasticca (Li,K).SOD-GF dopo lisciviazione a 90 ± 2 °C. Ingrandimento 10000x

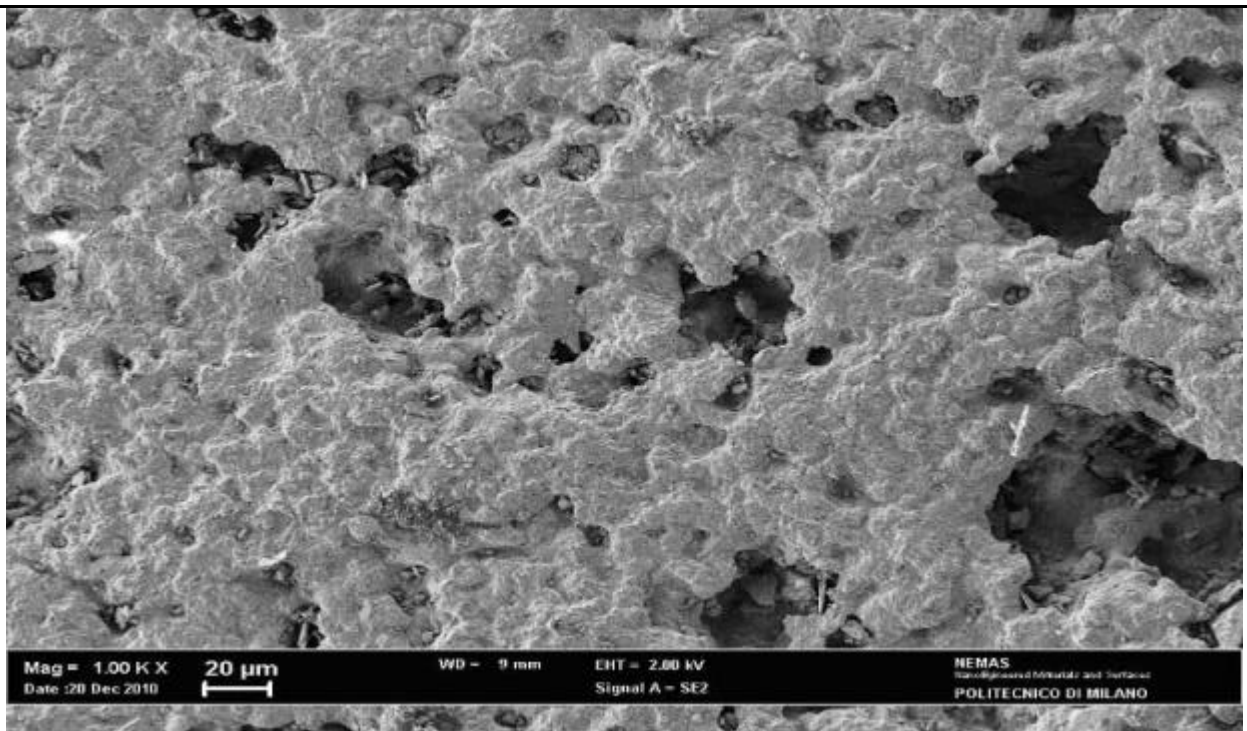


Figura 38 - Pasticca (CSW).SOD-GF prima della lisciviazione. Ingrandimento 1000x

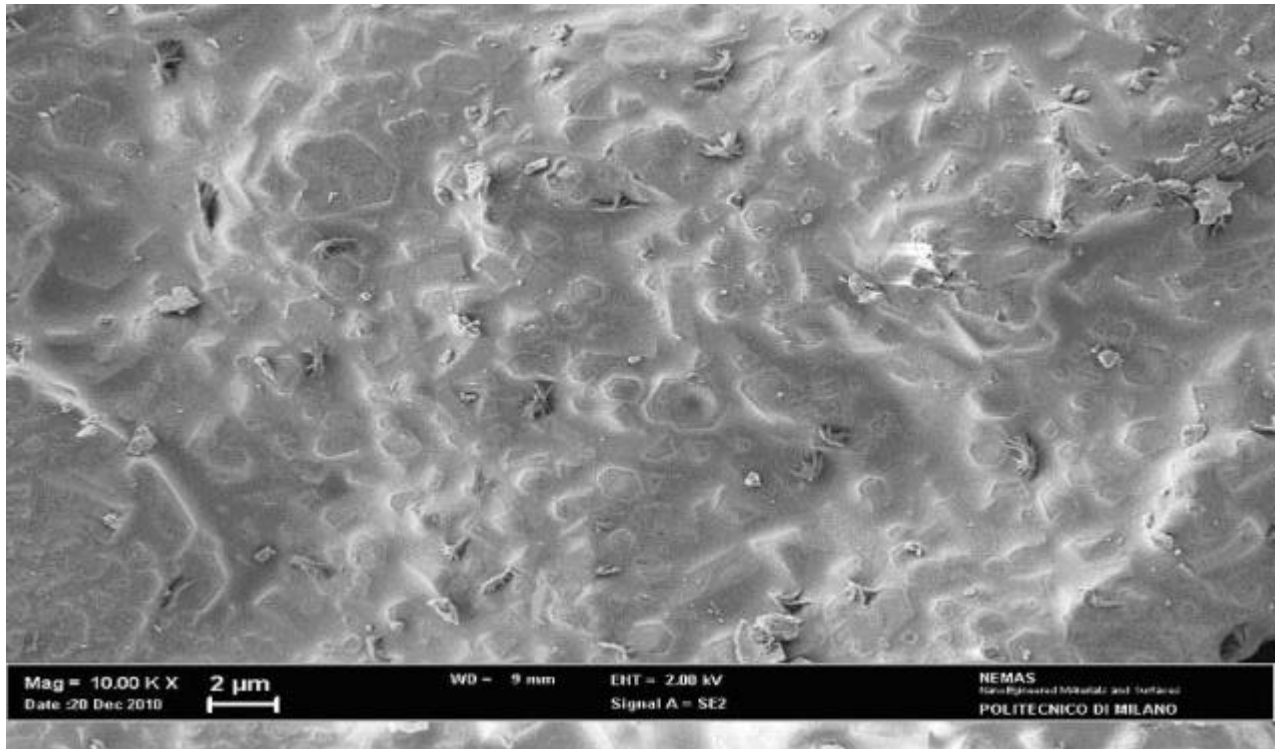


Figura 39 - Pasticca (CSW).SOD-GF prima della lisciviazione. Ingrandimento 10000x

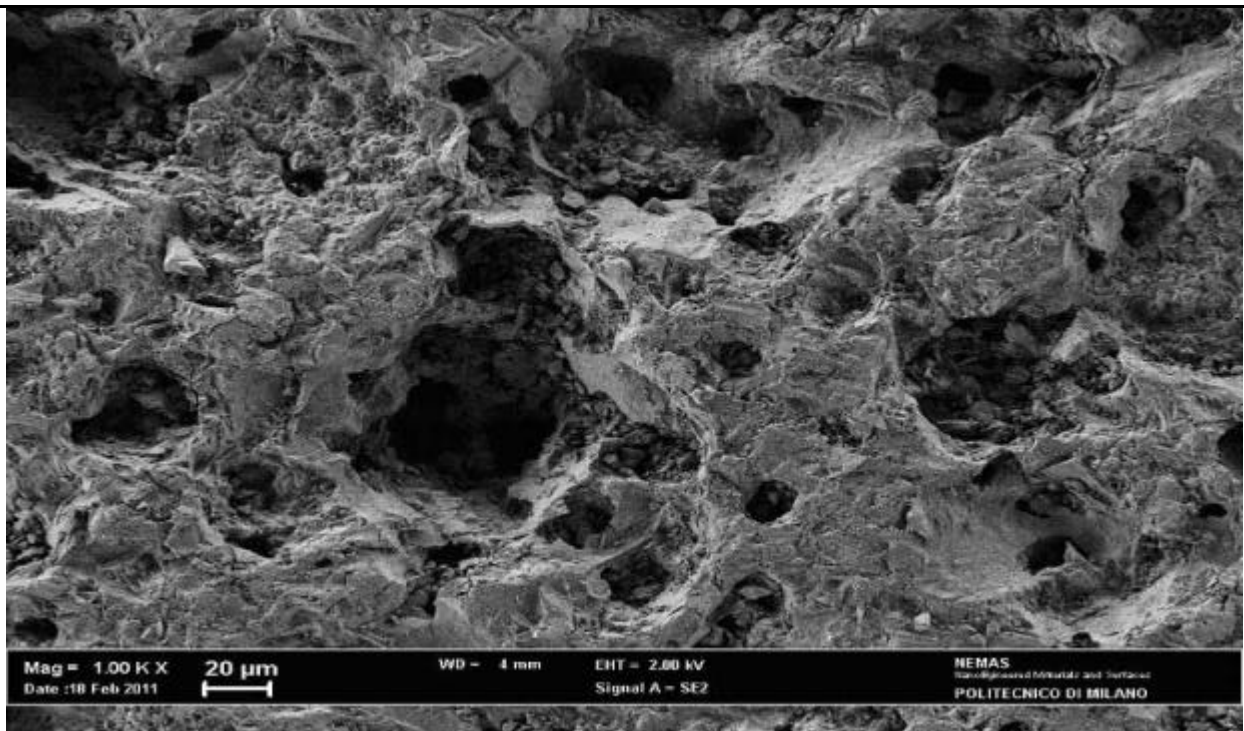


Figura 40 - Pasticca (CSW).SOD-GF dopo lisciviazione a 23 ± 2 °C. Ingrandimento 10000x

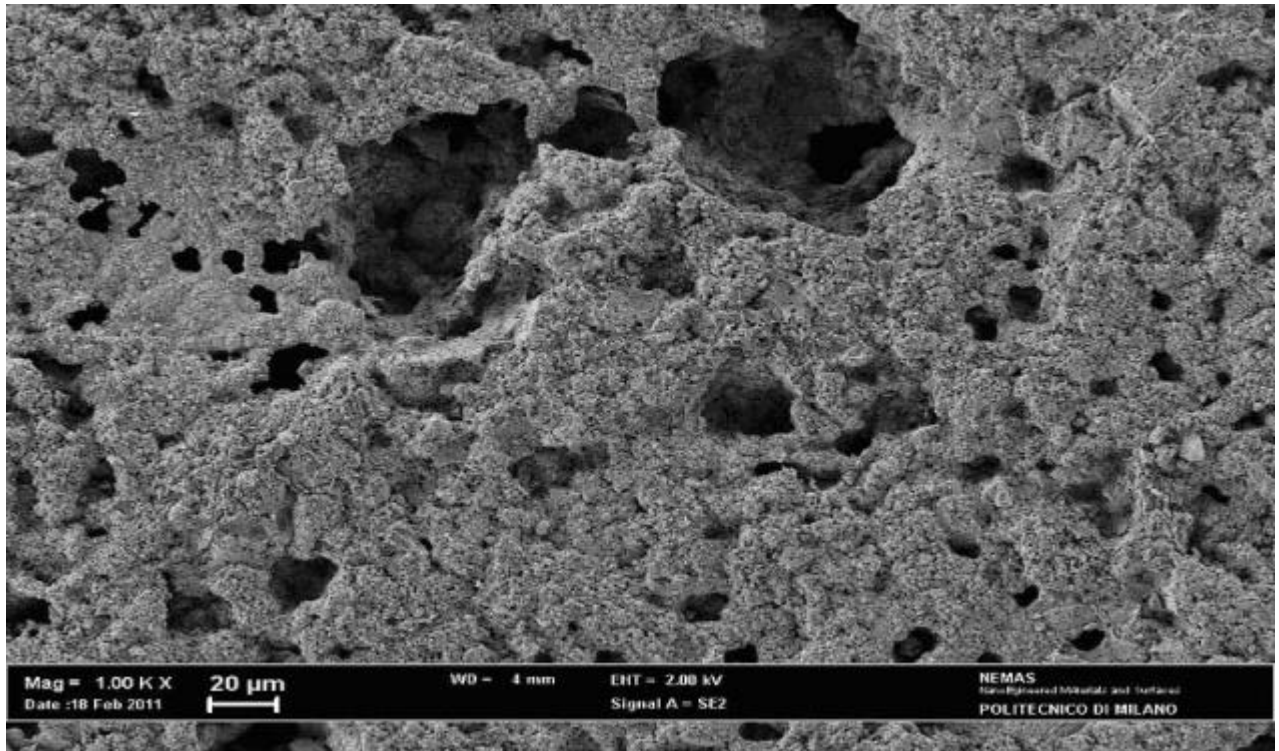


Figura 41 - Pasticca (CSW).SOD-GF dopo lisciviazione a 90 ± 2 °C. Ingrandimento 1000x

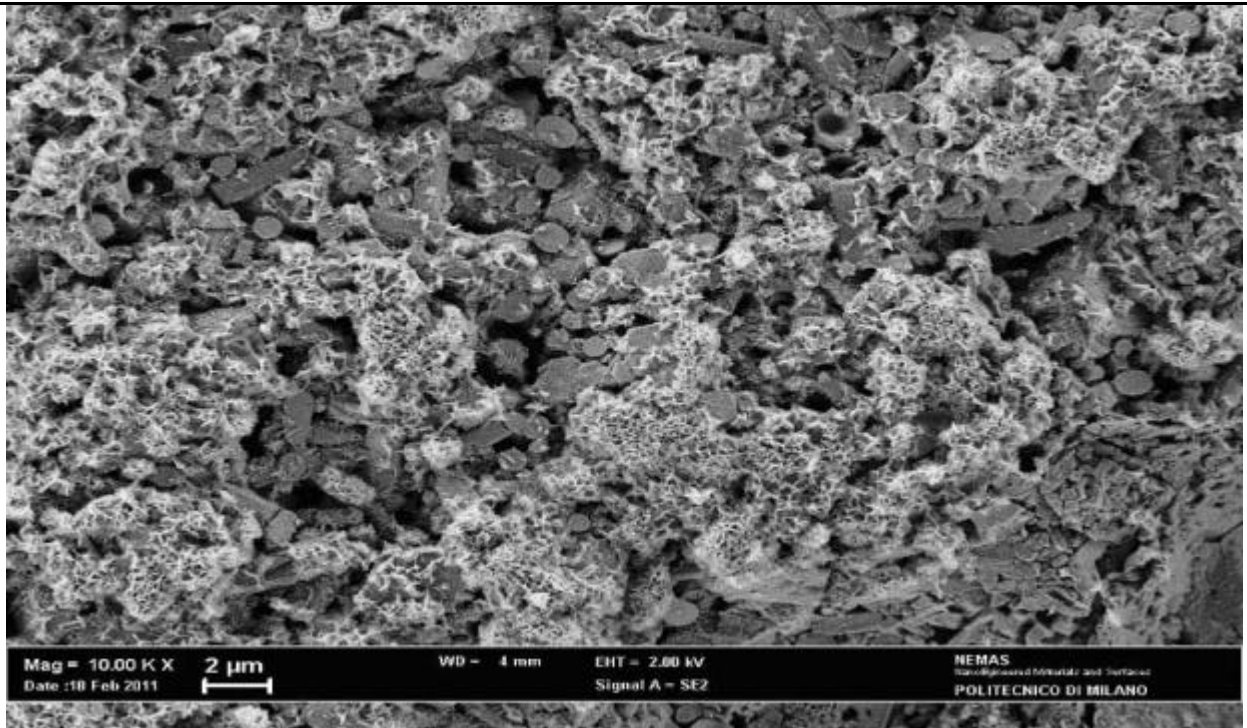


Figura 42 - Pasticca (CSW).SOD-GF dopo lisciviazione a 90 ± 2 °C. Ingrandimento 1000x

4.5 Localizzazione dei cationi nel prodotto di condizionamento

Al fine di valutare l'utilizzo di fasi di sodalite per l'inglobamento di cationi d'interesse, quali i prodotti di fissione, sono stati preparati diversi campioni a partire da nefelina, *glass frit* e una miscela di NaCl/SrCl₂ con percentuali di cloruro di stronzio variabili dal 25 al 100%. I reagenti sono stati opportunamente miscelati, triturati, pellettizzati e sottoposti a trattamento termico a 800°C per 140 ore.

I prodotti ottenuti, indicati con le sigle 100Sr.CWF, 50Sr.CWF e 25Sr.CWF, sono stati caratterizzati tramite diffrazione a raggi X (XRD). Come si può osservare in Figura 43, la fase principale presente in tutti i campioni è stata identificata come sodalite tramite confronto con una libreria di spettri XRD [12].

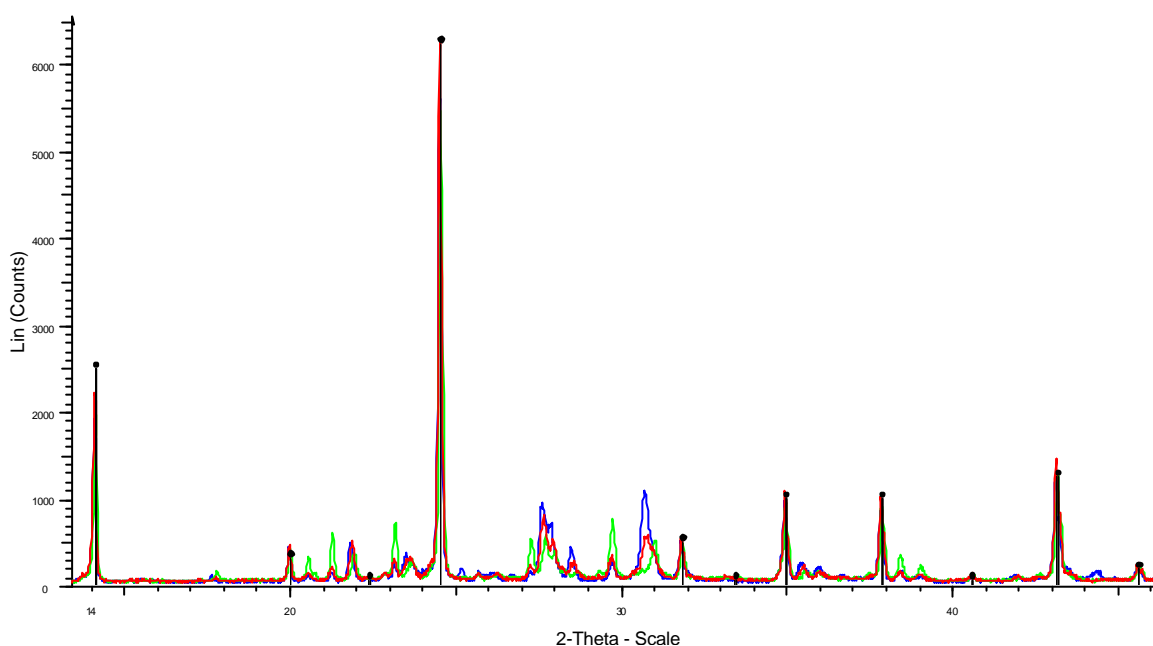


Figura 43 - Dettaglio degli spettri XRD dei campioni 100Sr.CWF (profilo blu), 50Sr.CWF (profilo rosso) e 25Sr.CWF (profilo verde).

In Figura 44 è riportato in dettaglio il picco principale ($2\theta = 24.54$) della fase di sodalite riconosciuta nei tre campioni analizzati, confrontato con quello della fase presente in libreria (barra nera). Lo spettro del campione 25Sr.CWF è quello che meglio corrisponde alla fase di sodalite individuata, mentre nei due campioni con le percentuali di Sr più elevate si può notare uno *shift* dei segnali della sodalite, che potrebbe indicare l'inserimento del catione nel reticolo della sodalite stessa.

In tutti i campioni è stata osservata, inoltre, la presenza di nefelina (barre fucsia in Figura 45) [13] e di alcuni segnali, tuttora non identificati, a valori di 2θ intorno a 22 e 27.5-28.5.

Dagli spettri di Figura 45 si può osservare come alcuni segnali della nefelina diminuiscano all'aumentare della percentuale di Stronzio, mentre altri subiscono un leggero *shift* a valori di 2θ inferiori, a suggerire la formazione di una fase di nefelina contenente Sr.

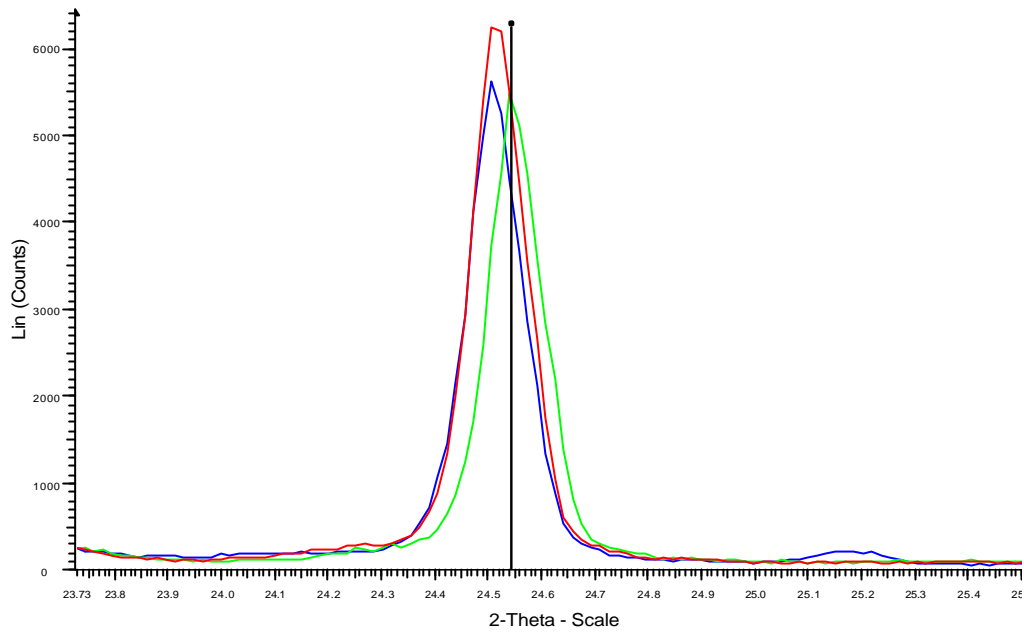


Figura 44 - Corrispondenza tra il picco più intenso della fase di sodalite da libreria (barra nera) e quello dei tre campioni analizzati: 100Sr.CWF (profilo blu), 50Sr.CWF (profilo rosso) e 25Sr.CWF (profilo verde)

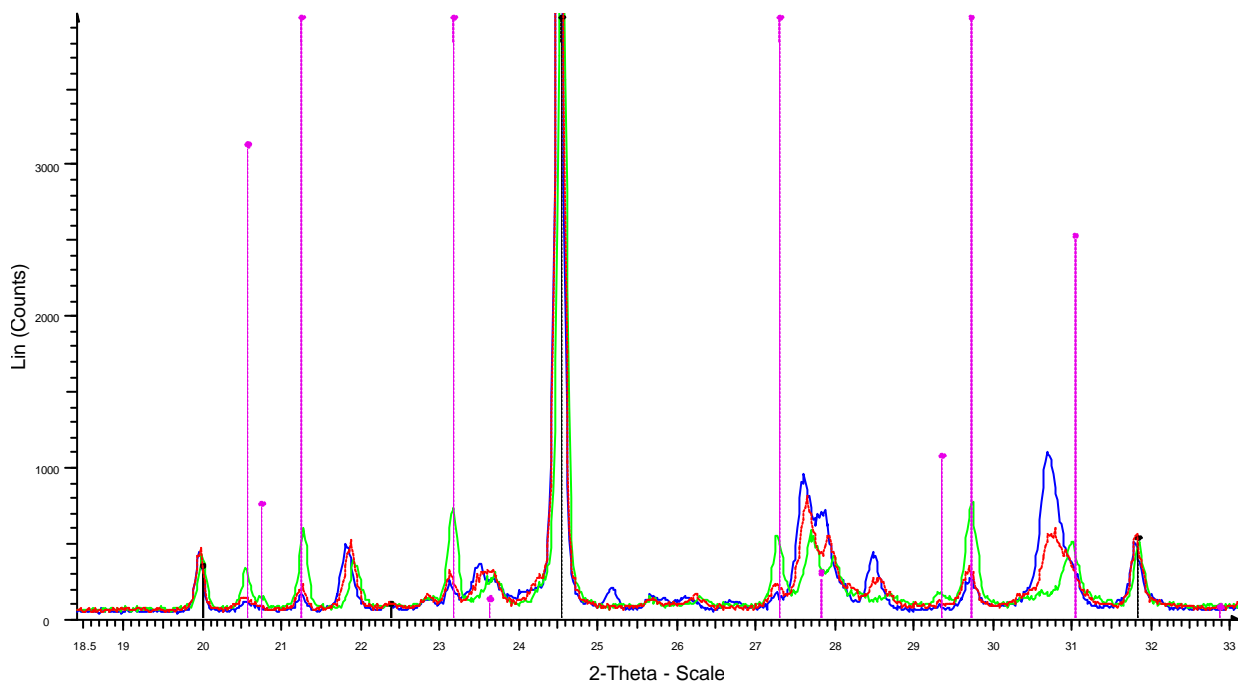


Figura 45 - Presenza di nefelina (barra fucsia) nei campioni 100Sr.CWF (profilo blu), 50Sr.CWF (profilo rosso) e 25Sr.CWF (profilo verde).

5. RASSEGNA DELLE MATRICI STUDIATE PER IL CONDIZIONAMENTO DI RIFIUTI NUCLEARI AD ALTA ATTIVITA'

In questo capitolo viene presentata una breve rassegna delle più importanti matrici prese in esame per il condizionamento dei rifiuti radioattivi. La rassegna fa riferimento al lavoro di E.R.Vance [14], oltre alle esperienze acquisite in ENEA.

5.1 Le matrici vetrose

I **vetri borosilicati** adatti all'inglobamento dei rifiuti ad alta attività HLW (*High level wastes*) furono sviluppati dalla US Atomic Energy Commission negli anni '50. Sul finire degli anni '60 potevano essere fusi lotti di materiale fino ad una tonnellata per volta in appositi contenitori.

E' un processo ampiamente collaudato, compatibile con diverse tipologie di rifiuti, non dà luogo a particolato fine, e permette di ottenere un prodotto di ottima qualità (Figure 46 e 47).



Figura 46. "Colata" di vetro fuso



Figura 47. Esempio di matrice vetrosa

Tale prodotto deve infatti possedere una serie di proprietà chimico-fisiche, quali la resistenza nel lungo periodo, un'elevata conducibilità termica, resistenza alle radiazioni, stabilità delle fasi presenti, etc., particolarmente rilevanti. Dal punto di vista strutturale, il vetro è un materiale amorfo, pertanto dotato di maggiore flessibilità rispetto ad un reticolo di cristalli. Questo è costituito da una rete continua di tetraedri SiO_4 -4 legati tra loro (Figura 47). Di tale struttura i rifiuti inglobati nella matrice vetrosa diventano parte integrante, anziché esservi semplicemente inseriti.

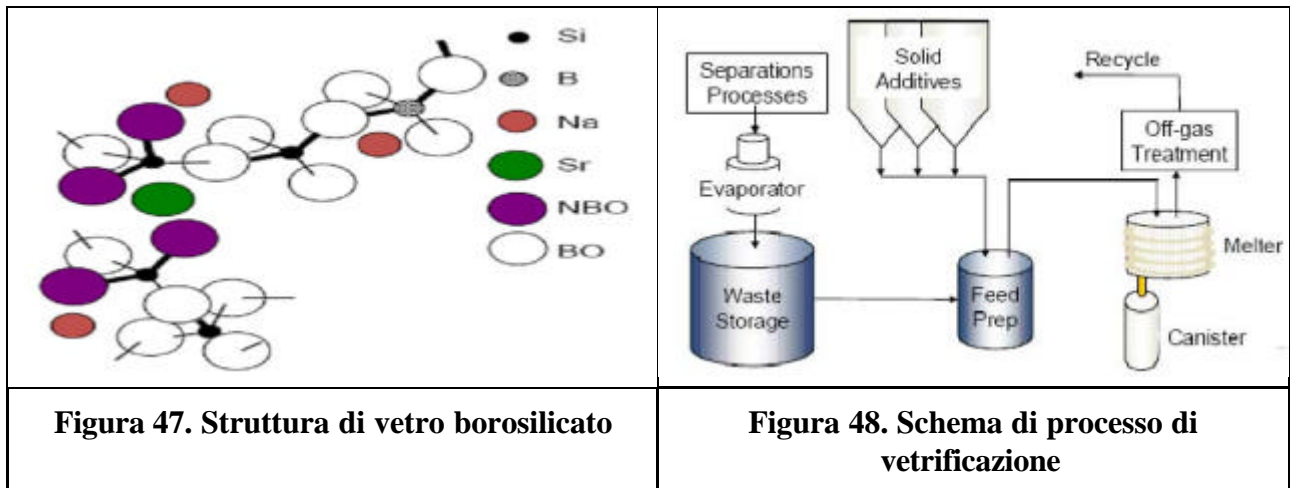
I vetri manifestano inoltre un'elevata flessibilità rispetto alle diverse varietà di rifiuti.

Dal punto di vista del processo, la vetrificazione opera in continuo e ad alta velocità, secondo lo schema riportato in Figura 48.

In particolare consente di trattare elementi come il Cesio e lo Stronzio, i cui isotopi radioattivi contribuiscono in quota rilevante all'attività a media e lunga vita dei residui di

processi di trattamento del combustibile irraggiato, oltre a rappresentare la fonte principale del calore emesso.

Nel caso dei processi di elettrorefinazione, tuttavia, questi elementi sono prodotti in forma di cloruri, che mal si prestano ad essere condizionati con i classici procedimenti di vetrificazione.



La vetrificazione, pur rimanendo uno dei processi più importanti per il condizionamento dei rifiuti radioattivi ad alta attività, largamente utilizzato nei paesi che hanno impianti nucleari in esercizio, verso la metà anni '70 mostrò, in base a studi effettuati presso la Pennsylvania State University, i suoi limiti di impiego poiché i vetri borosilicati risultano lisciviabili (scarsamente resistenti all'acqua) al di sopra dei 100°C.

5.2 Le ceramiche e le rocce sintetiche “SYNROC”

Questa tecnologia di inglobamento è applicata a diverse tipologie di rifiuti, in particolare quelli nucleari prodotti dai reattori dell'attuale generazione (è in fase di sviluppo per quelli previsti dall'esercizio dei reattori di prossima generazione), ma non mancano applicazioni ai rifiuti nucleari risultanti da attività non strettamente energetiche.

L'idea di base consiste nell'emulare i minerali rinvenuti presso i reattori di fissione naturali, prodottisi per criticità accidentale in qualche giacimento di uranio e che hanno dimostrato la capacità di bloccare la propagazione degli elementi radioattivi per centinaia di milioni di anni.

A tale scopo furono approntate le cosiddette **ceramiche supercalciate** basate su strutture cristalline di silicati, fosfati e molibdati, sinterizzate in aria a ~1100°C, capaci di inglobare i prodotti di fissione (simulati con isotopi stabili) fino al 70% in peso, considerate come candidate ideali per l'impiego in depositi geologici profondi.

Le fasi tipiche ottenute erano:

pollucite: CsAlSi₂₀₆;
powellite: CaMoO₄;
terre rare apatiti;
fosfati .

Ringwood e collaboratori, sulla base di una ricerca svolta presso i Sandia National Laboratories, riscaldando dei sol-gel di ossidi di Titanio carichi di prodotti di fissione e di attinidi, riuscivano a ottenere, sul finire degli anni '70, una ceramica multi-fase a base di titanati, nella quale i prodotti di fissione e gli attinidi prendevano il posto delle loro equivalenti fasi minerali. Propose per questo materiale il termine **SYNROC**, che è coperto da brevetto ANSTO.

Proseguendo gli studi su questa famiglia di materiali, dal 1984 fu sperimentata una nuova matrice denominata **Synroc-C**, nella quale, come precursore, al posto degli ossidi fu impiegato un miscuglio fangoso di idrossidi di Ba e Ca e di ossidi alcalini transesterificati di Al, Ti e Zr, che presentava una reattività superiore allo stato solido.

Il vantaggio principale di questa matrice consisteva nella superiore resistenza alla lisciviazione degli ioni radioattivi inglobati nelle fasi minerali dei titanati, rispetto ai silicati ed ai fosfati.

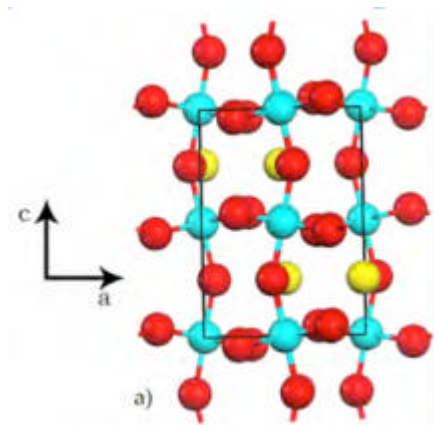
La composizione percentuale in peso del rifiuto poteva variare da zero al 35%, variando la percentuale degli additivi inerti senza cambiare sostanzialmente la composizione chimica delle fasi di base:

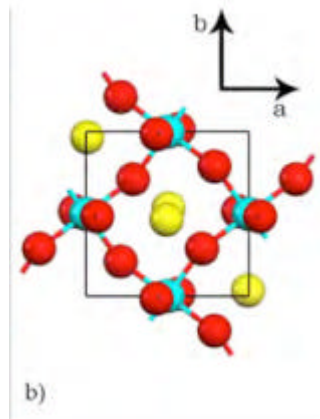
zirconolite
perovskite
hollandite
rutilo (spinello)

Diamo una idea della struttura della

Perovskite Ortorombica (CaTiO₃).

a) vista di fronte con l'asse-c rivolto verso l'alto della pagina

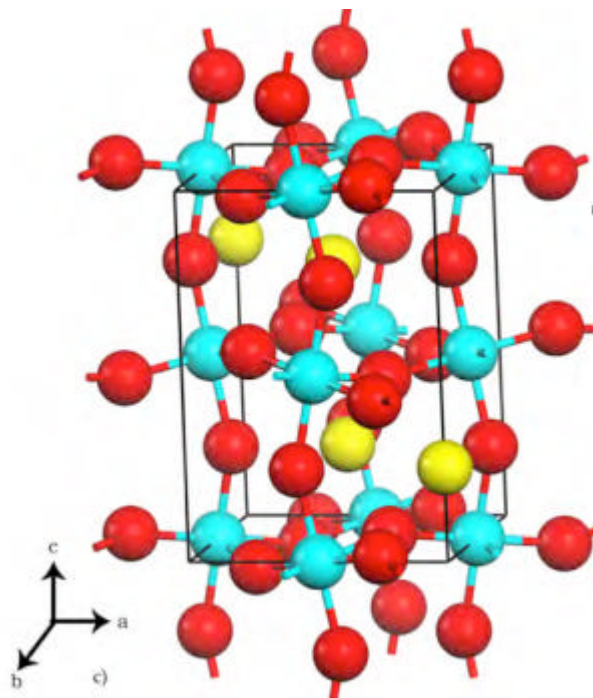




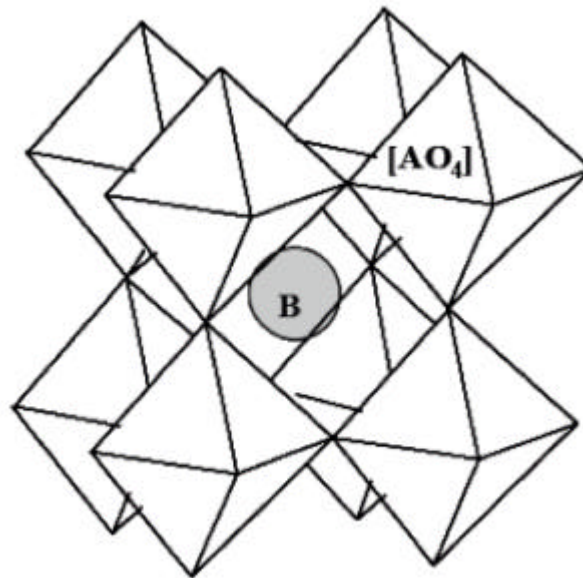
b) vista dall'alto con l'asse-a che attraversa la pagina;

vista prospettica:

ioni Ca^{2+} giallo, ioni Ti^{4+} blu chiaro, ioni O^{2-} rosso.



In termini tridimensionali è interessante osservare come la perovskite, mettendo in comune tutti i vertici, formi un **reticolo di ottaedri**.



Un'ulteriore variante, **Synroc-D**, fu proposta per immobilizzare rifiuti del nucleare militare presso i laboratori di Savannah River, SC, USA. Questi rifiuti erano composti principalmente da fanghi di idrossidi allumino-ferrosi contenenti Na e soltanto ~0.1% in peso di prodotti di fissione.

5.3 La tecnologia di fabbricazione delle matrici mediante il “crogiolo freddo”

Lo sviluppo della tecnologia vede in prima linea, a livello mondiale, **Russia e Stati Uniti** (Figure 49 e 50).

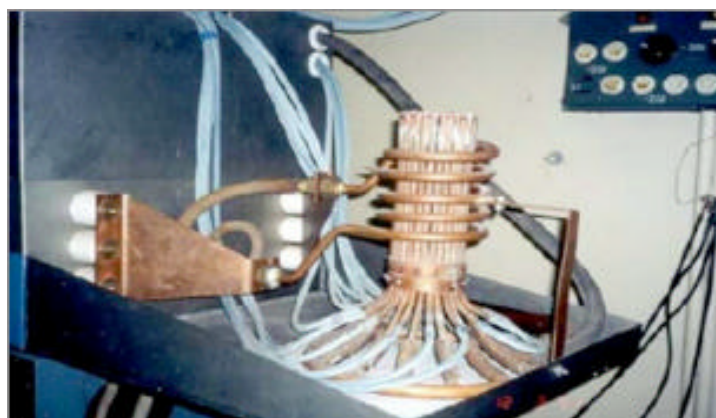


Figura 49 - Cold Crucible / Khlopin Radium Institute (Russia)



Figura 50 - Cold Crucible / Idaho National Laboratory (USA)

In **Francia** il CEA, in collaborazione con ANSTO, ha messo a punto un processo che impiega crogioli freddi di grandi dimensioni, che però mancano della flessibilità necessaria per testare formulazioni di miscugli sperimentali.

In **Italia**, l'ENEA si è posto l'obiettivo di dotare il laboratorio del Brasimone di un apparato a radiofrequenza con crogiolo freddo, di risolvere gli interessanti problemi impiantistici dell'accoppiamento della fusione a microonde con la ricristallizzazione nel crogiolo freddo a radiofrequenza, in atmosfera controllata e possibilmente con un sistema in continuo a materiale fluente.

Per produrre le rocce sintetiche si parte da polveri opportunamente dosate, mescolate in soluzione solida con residui radioattivi ricchi in doruri di Sr e Cs, che vengono portate a fusione mediante riscaldamento dielettrico a MW (microonde), quindi trasferite in appositi Crogioli Freddi nei quali il processo di omogenizzazione e ricristallizzazione del composto fuso è condotto in condizioni controllate.

Applicando con le MW un campo elettrico rapidamente variabile alla miscela di polveri elettricamente isolante a temperatura ambiente, per effetto della formazione di dipoli che oscillano sotto l'azione del campo elettrico, si innesca un processo dissipativo che in elettrotecnica è trattato come una "resistenza equivalente".

Come previsto da studi sulle caratteristiche dielettriche delle soluzioni solide di nostro interesse, in corrispondenza di una determinata **temperatura, detta di transizione**, la miscela ormai fusa diventa elettricamente conduttrice.

Questo fenomeno offre la possibilità di combinare, secondo i suggerimenti di ANSTO, la fusione del materiale raggiunta con il riscaldamento a MW con la successiva fase di

raffreddamento controllato all'interno di un crogiolo freddo, associato ad un sistema di riscaldamento ad induzione a RF.

Nel Laboratorio MW-CC dell'ENEA, sito presso il Centro di Ricerca del BRASIMONE, (la cui dotazione strumentale è riportata in **Appendice 1**), sono state preparate diverse formulazioni campione e messi in atto i processi fusori su mini provini, così da individuare quelle più idonee ad ottenere fasi solide con le proprietà desiderate.

Le analisi al microscopio elettronico delle matrici prodotte mostrano la presenza delle fasi cercate, ma disperse in matrici disomogenee.

Il processo di omogenizzazione e ricristallizzazione massivo è il prossimo passo del lavoro di ricerca e sviluppo per l'utilizzo delle matrici ceramiche al fine del condizionamento dei residui radioattivi.

Per arrivare alla formazione di un volume compatto di Synroc il processo più promettente si basa sull'uso della tecnologia del crogiolo freddo (*cold crucible*).

Il Crogiolo Freddo presente presso il Brasimone 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.

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.

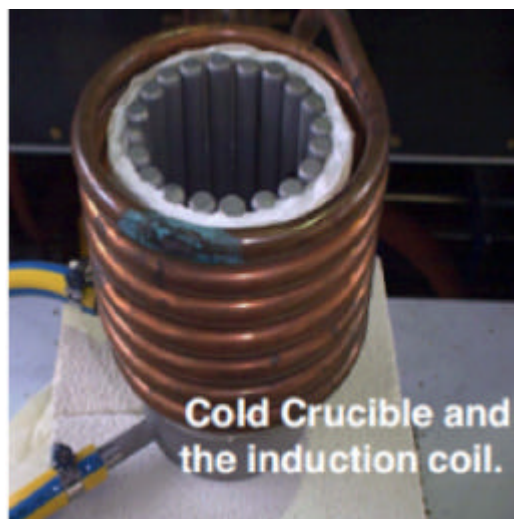




Figura 51 - Fotografie tratte da Internet: Sergey Stefanovsky (SIA Radon, Moscow, Russia), “Cold Crucible Inductive Melting of Vitreous and Ceramic Waste Forms”

Allo stato attuale il laboratorio è attrezzato per condurre esperimenti in piccola scala su minicrogioli e deve essere completato con il sistema a radiofrequenza.



Figura 52 - Esempio di fusione in crogiolo in Allumina mediante forno a microonde realizzato presso il laboratorio del Brasimone

6. CONCLUSIONI

Sintesi della sodalite

Il condizionamento dei rifiuti salini a base di cloruri, provenienti dall'elettroraffinazione del combustibile nucleare spento, passa attraverso la sintesi della sodalite, un minerale presente in natura che contiene cloro. In tal modo l'immobilizzo di questa particolare categoria di rifiuti nucleari diviene oltremodo soddisfacente, data la notevole compatibilità rifiuto-matrice. Studi specifici relativi al condizionamento di cloruro di stronzio, un elemento particolarmente interessante a causa della sua radiotossicità, dimostrano, ad esempio, che tale contaminante viene effettivamente inglobato nella struttura della sodalite, anche se una parte residua resta legata alla nefelina di partenza. Si ritiene comunemente che la maggior parte dei radionuclidi presenti nel sale di rifiuto entri, se non proprio nel reticolo della sodalite, in quello di fasi secondarie silicoalluminose.

L'attenzione è pertanto rivolta, più che altro, alla messa a punto della relativa tecnologia. A tale riguardo si è visto come il recente processo PC, oltre ad essere fattibile, esattamente come il precedente processo HIP, risulti più semplice dal punto di vista ingegneristico.

Le prove di laboratorio eseguite dimostrano ampiamente la bontà del procedimento. Rispetto, tuttavia, al sistema messo a punto da Argonne National Laboratory, che prevede l'impiego della zeolite 4A, il metodo qui proposto, che parte dalla caolinite attraverso la nefelina, risulta decisamente più semplice, evitando il delicato passaggio della percolazione del sale eutettico a 500°C attraverso il letto di zeolite, la cui efficacia nel trattenere completamente i contaminanti presenti (ioni di metalli alcalini, alcalino-terrosi, delle terre rare), è ancora tutta da dimostrare. Va altresì riconosciuto che, con la sintesi proposta, una sia pur minima quantità di nefelina (più lisciviabile della sodalite) risulta ancora presente nel prodotto finale. Rimane solo da fare un'analisi puntuale costi-beneficio, tenendo conto di tutti i parametri coinvolti.

Tecniche innovative di condizionamento dei rifiuti radioattivi


- Fino al recente passato in tutto il mondo è stato considerato come obiettivo prioritario quello di immobilizzare i rifiuti nucleari HLW provenienti dal riprocessamento del combustibile nucleare spento e da determinati processi di fabbricazione a scopo militare; tuttavia si sta assistendo ad un interesse crescente rispetto alla possibilità di immobilizzare il surplus di materiale nucleare, incluso U e Pu, risultante da operazioni sia militari che civili.

- Ormai sono disponibili molte informazioni riguardanti l'immobilizzazione di HLW convenzionali in forma di rifiuto vetroso, ceramico e vetroceramica, visto il lavoro di R&D condotto da più di 30 anni. Tuttavia è pratica corrente quella di accettare soltanto rifiuti nucleari condizionati in matrice di vetro borosilicato.

- Numerosi impianti di vetrificazione sono stati realizzati e sono in esercizio in tutto il mondo, per esempio in USA, UK, Francia, Belgio, Federazione Russa, Repubblica Popolare Cinese, India e Giappone.

- Essendo comparse nuove fonti aggiuntive di materiali radioattivi ad alta attività da condizionare ai fini dello smaltimento, si stanno riconsiderando diverse alternative rispetto al vetro borosilicato come potenziali forme di rifiuto nucleare di seconda generazione (2G *wasteforms*). Queste comprendono diversi tipi di SYNROC basati su formulazioni di Titanati insieme a Zirconia, Zirconolite e Monazite, candidati d'elezione all'impiego con fasi ricche di Attinidi.

- Sono presi in considerazione anche composti vetrosi alternativi contenenti terre rare, silicati e fosfati ferrosi, anch'essi per inglobare gli Attinidi.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 027	0	L	58	60

- Anche matrici vetroceramiche di natura basaltica arricchite in ioni di Ferro sono proposte come migliorative rispetto alla capacità di inglobare gli Attinidi.

Va tenuto presente tuttavia che, ad eccezione del SYNROC, la maggioranza delle alternative proposte sono state studiate unicamente in piccola scala ed in condizioni non-radioattive (con simulanti).

Resta pertanto molto lavoro da fare con riferimento sia ai materiali, sia ai processi di fabbricazione, oltre ad effettuare prove con rifiuti reali.

7. BIBLIOGRAFIA

[1] J.P. Ackerman, T.R. Johnson, L.S.H. Chow, E.L. Carls, W.H. Hannum, and J.J. Laidler, "Treatment of wastes in the IFR fuel cycle", *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 31, No.1/2, pp. 141-154, 1997

[2] T. Nishimura, T. Koyama, M. Iizuka, and H. Tanaka, "Development of an environmentally benign reprocessing technology - Pyrometallurgical reprocessing technology", *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 32, No.3/4, pp. 381-387, 1998

[3] C. Pereira, M. Hash, M. Lewis, and M. Richman, "Ceramic-Composite Waste Forms from the Electrometallurgical Treatment of Spent Nuclear Fuel", *JOM*, No. 7, July 1997, pp. 34-37


[4] M.C. Hash, C. Pereira, V.N. Zyryanov, M.A. Lewis, G.L. Burns, J.J. Smith, J.P. Thalaker, and J.P. Ackerman, "Preparation techniques for ceramic waste form powder", *Ceram. Trans*, 87 (1998) 399-409

[5] J.P. Ackerman, L.S.H. Chow, S.M. McDeavitt, C. Pereira, and R.H. Woodman, "Isolating Wastes in the Electrometallurgical Treatment of Spent Nuclear Fuel", *JOM*, No. 7, July 1997, pp. 26-28

[6] 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

[7] S.M. McDeavitt, D.P. Abraham, J.Y. Park, and D.D. Keiser, Jr., "Stainless Steel-Zirconium Waste Forms from the Treatment of Spent Nuclear Fuel", *JOM*, No. 7, July 1997, pp. 29-32

[8] D. Ianovski, K. Munakata, S. Kanjo, Y. Yokoyama, A. Koga, S. Yamatsuki, K. Tanaka, T. Fukumatsu, M. Nishikawa, and Y. Igarashi, "Adsorption of Noble Gases on H-Mordenite", *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 39, N. 11, pp. 1213-1218 (2002).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 027	0	L	59	60

[9]. S. Priebe and K. Bateman, “The Ceramic Waste Form Process at Idaho National laboratory”, *Nuclear Technology*, Vol. 162, May 2008, pp. 199-207

[10]. G. De Angelis, I. Bardez-Giboire, M. Mariani, M. Capone, M. Chartier, and E. Macerata, “Synthesis and characterization of sodalite as matrix for conditioning chloride spent salts from pyroprocesses”, Proceedings from MRS’09, 33rd International Symposium on Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Saint Petersburg, Russia, 24-29 May 2009, Vol. 1193, pp.73-78, Editors B.E. Burakov and A.S. Aloy (ISBN 978-1-60511-166-7)

[11]. ASTM C1220-10. Standard Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste.

[12]. Powder Diffraction File Card no. 37-476. International Centre for Diffraction Data, Philadelphia, PA

[13]. Powder Diffraction File Card no. 83-2279. International Centre for Diffraction Data, Philadelphia, PA.

[14]. E.R. Vance “Journal of the Australasian Ceramic Society”, Vol. 38, no. 1, pp. 48-52, 2002

APPENDICE 1

Dotazione del laboratorio:

1 Forno a microonde (MW microwave oven), modello Panasonic PRO II NE 1880, a potenza variabile con camera multimodale (dimensioni interne della camera LxAxP mm 535 x 250 x 330), condizioni operative: Potenza d'uscita 1800W a 2,45 GHz, massima intensità di corrente 220V AC in entrata 14.8 Amp, equipaggiato di contatore di cicli e di programmatore "touch control" a 16 programmi.

1 Applicatore di MW in campo aperto (open field microwave applicator) assemblato in una scatola di acciaio inossidabile, a tenuta ermetica (750x850x750 mm.)

3 MAGNETRONS marca National tipo YJ1600, ciascuno da 6 kW di potenza nominale, operanti alla frequenza di 2,45 GHz

1 Generatore di radiofrequenza (RF) marca Siatem della potenza di 20 KW

ampiezza dell'impulso a 50÷60Hz 22 msec

frequenza del treno d'impulso 25 KHz

1 Rilevatore di fughe di campo E.M. portatile di produzione Holaday

1 Indicatore di allarme fughe E.M. per postazione fissa di produzione Holaday

1 Forno a muffola marca BICASA con temperatura Max. 1200°,

1 Camera climatica marca BICASA,

1 Cappa chimica marca BICASA mod BE 136

1 Bilancia analitica di precisione

APPENDICE 2

Ristrutturazione locali per laboratorio microonde presso il Centro ENEA del Brasimone

Al fine di rendere agibile il laboratorio, vengono effettuati lavori di manutenzione straordinaria delle pavimentazioni, porte e infissi, impianto di riscaldamento, impianto di illuminazione e forza motrice, quadri elettrici di potenza e di distribuzione.