



Il trattamento dei reflui contaminati da sostanze radioattive

Dr. Giorgio De Angelis

Separazione di Cesio e Stronzio da rifiuti radioattivi liquidi

INAIL, Sede Centrale, Roma, 18 dicembre 2018

Necessità di rimuovere Cesio e Stronzio da rifiuti radioattivi liquidi

La ragione risiede nel fatto che Cs-137 e Sr-90 sono i principali generatori di calore nei rifiuti radioattivi liquidi ad alta attività (*High Level Wastes, HLW*).

Il calore generato fa aumentare considerevolmente la temperatura, il che a sua volta determina:

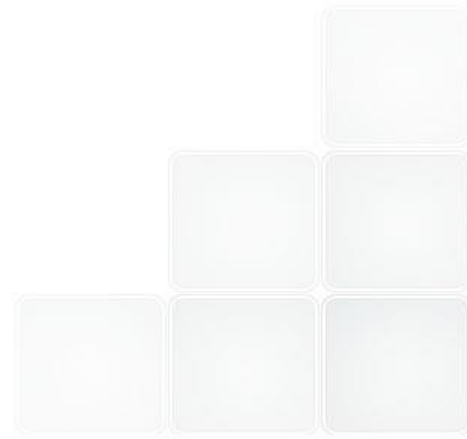
- 1) Accelerazione delle reazioni chimiche, con conseguente accelerazione della degradazione del manufatto (*Waste Package, WP*);
- 2) Generazione di un flusso di acqua dal manufatto verso l'ambiente circostante, con conseguente trasporto di radioattività all'esterno;
- 3) Incertezza circa la valutazione delle prestazioni di un sito di smaltimento.

Tecniche per la rimozione di Cesio e Stronzio da rifiuti radioattivi liquidi

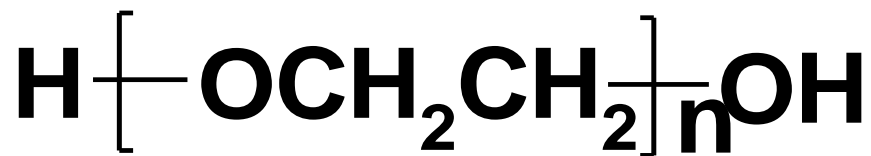
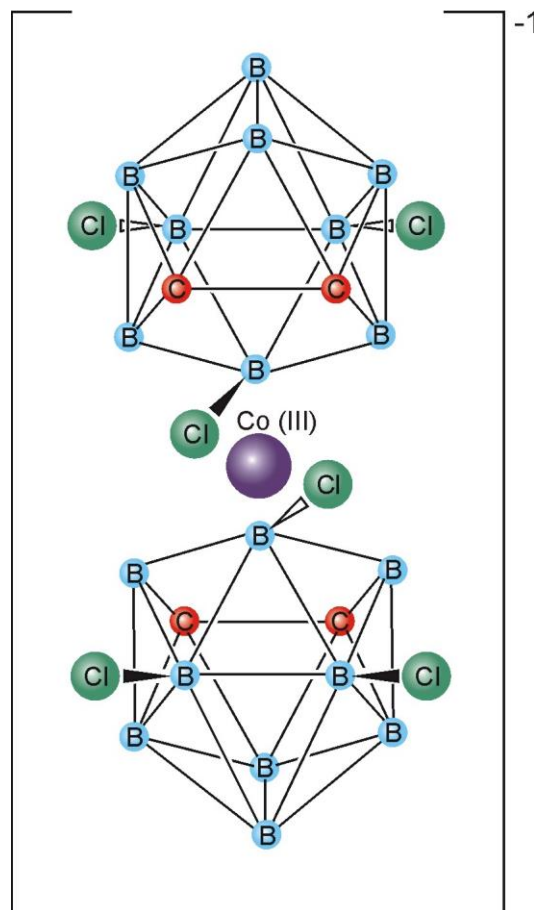
Estrazione con solventi

Precipitazione

Scambio ionico/adsorbimento

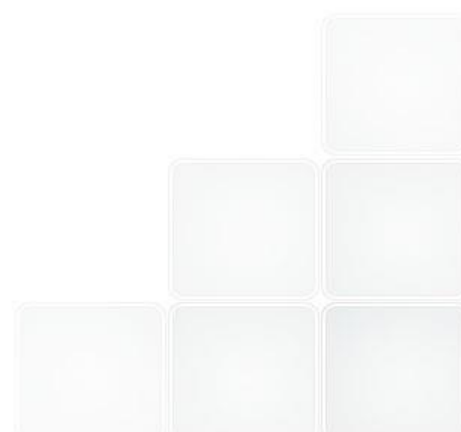


Estrazione con solventi

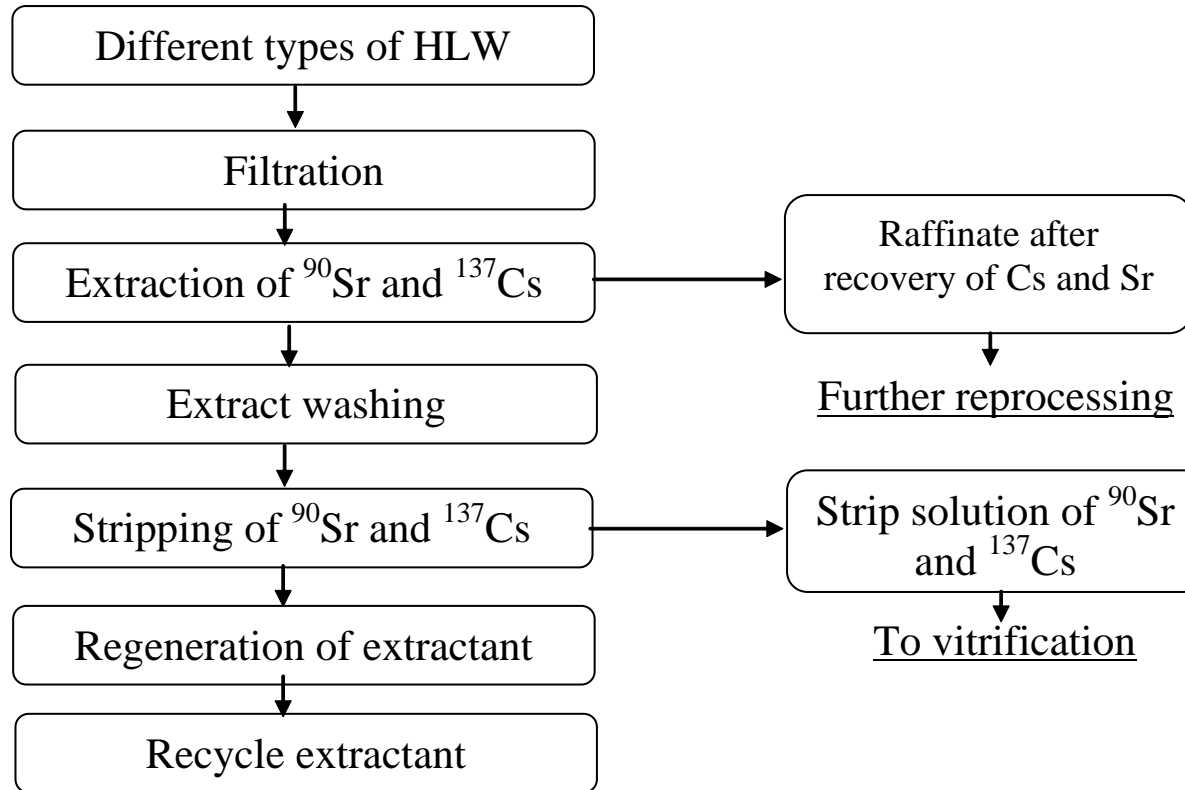


**Glicole di polietilene,
PEG**

**Dicarbollide di cobalto
clorurato, CCD**



Estrazione con solventi

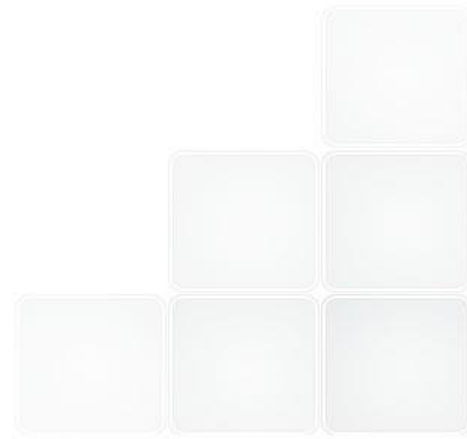


Flowsheet del riprocessamento di HLW mediante CCD nell'impianto di Mayak, Russia

Precipitazione

Acido fosfotungstico

Ferrocianuri



Scambio ionico/adsorbimento

Titanosilicato di sodio (CST)

Molibdofosfato di ammonio (AMP)

Titanato di sodio (Sr Treat)

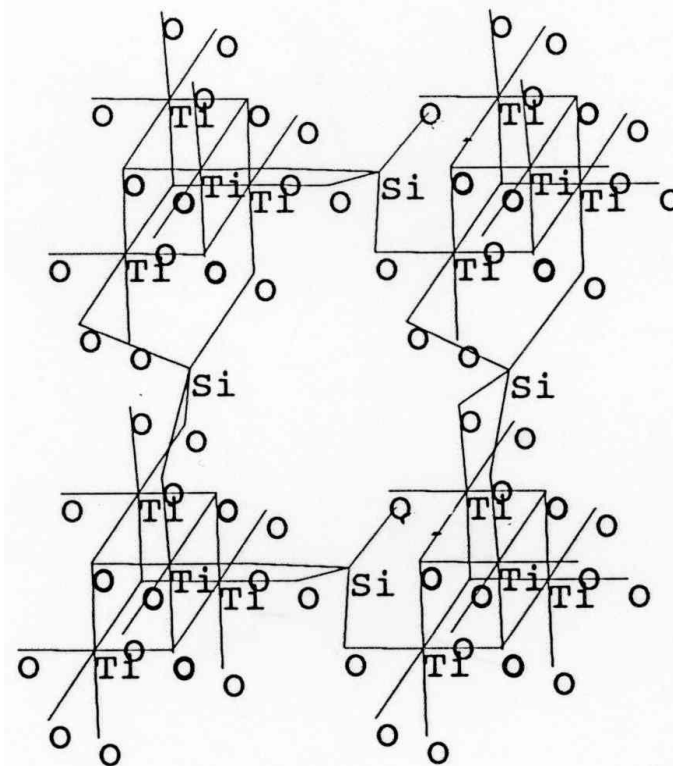
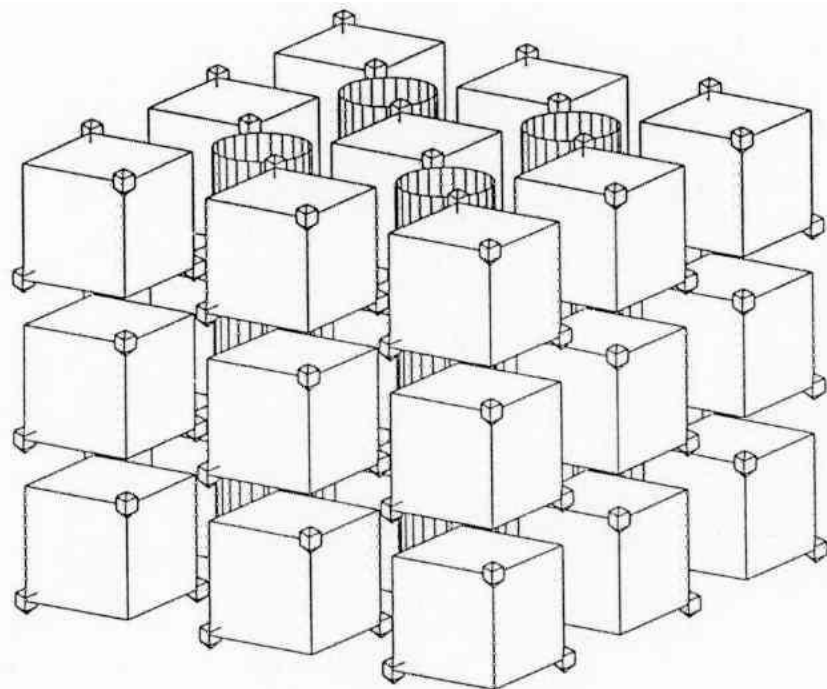
**Esacianoferrato di cobalto e potassio,
KCoFC (Cs Treat)**

Zeoliti



Scambio ionico/adsorbimento

Titanosilicato di sodio (CST)



Struttura del TAM5 (*a sinistra*) e di una sezione dello stesso (*a destra*)

Scambio ionico/adsorbimento

Molibdofosfato di ammonio (AMP)

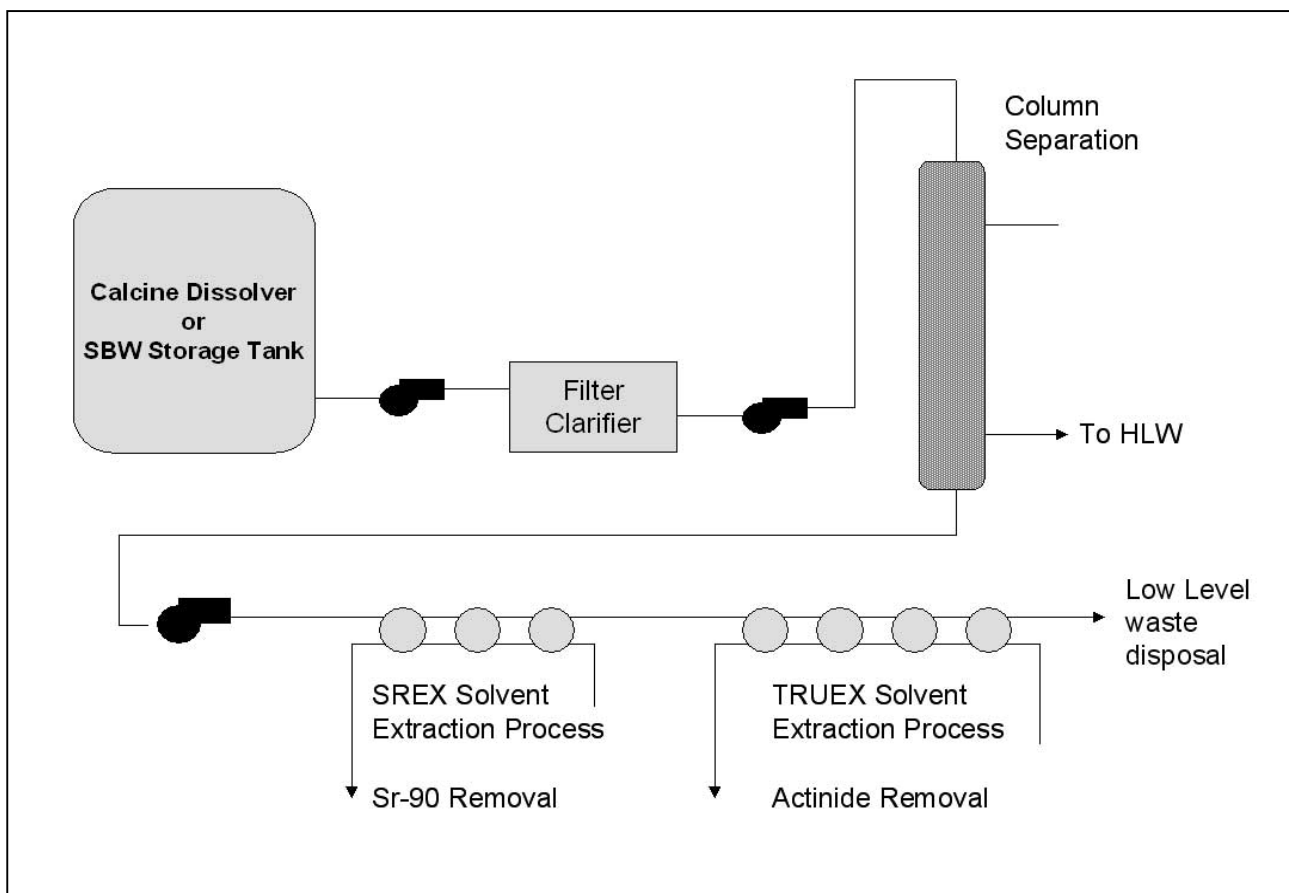
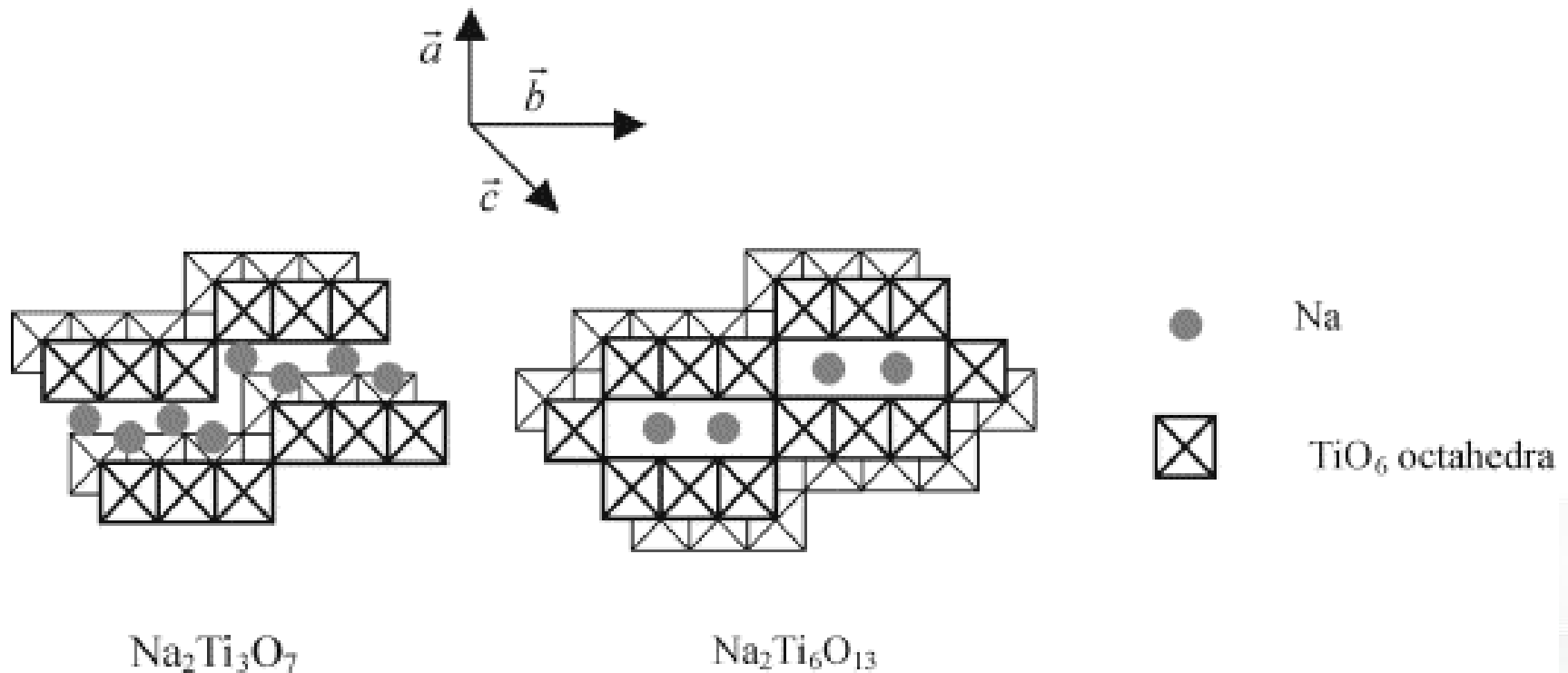


Diagramma di flusso dell'impianto di separazione presso INTEC

Scambio ionico/adsorbimento

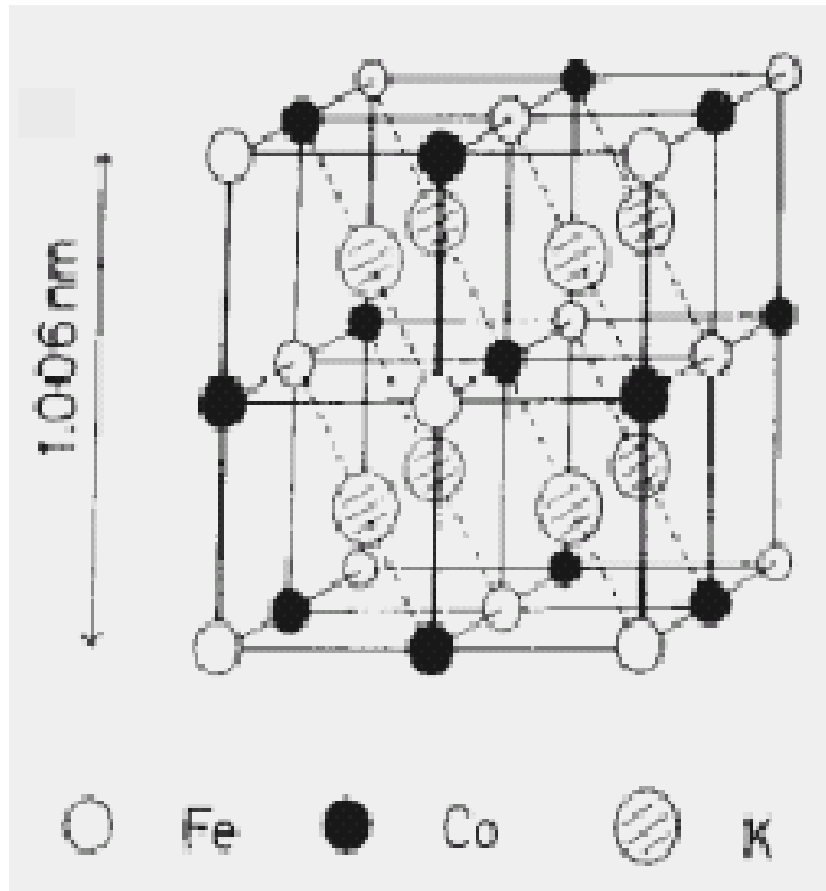
Titanato di sodio (Sr Treat)



Struttura del titanato di sodio

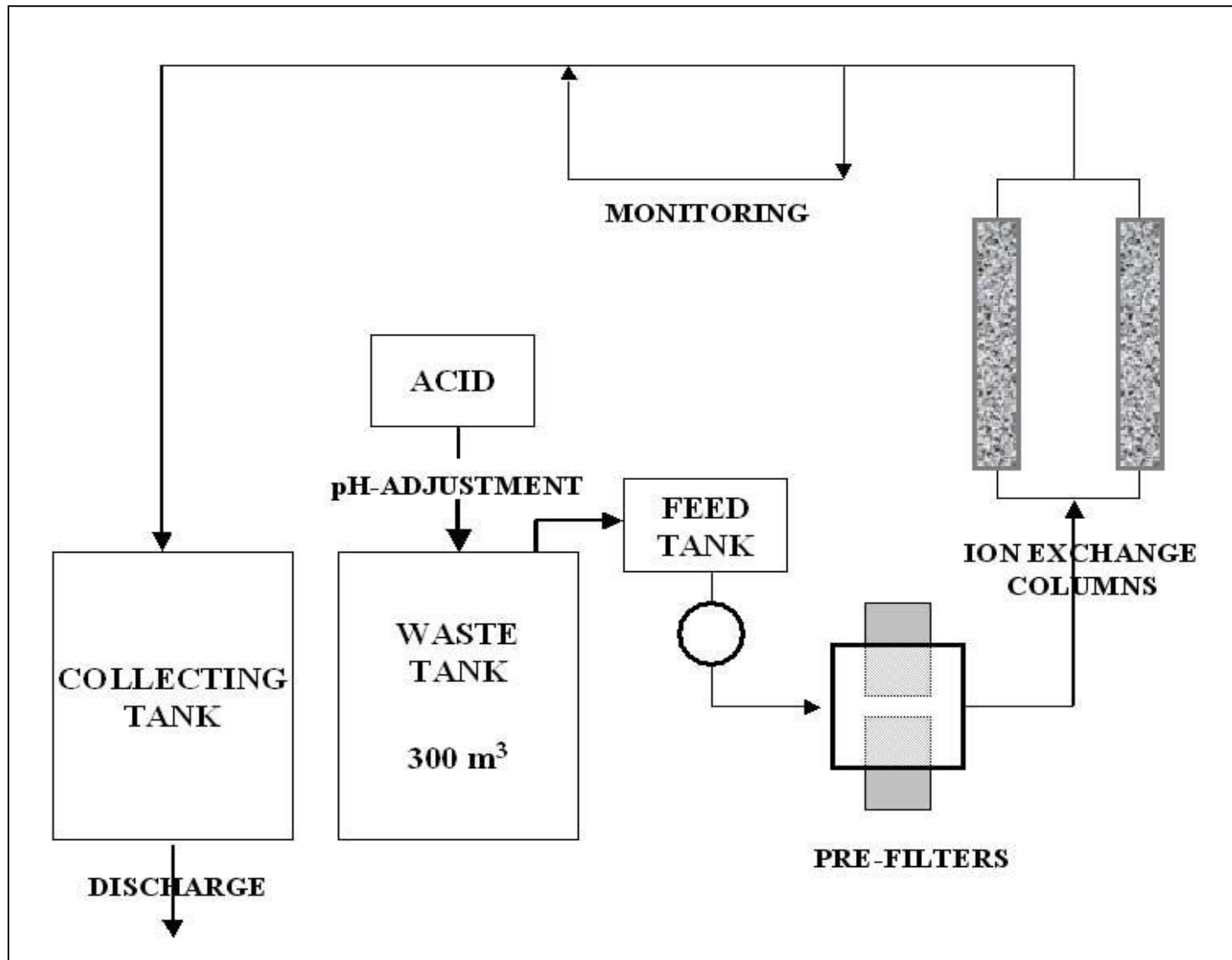
Scambio ionico/adsorbimento

Esacianoferrato di cobalto e potassio, KCoFC (Cs Treat)



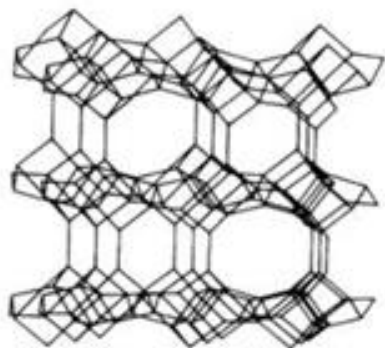
**Struttura cubica
 cristallina
 dell'esacianoferrato
 di cobalto e potassio,
 $\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$**

Schema di processo basato sull'esacianoferrato di cobalto e potassio (Cs Treat) impiegato a Loviisa, Finlandia

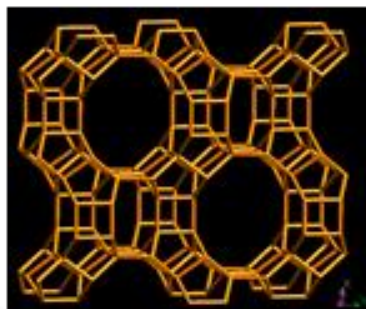


Scambio ionico/adsorbimento

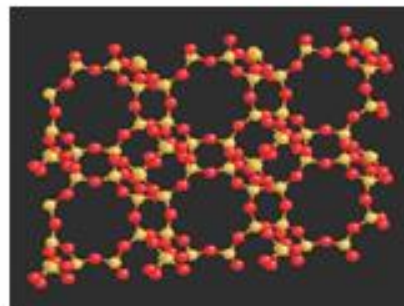
Zeoliti



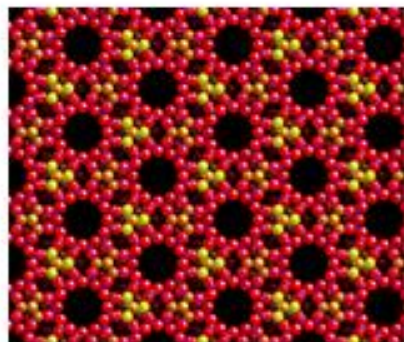
a



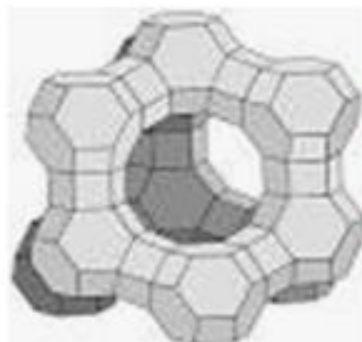
b



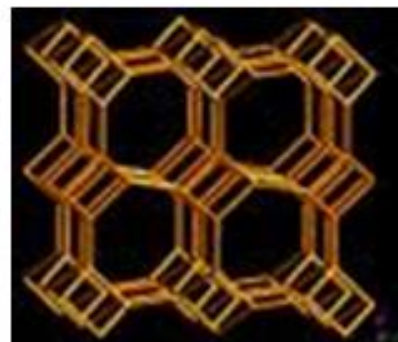
c



d



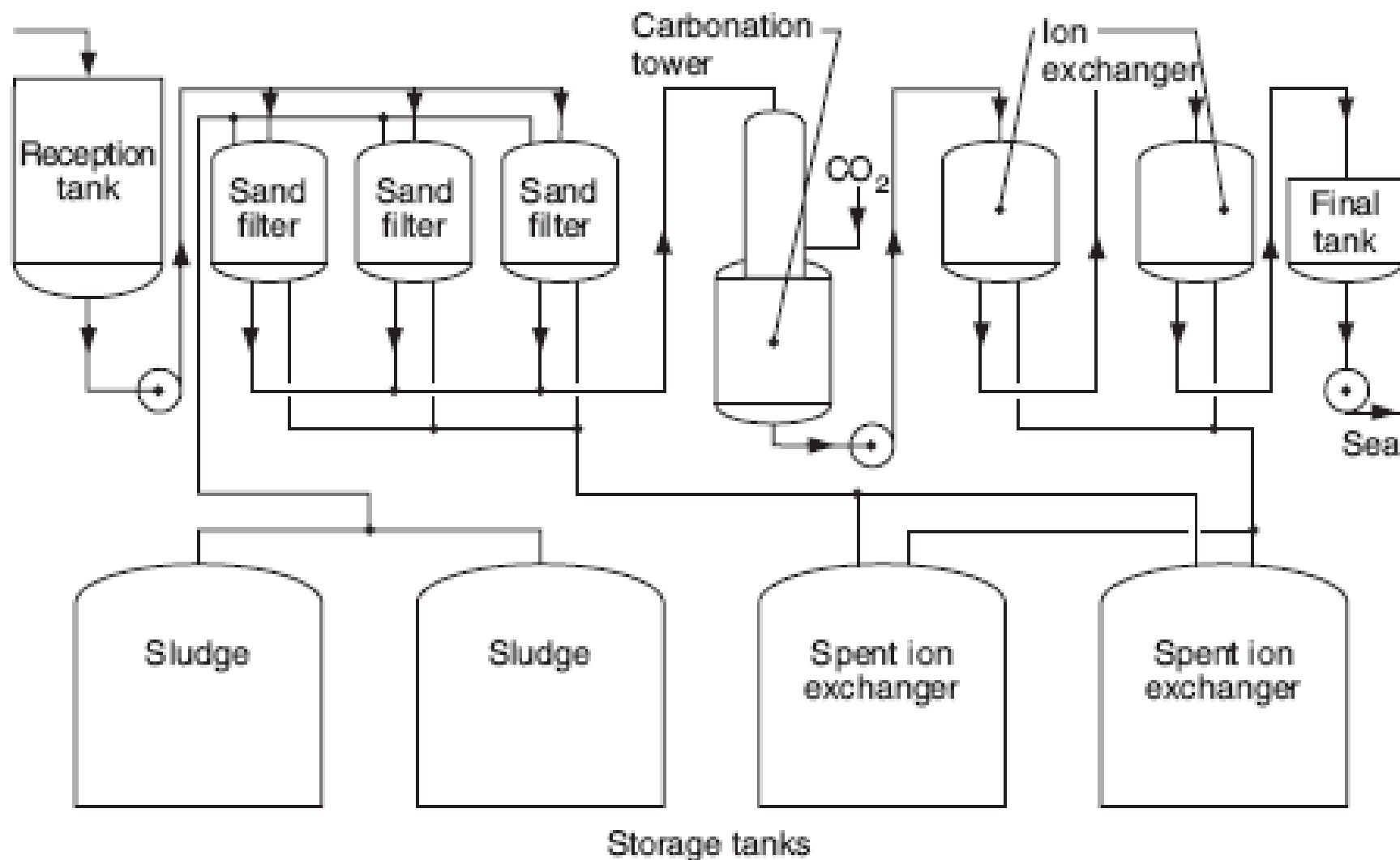
e



f

Strutture di zeoliti presenti in natura: clinoptilolite (a), mordenite (b), chabazite (c), ferrierite (d), faujasite (e), phillipsite (f)

Schema di processo basato sulla zeolite clinoptilolite impiegata a Sellafield (UK)



Impianti operativi

†

<i>Site</i>	<i>Type of waste</i>	<i>Media/Ion exchanger</i>	<i>Radionuclides removed</i>	<i>Starting year of application</i>
Loviisa NPP, Finland	Evaporator concentrates	CsTreat®	^{137}Cs	1991
Olkiluoto NPP, Finland	Floor drains	CsTreat®	^{137}Cs	1997
Callaway NPP, USA	Floor drains	CsTreat®	^{137}Cs	1996
Paldiskij, Estonia	Various wastes	CsTreat®	^{137}Cs	1996
Murmansk, Russia	Waste from icebreakers	CsTreat® SrTreat®	^{137}Cs ^{90}Sr (^{60}Co , ^{125}Sb)	1996-1997
JAERI, Japan	Reprocessing waste waters	CsTreat® SrTreat®	^{137}Cs ^{90}Sr	1992-2000
Savannah River Site, USA	Contaminated pool disassembly water	CsTreat® SrTreat®	^{137}Cs ^{90}Sr	2000
EARP Sellafield, UK	Reprocessing plant	CsTreat® as precipitant	^{137}Cs	1994
Paks, Hungary	Evaporator concentrates	CsTreat®	^{137}Cs	2001
Oak Ridge, USA	Highly alkaline tank wastes	CST (IONSIV IE-911)	^{137}Cs ^{90}Sr	
Hanford, USA	Highly alkaline tank wastes	CST (IONSIV IE-911)	^{137}Cs ^{90}Sr	
Idaho, USA	Acid waste	AMP-PAN	^{137}Cs	
Mayak, Russia	Acidic HLW solutions	CCD	^{137}Cs , ^{90}Sr	1995

The logo for ENEA, featuring the word "ENEA" in a bold, white, sans-serif font against a dark blue background with a stylized sunburst or energy symbol.

AGENZIA NAZIONALE
PER LE NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA
E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

Il trattamento dei reflui contaminati da sostanze radioattive

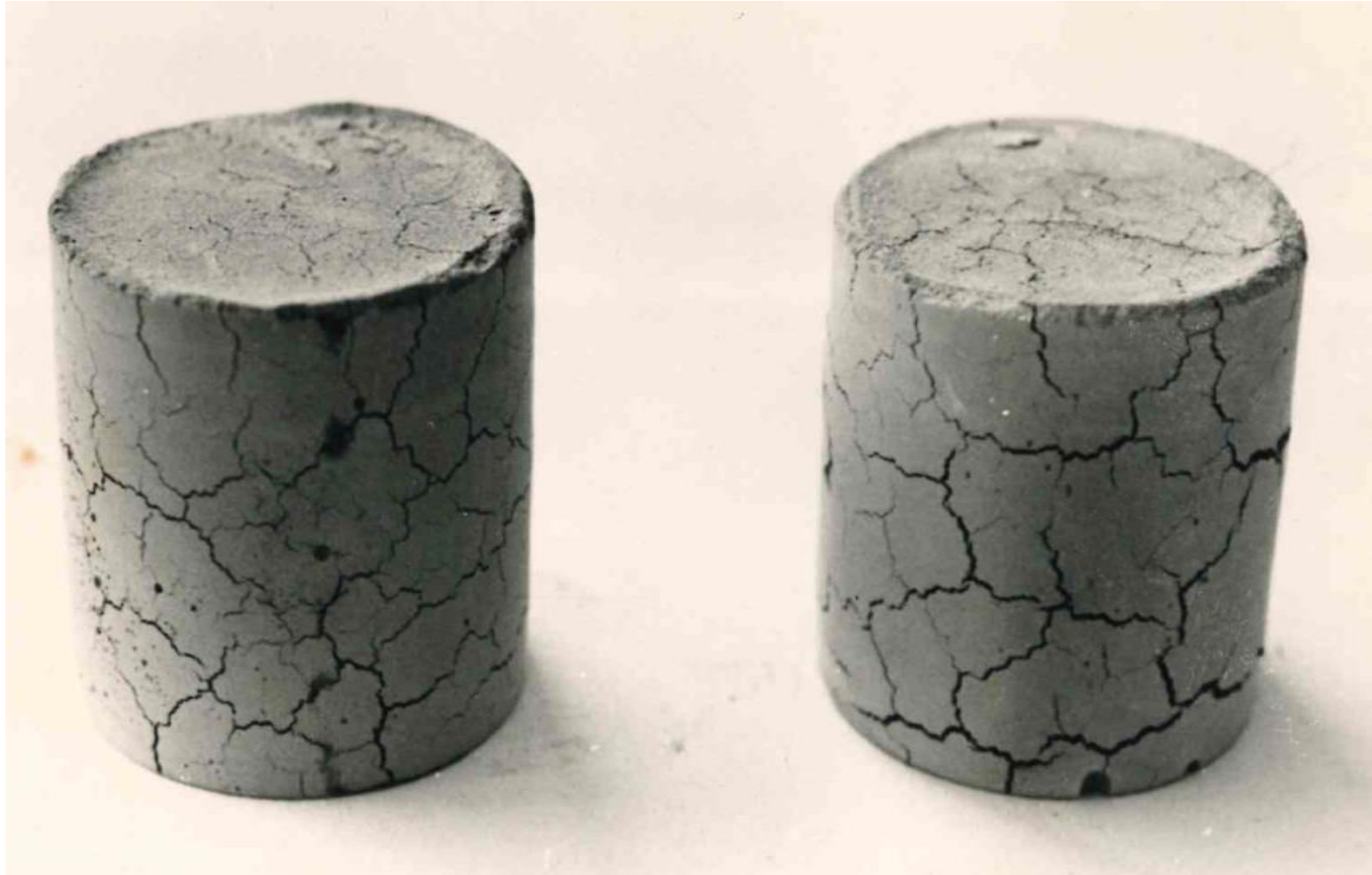
Dr. Giorgio De Angelis

**Condizionamento di rifiuti radioattivi
liquidi e fanghi mediante matrici
cementizie**

INAIL, Sede Centrale, Roma, 18 dicembre 2018

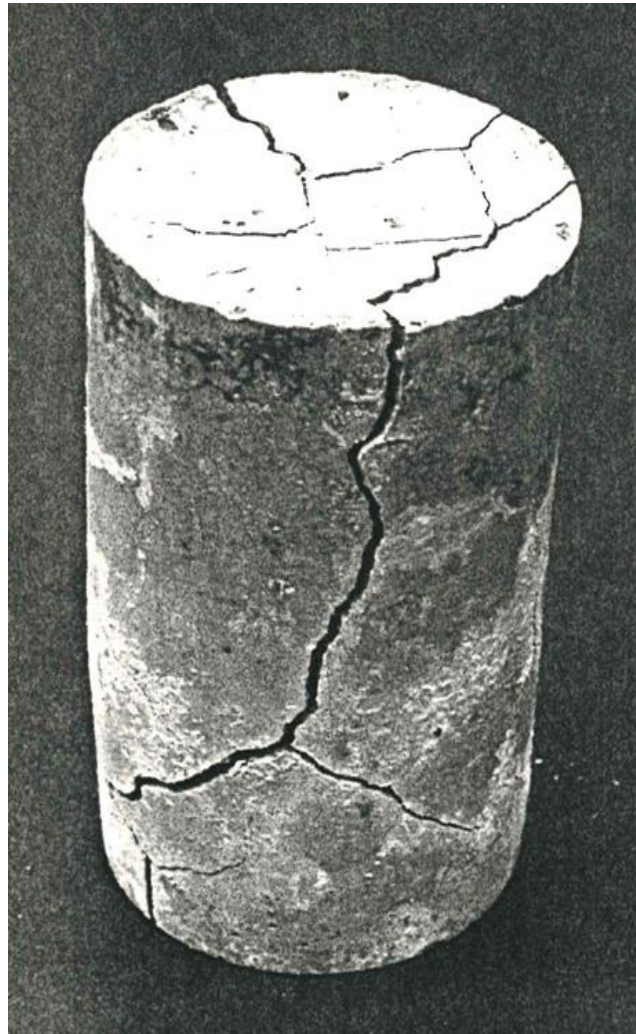
A decorative graphic in the bottom right corner consisting of several light blue squares of varying sizes arranged in a grid-like pattern.

Condizionamento dei rifiuti radioattivi



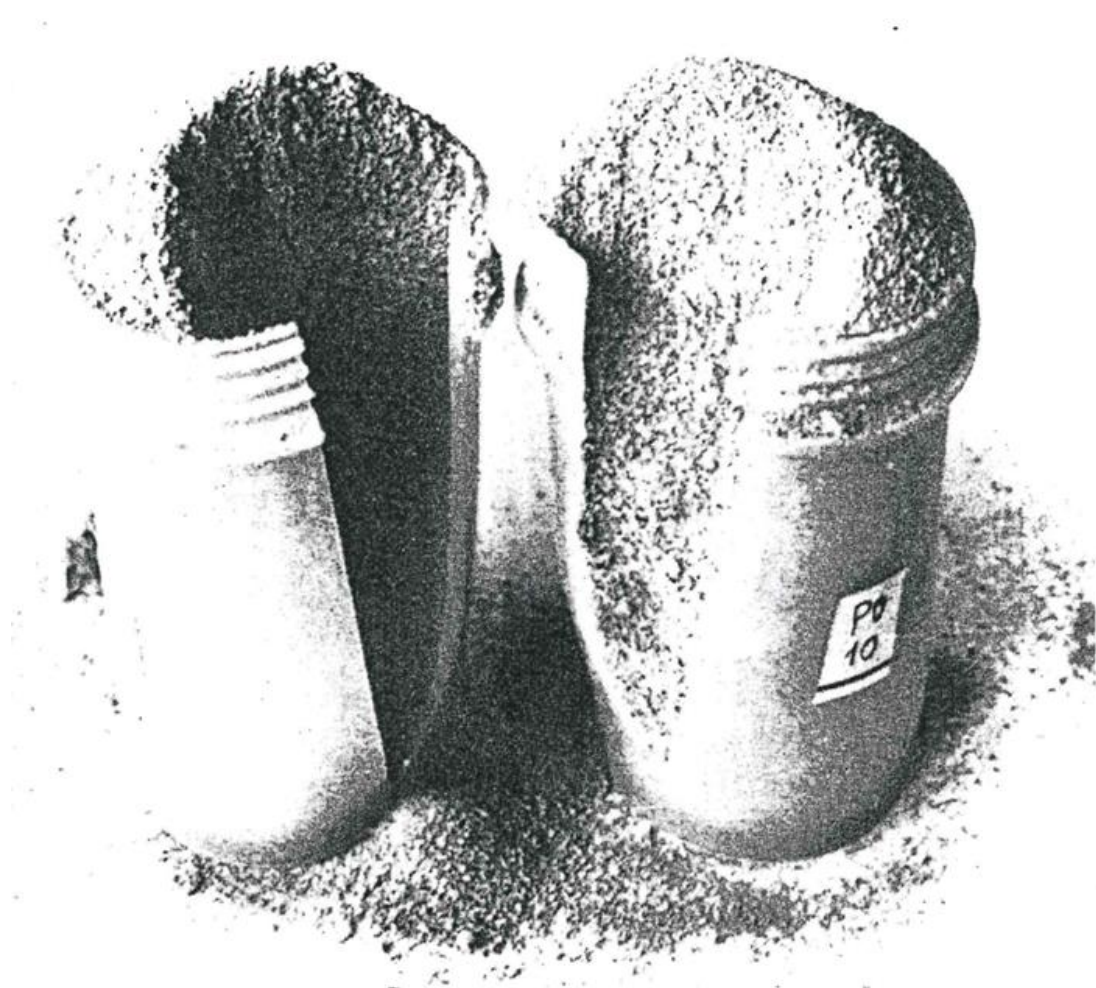
**Formazione di crepe in manufatti
cemento / resine granulari**

Condizionamento dei rifiuti radioattivi

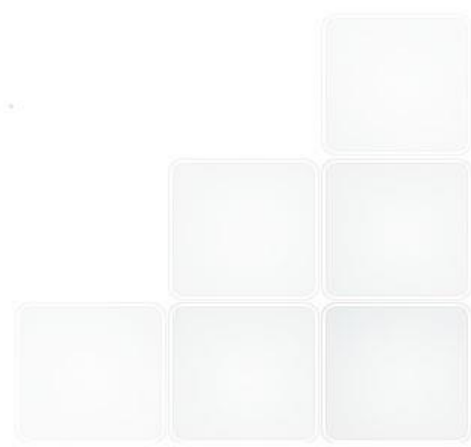


**Formazione di crepe e sviluppo di efflorescenze
in un manufatto cemento / solfati**

Condizionamento dei rifiuti radioattivi



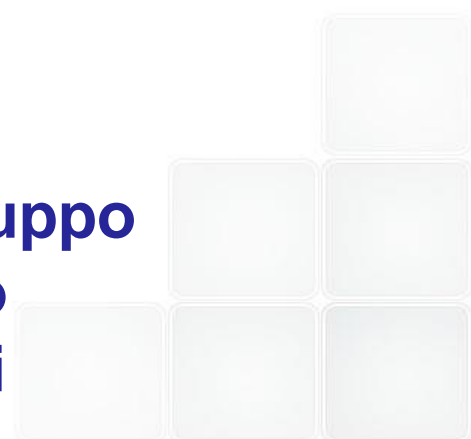
***Abnorme swelling in manufatti
cemento /resine powdered***



Condizionamento dei rifiuti radioattivi



Formazione di bolle a seguito dello sviluppo di gas ammoniacali in un manufatto cemento / soluzioni decontaminanti



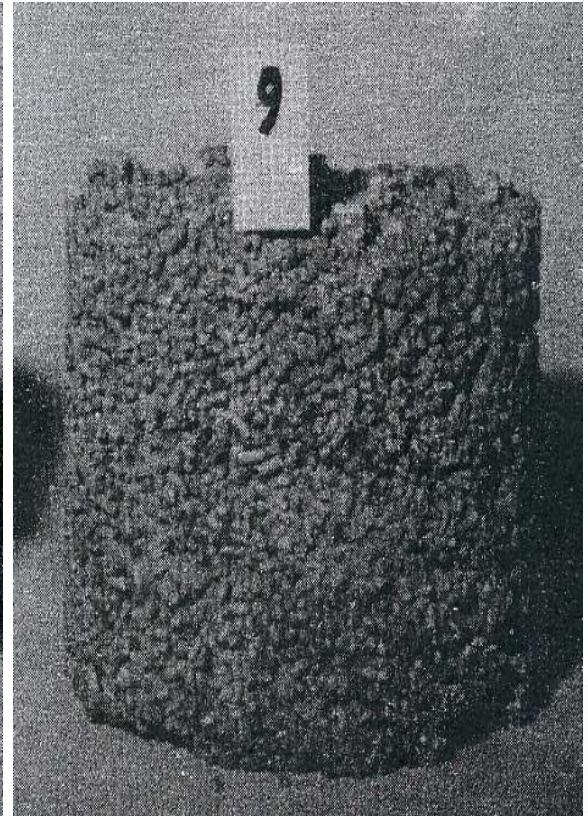
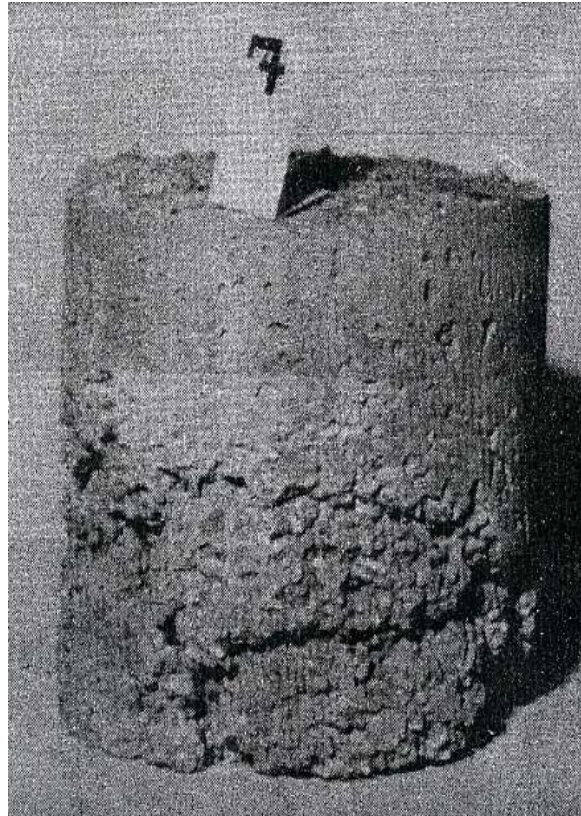
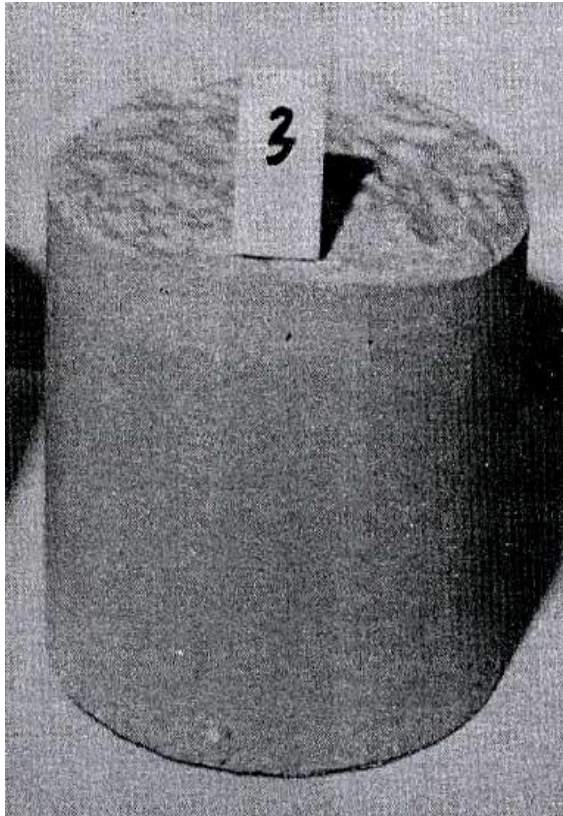
Condizionamento dei rifiuti radioattivi

Problematiche derivanti dalla cementazione di differenti tipologie di rifiuti e possibili soluzioni

41

Rifiuti radioattivi	Problematiche	Possibili soluzioni
Resine di scambio ionico granulari (<i>bead ion exchange resins</i>)	Rigonfiamento (<i>swelling</i>)	Rivestimento delle resine mediante polimeri
Concentrati di evaporazione BWR (solfati)	Fenomeni distruttivi	Riduzione del <i>waste loading</i>
Concentrati di evaporazione PWR (borati)	Tempi di presa e indurimento molto lunghi	Aggiunta di calce spenta
Resine di scambio ionico in polvere (<i>powdered resins</i>)	Rigonfiamento (<i>swelling</i>)	Aumento del rapporto acqua/cemento
Soluzioni di decontaminazione	Interazione con l'ambiente alcalino del cemento	Neutralizzazione mediante Ca(OH)_2

Condizionamento dei rifiuti radioattivi



**Effetti dovuti all'incremento del *waste loading*
in manufatti cemento / zeoliti esauste**

Condizionamento dei rifiuti radioattivi

Requisiti delle matrici di condizionamento contemplati dalla Guida Tecnica n. 26 dell'ISPRA

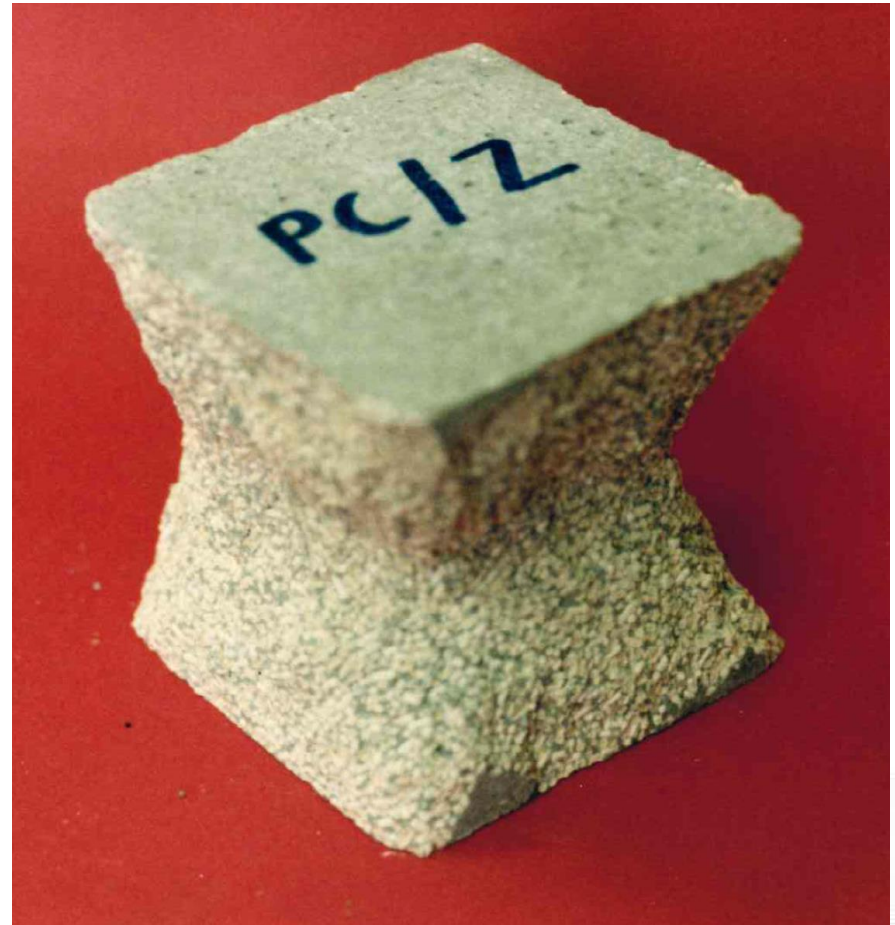
- a) **Resistenza alla compressione:** deve essere non inferiore a 500 N/cm²;
- b) **Resistenza ai cicli termici:** a seguito di almeno 30 cicli termici di 24 ore da -40° C a +40° C con una umidità relativa pari al 90% non devono osservarsi crepe e la resistenza alla compressione deve essere superiore al limite sopra indicato;
- c) **Resistenza alle radiazioni:** a resistenza alla compressione deve mantenersi superiore al limite sopra indicato a seguito di esposizioni a 106 Gy (108 Rad) di radiazioni gamma;
- d) **Resistenza al fuoco:** i rifiuti condizionati devono essere non combustibili od almeno autoestinguenti ai sensi della norma ASTM D 635-81;

Condizionamento dei rifiuti radioattivi

Requisiti delle matrici di condizionamento contemplati dalla Guida Tecnica n. 26 dell'ISPRA

- e) **Lisciviabilità**: elevata resistenza alla lisciviazione con metodi di valutazione a lungo termine;
- f) **Liquidi liberi**: i rifiuti condizionati devono essere esenti da liquidi liberi ai sensi della norma ANSI/ANS 55-1;
- g) **Resistenza alla biodegradazione**: deve risultare elevata e la resistenza alla compressione deve risultare superiore al limite sopra indicato;
- h) **Resistenza all'immersione**: l'immersione per 90 giorni in acqua dolce non deve dar luogo a rigonfiamenti né comportare una diminuzione della resistenza alla compressione rispetto al limite indicato.

Condizionamento dei rifiuti radioattivi



**Manufatti sottoposti al test di compressione:
cemento / resine *powdered* (a sinistra)
e cemento / zeoliti (a destra)**