

**CRITERI DI SICUREZZA PER IL
CONDIZIONAMENTO DEI RIFIUTI RADIOATTIVI
(degradazione delle matrici cementizie)**

Ing. Roberta Mecozzi

Tutor: Ing. MARIO DIONISI

Prefazione

L'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici ha, tra i suoi compiti istituzionali, anche quello di garantire che le attività di gestione dei rifiuti radioattivi vengano effettuate nel pieno rispetto dei criteri e delle norme internazionali di sicurezza e radioprotezione.

In particolare, con riferimento alla sistemazione definitiva dei rifiuti radioattivi italiani, l'APAT ha il compito di definire i requisiti di sicurezza per il condizionamento dei rifiuti radioattivi. Il rifiuto radioattivo, infatti, deve essere immobilizzato in una matrice con determinate caratteristiche di stabilità e compattezza tali da garantire l'isolamento dei radionuclidi dalla biosfera per i tempi necessari al loro decadimento.

L'uso del calcestruzzo per il condizionamento dei rifiuti radioattivi è abbastanza consolidato in campo nucleare per il condizionamento dei rifiuti a bassa attività ed i requisiti di sicurezza richiesti per garantire la loro stabilità meccanica, chimica e fisica sono dettati in Italia dalla Guida Tecnica APAT n.26.

Il calcestruzzo, però, può essere considerato una ottima matrice immobilizzante per i rifiuti radioattivi a media attività, purché il livello di radiazioni non raggiunga livelli significativi che provocherebbero una degradazione della matrice stessa.

Le caratteristiche per questo tipo di rifiuti, che a livello internazionale vengono classificati con l'acronimo ILW (Intermediate Level Waste), che servono a garantirne la stabilità per tempi che vanno oltre i tempi caratteristici dei rifiuti a bassa attività, quindi oltre i trecento anni, non sono ancora state definite.

Lo scopo del presente studio è, quindi, un'indagine approfondita delle caratteristiche del calcestruzzo identificando tutti quei parametri che possono essere considerati importanti ai fini del mantenimento in sicurezza dei rifiuti radioattivi a medio-alta attività.

CRITERI DI SICUREZZA PER IL CONDIZIONAMENTO DEI RIFIUTI RADIOATTIVI (degradazione delle matrici cementizie)

Abstract

Il problema che accompagna la gestione dei rifiuti radioattivi è che essi, oltre ad essere inutilizzabili e dunque da smaltire, sono percepiti dall'opinione pubblica come un serio rischio per la salute, spesso a causa della mancanza di una corretta informazione sull'argomento e del sospetto che il loro smaltimento non venga correttamente gestito. Per assicurare la sicurezza nello smaltimento dei rifiuti radioattivi, il rifiuto deve essere immobilizzato e confezionato in modo controllato.

Il condizionamento è l'insieme delle operazioni che hanno come scopo il trasformare il rifiuto in una forma idonea alla manipolazione, al trasporto, all'immagazzinamento e allo smaltimento. Queste operazioni possono includere il posizionamento in contenitori, l'immobilizzazione e l'uso di eventuali contenitori aggiuntivi. Il fine è quello di isolare il rifiuto dalla biosfera, limitando al massimo la presenza di spazi vuoti e garantendo l'integrità e la stabilità del manufatto.

A seconda della classe del rifiuto si ha una diversa strategia di gestione e un diverso tipo di smaltimento: i rifiuti di Ia categoria ed alcuni di IIa sono generalmente destinati a depositi superficiali mentre altri di IIa e quelli di IIIa sono destinati a depositi di profondità. In generale i requisiti a cui il manufatto deve rispondere sono dettati dal gestore del sito di smaltimento e devono essere conformi alla normativa prevista. La sicurezza nella gestione dei rifiuti radioattivi può essere incrementata dall'adozione di adeguate procedure di qualità e dalla registrazione di tutti i parametri e delle informazioni che riguardano il rifiuto garantendone identificazione e rintracciabilità.

Per isolare il più a lungo possibile il rifiuto dalla biosfera, l'approccio è da sempre stato quello delle multi-barriere sia artificiali che naturali, che a turno devono garantire la protezione del rifiuto facendo le veci di schermo nei confronti delle radiazioni emesse ed impedendo o ritardando la migrazione dei radionuclidi: evitando cioè la loro diffusione ed il loro trasporto nella biosfera da parte di acque meteoriche o sotterranee per i tempi necessari al decadimento della radioattività al di sotto dei limiti.

Il cemento e il calcestruzzo, impiegati come matrici di immobilizzazione nel condizionamento dei rifiuti di IIa categoria e in alcuni casi anche di IIIa, si sono evoluti inizialmente con un altro fine: quello di garantire durezza e solidità alle opere civili.

Le caratteristiche che deve possedere una matrice immobilizzante sono: la compatibilità fisica e chimica con il rifiuto da immobilizzare, l'insolubilità in acqua, l'impermeabilità e la resistenza alla lisciviazione, la resistenza meccanica, agli agenti esterni, agli sbalzi termici, alle radiazioni, e la stabilità nel tempo.

Le formulazioni a base di cemento sono facili da produrre, stabili e durevoli e possono agevolmente tollerare ampi intervalli di variazione nelle condizioni radiologiche, termiche e chimiche. La qualità del rifiuto condizionato con questa tecnica dipende fortemente dal tipo e dalla qualità degli ingredienti e degli additivi impiegati oltre che dalla composizione del rifiuto stesso. La lavorabilità è la caratteristica che indica la capacità del cemento fresco di muoversi e di compattarsi, facilitando la fuoriuscita delle bolle d'aria che rimanendo imprigionate produrrebbero dei vuoti penalizzando la resistenza meccanica. Un cemento più fluido è più affidabile.

Le proprietà dell'impasto indurito dipendono dalla sua composizione e dalla sua microstruttura. La resistenza a compressione può essere incrementata diminuendo il rapporto acqua/cemento ed in questo caso l'immobilizzazione dei radionuclidi e la durabilità dei manufatti risultano anch'essi incrementati. Tuttavia questo comporta un aumento del volume complessivo dei rifiuti condizionati. Cementi ottenuti aggiungendo altri leganti idraulici come le pozzolane possono raggiungere resistenze più elevate. La presenza del rifiuto al posto dell'acqua nell'impasto comporta invece una generale diminuzione della resistenza a compressione. La resistenza a cicli termici, a cicli di umidità e secchezza, all'immersione e alle radiazioni può dare informazioni sulla durezza. Quando si verificano non idoneità in questi casi la colpa è spesso di reazioni espansive che si verificano in queste condizioni, in quanto dopo indurimento la matrice diventa rigida e ogni espansione si traduce in una concentrazione degli sforzi che può portare alla rottura.

I componenti solubili dei rifiuti solidi (o gli stessi rifiuti liquidi) interagiscono chimicamente con il cemento idratato formando prodotti di scarsa solubilità ai valori di elevato pH ed E_h presenti. La composizione del rifiuto può influenzare le proprietà del cemento ed i tempi di presa e di maturazione dei getti. Per questo è necessario sviluppare una serie di prove di pre-qualifica per arrivare alle proprietà desiderate (da verificare comunque su scala maggiore anche per assicurare il corretto miscelamento delle correnti) e alla formulazione migliore.

Il deterioramento del cemento dipende soprattutto dalla possibilità che composti aggressivi disciolti in acqua possano infiltrarsi nella matrice. In questo caso possono aggredire direttamente la matrice o possono provocare la corrosione di elementi metallici inglobati

nella stessa. La permeabilità delle matrici cementizie dipende maggiormente dalla dimensione dei pori (e cresce al crescere di questa) che dal parametro porosità e la temperatura a cui avviene la maturazione influenza la dimensione dei pori (maggiore dimensione media per temperature più elevate sebbene globalmente la porosità diminuisca). L'attacco solfatico su cementi a base di Portland è ben noto a causa della possibile generazione di fasi minerali espansive. Questo può essere un problema in caso di reflui particolarmente salini o contenenti concentrazioni elevate di solfati e può essere messo in evidenza dalle prove di resistenza ai cicli termici e cicli di idratazione e disidratazione in quanto la perdita di acqua aumenta le concentrazioni dei sali.

Le matrici cementizie hanno dimostrato di possedere una elevata resistenza alle radiazioni gamma e in queste condizioni sono considerate alquanto durevoli.

I parametri che influenzano maggiormente la durevolezza sono la corrosione/degradazione dei contenitori, l'evoluzione della matrice di condizionamento e la degradazione dei rifiuti condizionati.

In conclusione occorre porre attenzione a:

- la corretta formulazione, idratazione e maturazione degli impasti che limiti la porosità capillare e le variazioni dimensionali durante la maturazione nonché preveda le possibili reazioni collaterali tra rifiuto e matrice condizionante
- i fenomeni corrosivi sia del contenitore che del rifiuto condizionato e le possibili reazioni espansive indotte dalla corrosione di rifiuti metallici inglobati
- l'attività dei microorganismi ove siano presenti composti organici degradabili quale ad esempio la cellulosa
- l'auto-irraggiamento e l'irraggiamento procurato dai manufatti adiacenti
- la produzione di calore prodotta dal manufatto e da quelli adiacenti

IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE WASTES: SAFETY CRITERIA (deterioration of cementitious matrixes)

Abstract

Radioactive materials are considered hazardous because of the emissions associated with radioactive decay. Radioactive wastes are therefore believed to be, by the public opinion, a serious risk for health. This is partly due to a lack of information and to the suspect of an incorrect management policy.

To ensure the required safety in all phases of the radioactive waste management, the waste must be conditioned and packed in a proper way. Conditioning of radioactive waste involves those operations that transform radioactive waste into a form suitable for handling, transportation, storage and disposal. The operations may include placing the waste into containers, immobilization of radioactive waste, and secondary packaging. The main objective of waste conditioning is to limit the potential for dispersion of the waste and to reduce the voids within the container, thus providing overall integrity and stability to the package.

Depending on the type of waste considered, different long-term radioactive waste management policies should be considered. The 1st and the 2nd class wastes can be stored in near surface disposal deposits at ground level or below ground level, while the 2nd class wastes containing significant amounts of long lived radionuclides and the 3rd class wastes should be disposed in deep geological repositories. The waste acceptance criteria should be issued by the national authorities together with the repository operators. The safety of every management phase can be increased by appropriate quality assurance systems and by the maintenance of records, identification and retrievability of the waste packages.

To perform the longest possible isolation of radioactive waste from the biosphere a multi-barrier approach involving both natural and artificial barriers, has always been considered. These barriers must guarantee the protection of the waste package limiting and lowering the migration of radionuclides in the environment for a time, which depends upon the type of waste.

Cement and concrete are used in the immobilisation of 2nd class waste and sometimes of 3rd class waste. The characteristics that a good immobilization matrix must have are: physical and chemical compatibility with the waste, no water solubility, limited

permeability, leaching resistance and mechanical strength. In addition it must provide adequate resistance to aggressive environments, thermal stresses, radiations as well as dimensional and mechanical stability in time.

Cement formulations are easy to produce and economic, stable and long lasting. They can work well within significant variations of radiological, thermal and chemical conditions. The quality of the waste form obtained combining a liquid waste with cement depend upon the composition of the waste and the quality of the ingredients and additives of the cement formulation. Workability is that property which makes the fresh concrete easy to handle and compact without an appreciable risk of segregation and is essentially determined by the consistency and cohesiveness of the fresh concrete. A workable concrete is more reliable because the presence of voids within the matrix is limited.

The grout properties are a function of the chemistry and microstructure of the grout matrix. The compressive strength can be improved by increasing the cement content improving also contaminant retention and waste form durability because of the reduced permeability. However this decreases the waste loading and increases the total volume of the waste forms. The tailoring with different binders, pozzolans, and/or admixtures can increase the mechanical strength too. Usually the interferants cause lower compressive strengths than would otherwise be observed, but usually acceptable strengths can be attained. The resistance and durability of concrete can be assessed through compressive strength testing after freeze/thaw, wet/dry, immersion, and radiation testing. Generally when the tests are not passed the cause can be attributed to some form of expansion occurring under these changing conditions, because the matrix sets in a rigid structure and volume increases after set can be destructive.

Soluble constituents in the waste chemically interact with the cementitious materials to form low solubility products at the high pH and the Eh prevailing in the waste form. These interactions usually affect the cementitious hardening and properties to some degree. Testing with a specific waste or waste stream is therefore required to tailor the formulation to the desired properties.

The cementitious waste forms are porous making the interior accessible to an aggressive environment. In this case the matrix can be directly attacked or, in case of immobilized solids, the encapsulated metallic elements can undergo corrosion. The real permeability of the matrix relies more on the dimensions of the pores (and increases with increasing pore's dimensions) than on the porosity parameter. The temperature of curing has also a great

influence on the dimension of the pores (increasing temperatures lead to increasing pore's dimensions although the global porosity decreases).

Sulphate attack of Portland cement paste is a well known phenomena and sulphate containing waste can lead to the growth of expansive minerals. This can be a problem for high salt waste, especially those containing high sulphate waste. This problem is exacerbated in wet/dry or freeze/thaw testing, because the loss of water concentrates the soluble salts in the grout.

The parameters that influence mostly the durability of the conditioned waste form are:

- Cement formulation and curing, which can reduce the porosity, the permeability lowering the leachability and increase the matrix mechanical and chemical strength.
- Waste - matrix. interactions
- Possible corrosion phenomena of the waste container
- Biological activity when organic matter is present
- Self-radiation and radiation from other waste packages
- Heat production

Indice

1. Introduzione	11
2. Riferimenti Normativi	12
3. La Guida Tecnica 26	15
4. La Sicurezza nella Gestione e nello Smaltimento dei Rifiuti Radioattivi	18
4.1 Movimentazione dei Rifiuti Radioattivi	21
4.2 Caratteristiche del Contenitore	22
4.3 Opzioni per lo Smaltimento dei Rifiuti Radioattivi	23
4.3.1 Immagazzinamento in Depositi Superficiali	23
4.3.2 Immagazzinamento in Formazioni Geologiche	25
4.3.3 Vantaggi e Svantaggi	25
4.4 Percorsi di Migrazione ed Esposizione ai Radionuclidi	27
4.5 Sicurezza a Lungo Termine	31
4.6 Siti Contaminati	32
5. La problematica del Condizionamento	32
6. Pre-Trattamento e Tecnologie di Immobilizzazione	33
6.1 Immobilizzazione o Incapsulamento in Matrici Cementizie	35
6.1.1 Il Cemento	35
6.1.2 Deterioramento delle Matrici Cementizie	39
6.1.3 Requisiti Chimici e Fisici del Cemento	41
6.1.4 Requisiti dell'Acqua di Impasto	42
6.1.5 Interferenze Matrice-Rifiuto	43
6.2 Requisiti Minimi per i Rifiuti Condizionati di IIa Categoria	45
6.3 Prove di Qualifica	46
6.4 Parametri da Determinare Sperimentalmente	49
6.5 Conclusioni	50
7. Esempi Pratici	52
7.1 Condizionamento dei Residui Solidi Magnox	54
7.1.1 Simulazione dei Rifiuti	55
7.1.2 Simulazione del Processo	56
7.1.3 Prove, Relativi Criteri di Accettabilità e Risultati delle Prove di Qualificazione	56
7.1.4 Conclusioni	59
7.2 Pre-qualificazione dei Rifiuti Liquidi Eurex	60
7.2.1 pre-qualificazione dei rifiuti liquidi Eurex	61
7.2.2 Simulazione dei rifiuti e processo di cementazione	64
8 Conclusioni	65
Bibliografia	66

CRITERI DI SICUREZZA PER IL CONDIZIONAMENTO DEI RIFIUTI RADIOATTIVI (degradazione delle matrici cementizie)

1. Introduzione

Il problema che accompagna la gestione dei rifiuti radioattivi è che essi, oltre ad essere inutilizzabili (sia per ragioni funzionali che economiche) e dunque da smaltire, sono percepiti dall'opinione pubblica come un serio rischio per la salute, spesso a causa della mancanza di una corretta informazione sull'argomento e del sospetto che il loro smaltimento non venga correttamente gestito¹.

Nella realtà invece *la gestione dei rifiuti radioattivi rappresenta uno dei rari casi in cui il problema è già affrontato da molti anni in maniera organica e sistematica*, ed è accompagnato *dal comune senso di responsabilità*¹ proprio per la pericolosità intrinseca degli stessi che prevede scenari incidentali da non sottovalutare.

Il rifiuto radioattivo è un materiale che contiene, o è stato contaminato, con radionuclidi ad una concentrazione superiore a quella fissata dal legislatore e per il quale non è previsto nessun ulteriore utilizzo. Si definisce gestione dei rifiuti radioattivi l'insieme delle attività di tipo amministrativo, di controllo ed operative che si svolgono durante la movimentazione, il trattamento, il condizionamento, il trasporto, il deposito e lo smaltimento dei rifiuti radioattivi².

Per quanto concerne la radioprotezione, i principi generali a cui si ispira la gestione dei rifiuti radioattivi sono: la giustificazione, l'ottimizzazione e la limitazione delle dosi individuali. Inoltre si deve perseguire all'origine la riduzione della produzione dei rifiuti in termini di massa, volume ed attività attuando tecnologie che mirino alla loro concentrazione e confinamento oppure, in casi particolari, alla diluizione e alla dispersione. La classificazione dei rifiuti fa riferimento al tipo di radionuclidi contenuti, alla concentrazione di attività, al tempo di dimezzamento, al tipo di radiazione emessa, alla produzione di calore ecc...

¹ M. Dionisi: I Rifiuti Radioattivi

² IAEA Safety Series N° 111-G-1.1

2. Riferimenti Normativi

Attualmente non esistendo una legislazione specifica sul settore dei rifiuti radioattivi, i riferimenti normativi sono: il Decreto Legislativo del Governo 17 marzo 1995 n° 230 poi modificato dal D.Lgs. 26 maggio 2000, n. 187, dal D.Lgs. 26 maggio 2000, n. 241, dal D.Lgs. 9 maggio 2001, n. 257, dal D.Lgs. 26 marzo 2001, n.151 e dalla Legge 1 marzo 2002, n. 39.

Il D.Lgs. 230 del 1995 riguarda l'attuazione delle direttive comunitarie 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 92/3/Euratom e 96/29/Euratom in materia di informazione della popolazione per i casi di emergenza radiologica, di protezione operativa dei lavoratori esterni dai rischi di radiazioni ionizzanti e di sorveglianza e controllo delle spedizioni transfrontaliere di residui radioattivi. Esso, con le sue modifiche, definisce come campo di applicazione tutte le pratiche che implicano un rischio dovuto a radiazioni ionizzanti provenienti da una sorgente artificiale o naturale durante la produzione, il trattamento, la manipolazione, la detenzione, il deposito, il trasporto, la raccolta e lo smaltimento di materiale radioattivo e sancisce il principio di *mantenere l'esposizione al livello più basso ragionevolmente ottenibile*. Stabilisce gli organi preposti alle funzioni di vigilanza ed ispezione, il regime autorizzativo per le installazioni e gli interventi, e le sanzioni. L'unica parte che affronta il tema dei depositi di materiale radioattivo è l'Art. 53 riguardante i depositi temporanei e occasionali. Lo smaltimento viene definito come *collocazione, secondo modalità idonee, dei rifiuti in un deposito o un sito senza intenzione di recuperarli*, mentre lo smaltimento nell'ambiente è definito come *immissione pianificata nell'ambiente di rifiuti radioattivi in condizioni e limiti controllati*.

Il D.Lgs. n. 241 del 26 maggio 2000 fornisce come definizione di rifiuto radioattivo: *qualsiasi materia radioattiva, ancorché contenuta in apparecchiature o dispositivi in genere, di cui non è previsto il riciclo o la riutilizzazione* e presenta nei suoi allegati, limiti per il quantitativo totale del materiale radioattivo detenuto nell'installazione di cui in oggetto ed i limiti di accettabilità per le persone esposte ossia la definizione dei criteri di non rilevanza radiologica. I criteri di non rilevanza radiologica sono una dose inferiore a 10 $\mu\text{Sv}/\text{anno}$ per gli individui della popolazione ed una dose collettiva inferiore a 1 μSv per persona per anno di pratica e sono il riferimento per la progettazione di impianti di smaltimento e trattamento dei rifiuti (attraverso lo studio di scenari di allontanamento dei

rifiuti) per i quali vale quanto segue: *la radioattività e la concentrazione non possono essere trascurate allorché si verificano congiuntamente, per i radionuclidi costituenti le materie radioattive che dette pratiche hanno per oggetto, le condizioni seguenti (Figura 1):*

ALLEGATO I

TAB- I-1

Radio nuclide	Quantità radioattività (Bq)								
H-3	5 10 ⁵	Ni-59	5 10 ⁵	Zr-93+	5 10 ⁵	Te-123m	5 10 ⁵	Nd-147	5 10 ⁵
Ba-7	5 10 ⁵	Ni-63	5 10 ⁵	Zr-95	5 10 ⁵	Te-125m	5 10 ⁵	Nd-149	1 10 ⁵
C-14	5 10 ⁵	Ni-65	1 10 ⁵	Zr-97+	1 10 ⁵	Te-127	1 10 ⁵	Pm-147	5 10 ⁵
O-15	5 10 ⁵	Cu-64	1 10 ⁵	Nb-93m	5 10 ⁵	Te-127m	5 10 ⁵	Pm-149	5 10 ⁵
F-18	1 10 ⁵	Zn-65	5 10 ⁵	Nb-94	5 10 ⁵	Te-129	1 10 ⁵	Sm-151	5 10 ⁵
Na-22	5 10 ⁵	Zn-69	1 10 ⁵	Nb-95	5 10 ⁵	Te-129m	5 10 ⁵	Sm-153	5 10 ⁵
Na-24	1 10 ⁵	Zn-69m	5 10 ⁵	Nb-97	1 10 ⁵	Te-131	1 10 ⁵	Tb-150	5 10 ⁵
Sr-31	1 10 ⁵	Ga-72	1 10 ⁵	Nb-98	1 10 ⁵	Te-131m	5 10 ⁵	Eu-152m	5 10 ⁵
P-32	1 10 ⁵	Ge-71	5 10 ⁵	Mo-90	5 10 ⁵	Te-132	5 10 ⁵	Eu-154	5 10 ⁵
P-33	5 10 ⁵	As-73	5 10 ⁵	Mo-93	5 10 ⁵	Te-133	1 10 ⁵	Eu-155	5 10 ⁵
S-35	5 10 ⁵	As-74	5 10 ⁵	Mo-99	5 10 ⁵	Te-133m	1 10 ⁵	Gd-153	5 10 ⁵
Cl-36	5 10 ⁵	As-76	1 10 ⁵	Mo-101	1 10 ⁵	Te-134	1 10 ⁵	Gd-159	5 10 ⁵
Cl-38	1 10 ⁵	As-77	5 10 ⁵	Tc-96	5 10 ⁵	I-123	5 10 ⁵	Tb-160	5 10 ⁵
Ar-37	5 10 ⁵	Se-75	5 10 ⁵	Tc-96m	5 10 ⁵	I-125	5 10 ⁵	Dy-165	1 10 ⁵
Ar-41	5 10 ⁵	Br-82	5 10 ⁵	Tc-97m	5 10 ⁵	I-126	5 10 ⁵	Dy-166	5 10 ⁵
K-40	1 10 ⁵	Kr-74	5 10 ⁵	Tc-97	5 10 ⁵	I-129	1 10 ⁵	Ho-166	1 10 ⁵
K-42	5 10 ⁵	Kr-76	5 10 ⁵	Tc-99	5 10 ⁵	I-130	5 10 ⁵	Er-169	5 10 ⁵
K-43	5 10 ⁵	Kr-77	5 10 ⁵	Tc-99m	5 10 ⁵	I-131	5 10 ⁵	Er-171	5 10 ⁵
Ca-45	5 10 ⁵	Kr-79	1 10 ⁵	Ru-97	5 10 ⁵	I-132	1 10 ⁵	Tm-170	5 10 ⁵
Ca-47	5 10 ⁵	Kr-81	5 10 ⁵	Ru-103	5 10 ⁵	I-133	5 10 ⁵	Tm-171	5 10 ⁵
Sc-46	5 10 ⁵	Kr-83m	5 10 ⁵	Ru-105	5 10 ⁵	I-134	1 10 ⁵	Yb-175	5 10 ⁵
Sc-47	5 10 ⁵	Kr-85	1 10 ⁵	Ru-106+	5 10 ⁵	I-135	5 10 ⁵	Lu-177	5 10 ⁵
Sc-48	1 10 ⁵	Kr-85m	5 10 ⁵	Rh-103m	5 10 ⁵	Xe-131m	1 10 ⁵	Hf-181	5 10 ⁵
V-48	1 10 ⁵	Kr-87	5 10 ⁵	Rh-105	5 10 ⁵	Xe-133	1 10 ⁵	Ta-182	1 10 ⁵
Cr-51	5 10 ⁵	Kr-88	5 10 ⁵	Pd-103	5 10 ⁵	Xe-135	5 10 ⁵	W-181	5 10 ⁵
Mn-51	1 10 ⁵	Rb-86	1 10 ⁵	Pd-109	5 10 ⁵	Cs-129	1 10 ⁵	W-185	5 10 ⁵
Mn-52	1 10 ⁵	Sr-85	5 10 ⁵	Ag-105	5 10 ⁵	Cs-131	1 10 ⁵	W-187	5 10 ⁵
Mn-52m	1 10 ⁵	Sr-85m	5 10 ⁵	Ag-106m+	5 10 ⁵	Cs-132	1 10 ⁵	Re-186	5 10 ⁵
Mn-53	5 10 ⁵	Sr-87m	1 10 ⁵	Ag-110m	5 10 ⁵	Cs-134	1 10 ⁵	Re-188	1 10 ⁵
Mn-54	5 10 ⁵	Sr-89	5 10 ⁵	Ag-111	5 10 ⁵	Cs-134m	1 10 ⁵	Os-185	5 10 ⁵
Mn-56	1 10 ⁵	Sr-90+	1 10 ⁵	Cd-109	5 10 ⁵	Cs-135	5 10 ⁵	Os-191	5 10 ⁵
Fe-52	5 10 ⁵	Sr-91	1 10 ⁵	Cd-115	5 10 ⁵	Cs-136	1 10 ⁵	Os-191m	5 10 ⁵
Fe-55	5 10 ⁵	Sr-92	5 10 ⁵	Cd-115m	5 10 ⁵	Cs-137+	1 10 ⁵	Os-193	5 10 ⁵
Fe-59	5 10 ⁵	Y-90	1 10 ⁵	In-111	5 10 ⁵	Cs-138	1 10 ⁵	Ir-190	5 10 ⁵
Co-55	5 10 ⁵	Y-91	5 10 ⁵	In-113m	1 10 ⁵	Ba-131	5 10 ⁵	Ir-192	1 10 ⁵
Co-56	1 10 ⁵	Y-91m	1 10 ⁵	In-114m	5 10 ⁵	Ba-140+	1 10 ⁵	Ir-194	1 10 ⁵
Co-57	5 10 ⁵	Y-92	1 10 ⁵	In-115m	1 10 ⁵	La-140	1 10 ⁵	Pt-191	5 10 ⁵
Co-58	5 10 ⁵	Y-93	1 10 ⁵	Sn-113	5 10 ⁵	Ce-139	5 10 ⁵	Pt-193m	5 10 ⁵
Co-58m	5 10 ⁵			Sn-125	1 10 ⁵	Ce-141	5 10 ⁵	Pt-197	5 10 ⁵
Co-60	5 10 ⁵			Sb-122	1 10 ⁵	Ce-143	5 10 ⁵	Pt-197m	1 10 ⁵
Co-60m	1 10 ⁵			Sb-124	5 10 ⁵	Ce-144+	5 10 ⁵	Au-198	5 10 ⁵
Co-61	1 10 ⁵			Sb-125	5 10 ⁵	Pr-142	1 10 ⁵	Au-199	5 10 ⁵
Co-62m	1 10 ⁵					Pr-143	5 10 ⁵		

segue TAB- I-1

Radio nuclide	Quantità radioattività (Bq)	Radio nuclide	Quantità radioattività (Bq)	Radio nuclide	Quantità radioattività (Bq)
Hg-197m	5 10 ⁵	U-230+	5 10 ⁵	Cf-246	5 10 ⁵
Hg-197	5 10 ⁵	U-231	5 10 ⁵	Cf-248	5 10 ⁵
Hg-203	1 10 ⁵	U-232+	1 10 ⁵	Cf-249	1 10 ⁵
Tl-200	5 10 ⁵	U-233	5 10 ⁵	Cf-250	5 10 ⁵
Tl-201	1 10 ⁵	U-234	5 10 ⁵	Cf-251	1 10 ⁵
Tl-202	5 10 ⁵	U-235+	1 10 ⁵	Cf-252	5 10 ⁵
Tl-204	1 10 ⁵	U-236	1 10 ⁵	Cf-253	5 10 ⁵
Pb-203	5 10 ⁵	U-237	5 10 ⁵	Cf-254	1 10 ⁵
Pb-210+	5 10 ⁵	U-238sec	1 10 ⁵	Es-253	5 10 ⁵
Pb-212+	5 10 ⁵	U-238+	1 10 ⁵	Es-254	5 10 ⁵
Bi-206	1 10 ⁵	U-239	1 10 ⁵	Es-254m	5 10 ⁵
Bi-207	5 10 ⁵	U-240	5 10 ⁵	Fm-254	5 10 ⁵
Bi-210	5 10 ⁵	U-240+	5 10 ⁵	Fm-255	5 10 ⁵
Bi-212+	1 10 ⁵	Np-237+	1 10 ⁵		
Po-203	1 10 ⁵	Np-239	5 10 ⁵		
Po-205	1 10 ⁵	Np-240	1 10 ⁵		
Po-207	1 10 ⁵	Pu-234	5 10 ⁵		
Po-210	5 10 ⁵	Pu-235	5 10 ⁵		
At-211	5 10 ⁵	Pu-236	5 10 ⁵		
Rn-220+	5 10 ⁵	Pu-237	5 10 ⁵		
Rn-222+	5 10 ⁵	Pu-238	5 10 ⁵		
Ra-223+	5 10 ⁵	Pu-239	5 10 ⁵		
Ra-224+	5 10 ⁵	Pu-240	1 10 ⁵		
Ra-225	5 10 ⁵	Pu-241	5 10 ⁵		
Ra-226+	5 10 ⁵	Pu-242	5 10 ⁵		
Ra-227	1 10 ⁵	Pu-243	5 10 ⁵		
Ra-228+	5 10 ⁵	Pu-244	1 10 ⁵		
Ac-228	5 10 ⁵	Am-241	5 10 ⁵		
Th-226+	5 10 ⁵	Am-242m+	5 10 ⁵		
Th-227	5 10 ⁵	Am-242	5 10 ⁵		
Th-228+	5 10 ⁵	Am-243+	1 10 ⁵		
Th-229+	1 10 ⁵	Cm-242	5 10 ⁵		
Th-230	5 10 ⁵	Cm-243	5 10 ⁵		
Th-231	5 10 ⁵	Cm-244	5 10 ⁵		
Th-232sec	1 10 ⁵	Cm-245	1 10 ⁵		
Th-234+	1 10 ⁵	Cm-246	1 10 ⁵		
Pa-230	5 10 ⁵	Cm-247	5 10 ⁵		
Pa-231	1 10 ⁵	Cm-248	1 10 ⁵		
Pa-233	5 10 ⁵	Bk-249	5 10 ⁵		

Fig 1: Quantità totale di radioattività dei principali radionuclidi

- *la quantità totale di radioattività del radionuclide è uguale o superiore ai valori riportati nella Tabella I-1;*
- *la concentrazione media del radionuclide, intesa come rapporto tra la quantità di radioattività del radionuclide e la massa della matrice in cui essa è contenuta, è uguale o superiore a 1 Bq/g.*

I valori indicati nella Tabella I-1 si applicano al totale delle materie radioattive che sia detenuto nell'installazione ove viene svolta la pratica.

Per i radionuclidi non riportati nella Tabella I-1 la quantità totale di radioattività deve essere considerata pari a:

- $1 \cdot 10^3$ Bq per i radionuclidi emettitori di radiazioni alfa;
- $1 \cdot 10^4$ Bq per i radionuclidi diversi dagli emettitori di radiazioni alfa

a meno che la quantità totale di radioattività stessa non sia altrimenti nota sulla base delle indicazioni dell'Unione Europea o di competenti organismi internazionali³.

ALLEGATO I

TABELLA I-2
Elenco dei radionuclidi in equilibrio secolare

Nuclide padre	Nuclidi figli
Sr-80+	Rb-80
Sr-90+	Y-90
Zr-93+	Nb-93m
Zr-97+	Nb-97
Ru-106+	Rh-106
Ag-108m+	Ag-108
Cs-137+	Ba-137
Ba-140+	La-140
Ce-134+	La-134
Ce-144+	Pr-144
Pb-210+	Bi-210, Po-210
Pb-212+	Bi-212, Tl-208, Po-212
Bi-212+	Tl-208, Po-212
Rn-220+	Po-216
Rn-222+	Po-218, Pb-214, Bi-214, Po-214
Ra-223+	Rn-219, Po-215, Pb-211, Bi-211, Tl-207
Ra-224+	Rn-220, Po-216, Pb-212, Bi-212, Tl-208, Po-212
Ra-226+	Rn-222, Po-218, Pb-214, Bi-214, Pb-210, Bi-210, Po-210, Po-214
Ra-228+	Ac-228
Th-226+	Ra-222, Rn-218, Po-214
Th-228+	Ra-224, Rn-220, Po-216, Pb-212, Bi-212, Tl-208, Po-212
Th-229+	Ra-225, Ac-225, Fr-221, At-217, Bi-213, Po-213, Pb-209
Th-232sec	Ra-228, Ac-228, Th-228, Ra-224, Rn-220, Po-216, Pb-212, Bi-212, Tl-208, Po-212
Th-234+	Pa-234m
U-230+	Th-226, Ra-222, Rn-218, Po-214
U-232+	Th-228, Ra-224, Rn-220, Po-216, Pb-212, Bi-212, Tl-208, Po-212
U-235+	Th-231
U-238+	Th-234, Pa-234m
U-238sec	Th-234, Pa-234m, U-234, Th-230, Ra-226, Rn-222, Po-218, Pb-214, Bi-214, Pb-210, Bi-210, Po-210, Po-214
U-240+	Np-240
Np-237+	Pa-233
Am-242m+	Am-242
Am-243+	Np-239

Nel caso dei radionuclidi in equilibrio con i loro prodotti di decadimento, le quantità di radioattività e le concentrazioni medie a cui riferirsi sono quelle del radionuclide capostipite, nel caso di materie radioattive costituite da miscele di radionuclidi invece i limiti della Tabella I-1 riportati in Fig. 1 si devono intendere verificati allorché siano uguali o superiori a 1 sia la somma dei rapporti tra la quantità di radioattività di ciascun radionuclide e quella prevista nella Tabella I-1, che la somma delle concentrazioni di ciascun radionuclide.

Fig 2: Radionuclidi in equilibrio

³ D.Lgs. 241 del 26/5/2000

3. La Guida Tecnica N°26

L' Art. 153 del D.Lgs. 230 del 1995 fa esplicito riferimento alla possibilità, da parte dell'ANPA, di poter elaborare e diffondere a mezzo di guide ed in relazione agli standard internazionali, norme di buona tecnica in materia di sicurezza nucleare e protezione sanitaria.

La Guida Tecnica 26 è la risposta dell'APAT alla problematica della gestione dei rifiuti radioattivi ed al loro smaltimento, essendo volta a precisare i criteri che devono essere rispettati per una loro corretta gestione . I principi fondamentali a cui fa riferimento sono *quelli della protezione sanitaria delle popolazioni e dei lavoratori, e della preservazione dell'ambiente, tenendo anche conto dell'impatto sulle generazioni future*⁴ .

I rifiuti vengono inizialmente classificati in tre categorie in base alla concentrazione di radioattività e al tempo di decadimento dei radionuclidi presenti. La strategia di gestione del rifiuto e la sua destinazione finale dipenderanno poi dalla categoria cui è stato assegnato. In considerazione del fatto che in Italia la maggior parte dei rifiuti radioattivi (il 96% circa)⁵ ricade nella Ia e IIa categoria, l'attenzione della Guida Tecnica 26 si è soprattutto focalizzata su questi due casi mentre per la IIIa categoria sono state date indicazioni di tipo generale. In ogni caso si enfatizza la pratica della riduzione del volume dei rifiuti ed l'ottimizzazione dei processi.

La Ia categoria riguarda *rifiuti la cui radioattività decade in tempi dell'ordine di qualche mese, fino ad un massimo di qualche anno a concentrazioni inferiori ai valori di cui ai commi b) e c) del punto 2 dell'art. 6 del D.M. 14 luglio 1970 (soglie limite di concentrazione aggiornate poi dal D. Lgs. 230/95 nell'art 154 comma 2), e quelli contenenti radionuclidi a lungo periodo di dimezzamento purché in concentrazioni inferiori a tali valori. Hanno origine essenzialmente dagli impieghi medici e di ricerca scientifica, dove i radionuclidi utilizzati (tranne alcuni casi specifici come il ³H e il ¹⁴C) sono caratterizzati da tempi di dimezzamento relativamente brevi (inferiori ad un anno) e, nella maggior parte dei casi, inferiori a 2 mesi (¹²⁵I, ³⁵S, ¹⁹²Ir)*⁴.

I rifiuti di Ia Categoria, dopo un opportuno periodo di immagazzinamento in luogo idoneo che preveda la prevenzione e la protezione dagli agenti meteorici, dall'allagamento,

⁴ ANPA: Guida Tecnica 26

⁵ M. Dionisi: I Rifiuti Radioattivi

dall'incendio, e dall'intrusione di persone non autorizzate, possono essere gestiti come rifiuti convenzionali.

La IIa categoria raggruppa i rifiuti che richiedono tempi variabili da qualche decina fino ad alcune centinaia di anni per raggiungere concentrazioni di radioattività dell'ordine di alcune centinaia di Bq/g (una decina di nCi/g) nonché quei rifiuti contenenti radionuclidi a vita molto lunga purché in concentrazioni di tale ordine ³. Per poter smaltire senza bisogno di condizionamento, direttamente in terraferma i rifiuti radioattivi trattati della IIa categoria, essi non devono superare i limiti di concentrazione riportati nella Tabella 2 e in Figura 3 per comodità.

TABELLA 2 – LIMITI DI CONCENTRAZIONE PER RIFIUTI RADIOATTIVI DELLA SECONDA CATEGORIA NON CONDIZIONATI AI FINI DELLO SMALTIMENTO

RADIONUCLIDI	CONCENTRAZIONE
Radionuclidi $t_{1/2} > 5$ anni	370 Bq/g (10 nCi/g)
¹³⁷ Cs e ⁹⁰ Sr	740 Bq/g (20 nCi/g)
Radionuclidi $t_{1/2} \leq 5$ anni	18.5 K Bq/g (500 nCi/g)
⁶⁰ Co	18.5 K Bq/g (500 nCi/g)

Fig 3: Limiti di concentrazione per rifiuti radioattivi della seconda categoria non condizionati ai fini dello smaltimento (tratto da Guida Tecnica n° 26 - ANPA)

La possibilità di smaltimento sulla terraferma di tali rifiuti è comunque condizionata dalla loro natura fisica e chimica, dai processi di trattamento, dalle modalità e tecniche di confezionamento utilizzate e dall'assenza di liquidi liberi associati ai rifiuti confezionati. Questa possibilità è riservata solo a oggetti contaminati o leggermente attivati, quali ad esempio, stracci, carta, vestiario, attrezzi e componenti di origine e generi diversi.

Generalmente i rifiuti di IIa categoria devono essere sottoposti, dopo eventuale trattamento, a specifici processi di condizionamento. Ciò comporta la solidificazione dei rifiuti liquidi e semiliquidi e l'inglobamento dei rifiuti solidi.

La tabella I della Guida Tecnica 26, riportata in Figura 4 per comodità, evidenzia i limiti che i manufatti condizionati e pronti per lo smaltimento non devono superare, ponendo l'accento non tanto sul rifiuto tal quale all'atto della produzione quanto sulla forma del rifiuto ottenuta alla fine dei processi che porteranno alla minimizzazione di qualunque tipo di impatto a lungo termine sull'ambiente e sulla popolazione. In realtà è consentito che la concentrazione dei manufatti possa superare in alcuni casi i limiti esposti in Fig. 4, ma tali deviazioni devono essere supportate da opportuna documentazione e giustificate dal fine di minimizzare il volume dei rifiuti. L'Italia a breve dovrebbe realizzare un sito di stoccaggio temporaneo in impianto superficiale; i rifiuti condizionati dovrebbero presentare

determinate caratteristiche meccaniche e chimico-fisiche tali da renderli idonei per questo tipo di smaltimento. La Guida Tecnica 26 individua e pone i limiti di una serie di parametri (che saranno illustrati in seguito nel dettaglio) che i rifiuti devono soddisfare in vista del loro smaltimento definitivo.

TABELLA 1 – LIMITI DI CONCENTRAZIONE PER RIFIUTI RADIOATTIVI DELLA SECONDA CATEGORIA CONDIZIONATI AI FINI DELLO SMALTIMENTO

RADIONUCLIDI	CONCENTRAZIONE
α emettitori $t_{1/2} > 5$ anni	* 370 Bq/g (10 nCi/g)
β / γ emettitori $t_{1/2} > 100$ anni	* 370 Bq/g (10 nCi/g)
β / γ emettitori $t_{1/2} > 100$ anni in metalli attivati	3.7 K Bq/g (100 nCi/g)
β / γ emettitori $5 < t_{1/2} \leq 100$	37 K Bq/g (1 μ Ci/g)
^{137}Cs e ^{90}Sr	3.7 M Bq/g (100 μ Ci/g)
^{60}Co	37 M Bq/g (1 mCi/g)
^3H	1.85 M Bq/g (50 μ Ci/g)
^{241}Pu	13 K Bq/g (350 nCi/g)
^{242}Cm	74 K Bq/g (2 μ Ci/g)
Radionuclidi $t_{1/2} \leq 5$ anni	37 M Bq/g (1 mCi/g)

* i valori sono da intendersi come valori medi riferiti alla totalità dei rifiuti contenuti nel deposito di smaltimento, tenendo presente che il valore limite per ciascun manufatto non può superare 3.7 KBq/g (100 nCi/g)

Fig 4: Limiti di concentrazione per rifiuti radioattivi della seconda categoria condizionati ai fini dello smaltimento (tratto da Guida Tecnica n° 26 - ANPA) riferiti alla massa di rifiuto solido

La IIIa categoria comprende tutti i rifiuti che non appartengono alle categorie precedenti. *A questa categoria appartengono in particolare i rifiuti radioattivi che richiedono tempi dell'ordine di migliaia di anni ed oltre per raggiungere concentrazioni di radioattività dell'ordine di alcune centinaia di Bq/g (una decina di nCi/g)⁶. In tale Categoria rientrano i rifiuti vetrificati o cementati provenienti dal riprocessamento del combustibile irraggiato, il combustibile irraggiato stesso, i rifiuti contenenti plutonio derivanti da attività di ricerca o di fabbricazione di combustibile misto e tutti i rifiuti contenenti emettitori alfa e/o neutroni provenienti da laboratori di ricerca e dagli usi medici e industriali⁷.* Nel caso specifico della gestione di rifiuti appartenenti alla IIIa categoria, la Guida Tecnica 26 prevede nei criteri generali l'immobilizzazione in matrice vetrosa o cementizia e la necessità di operare un opportuno smaltimento del calore, ma non fa riferimento a prove specifiche che garantiscano la resistenza e la durevolezza dei manufatti anche in considerazione della maggior variabilità a cui può essere soggetto il processo di condizionamento per tale categoria.

⁶ ANPA: Guida Tecnica 26

⁷ M. Dionisi: I Rifiuti Radioattivi

4. La sicurezza nella gestione e nello smaltimento dei rifiuti radioattivi

Per assicurare la sicurezza nello smaltimento dei rifiuti radioattivi, il rifiuto deve essere immobilizzato e confezionato in modo controllato. A seconda della classe del rifiuto si ha una diversa strategia di gestione e un diverso tipo di smaltimento: i rifiuti di Ia categoria ed alcuni di IIa sono generalmente destinati a depositi superficiali mentre altri di IIa e quelli di IIIa sono destinati a depositi di profondità. In generale i requisiti a cui il manufatto deve rispondere sono dettati dal gestore del sito di smaltimento e conformi alla normativa prevista. La sicurezza è affidata sia al rifiuto condizionato che al contenitore in tutte le fasi della gestione: dalla produzione del manufatto, alla sua movimentazione, allo stoccaggio temporaneo fino alla fase di chiusura della fase operativa del sito di smaltimento. Rifiuto condizionato e contenitore dovranno presentare delle caratteristiche che garantiscano la durevolezza e la resistenza alle aggressioni da parte degli agenti esterni nelle particolari condizioni del sito di smaltimento, e tutta la gestione dovrà essere accompagnata sin dalle fasi progettuali da procedure che garantiscano la qualità delle operazioni.

Per isolare il più a lungo possibile il rifiuto dalla biosfera, l'approccio è da sempre stato quello delle multi-barriere sia artificiali che naturali, che a turno devono garantire la protezione del rifiuto fungendo da schermo nei confronti delle radiazioni emesse ed impedendo o ritardando la migrazione dei radionuclidi: evitando cioè il loro trasporto nella biosfera da parte di acque meteoriche o sotterranee⁸.

La prima barriera consiste nell'immobilizzazione dei rifiuti liquidi tramite solidificazione o, nel caso dei rifiuti solidi, nell'inglobamento in una matrice inerte di tipo cementizio o vetroso.

La seconda barriera è il contenitore che deve garantire, anche in relazione al tipo di deposito a cui verranno destinati e oltre all'eventuale schermo contro le radiazioni, il contenimento delle sostanze radioattive e la loro segregazione dall'ambiente esterno durante tutte le fasi della gestione del rifiuto: nelle operazioni di riempimento, nella movimentazione fino allo stoccaggio nel deposito temporaneo e poi in quello definitivo. Le caratteristiche del contenitore dipenderanno dal tipo di rifiuto condizionato che dovrà contenere: occorre infatti prestare attenzione alle possibili interazioni di tipo chimico-fisico

⁸ IAEA TECDOD n°864

che possono intercorrere tra il materiale di cui esso è costituito e la matrice di condizionamento⁹ e all'eventuale necessità di permettere la fuoriuscita di calore e di gas formatisi a seguito di fenomeni di radiolisi. Le caratteristiche a cui deve rispondere il contenitore riguardano: la resistenza a compressione, alla sollecitazione dovuta all'impilaggio, la resistenza all'impatto (si pensi ad una caduta accidentale in fase di movimentazione), la resistenza alla corrosione, la resistenza al fuoco. Inoltre esso dovrà possedere maniglie o dispositivi che ne facilitino il sollevamento¹⁰. Per i rifiuti di IIa categoria il confinamento è soprattutto relegato alla matrice di condizionamento e al contenitore, mentre per i rifiuti di IIIa categoria, il confinamento è conseguito anche mediante l'ausilio di formazioni geologiche a grande profondità.

Per garantire la qualità del processo e la sicurezza è inoltre necessaria la tracciabilità e l'identificazione di ogni singolo contenitore e delle caratteristiche del suo contenuto.

Infine i requisiti stessi del deposito dovranno garantire la protezione dagli agenti atmosferici, dall'allagamento, dall'incendio e dall'ingresso accidentale di personale non addetto. In alcuni casi a seconda del tipo di rifiuto immagazzinato sarà necessario prevedere un adeguato smaltimento del calore e prestare attenzione al tipo e ai quantitativi di radionuclidi immagazzinati, al fine di evitare ogni possibile criticità.

Di seguito è riportata una lista di dati che devono essere noti, fase per fase, durante la gestione dei rifiuti radioattivi al fine di garantire la qualità del processo, la sua sicurezza ed un più agevole controllo delle singole fasi operative¹¹.

Caratteristiche del rifiuto:

- origine
- caratteristiche chimico-fisiche e biologiche con particolare rilevanza per i rifiuti contenenti agenti complessanti, liquidi dal basso flash point, materiali esplosivi, piroforici, tossici o in grado di sviluppare calore e gas.
- contenuto di radionuclidi
- contenuto di materiale fissile (per garantire il non raggiungimento di condizioni di criticità)

⁹ Nirex RMC225, r02-229, 2002

¹⁰ Nirex Report N/057/v2, 2002

¹¹ IAEA TECDOD n°864

Caratteristiche del contenitore:

- elaborati di progetto con materiali e spessori
- proprietà
- peso
- impermeabilità (garantisce da eventuali fuoriuscite di liquidi e da lisciviazione causata dall'ingresso di acqua)
- ventilazione filtrata

Processo di condizionamento

- descrizione delle diverse fasi della progettazione
- schemi di processo
- parametri critici
- descrizione delle strategie di controllo e di sicurezza
- caratteristiche del rifiuto compatibili ed incompatibili con il processo
- caratteristiche della matrice cementizia di immobilizzazione:
 - composizione
 - velocità di miscelazione
 - fluidità, tempo di presa, condizioni di maturazione
 - compatibilità con il rifiuto ed il contenitore
 - risultati delle prove di caratterizzazione

Caratteristiche del manufatto:

- tipo di contenitore
- resistenza meccanica
- resistenza all'impatto
- resistenza alle radiazioni (generazione di calore e gas)
- resistenza chimica (alla corrosione ed a cambiamenti delle condizioni ambientali)
- resistenza all'incendio
- presenza di vuoti (da minimizzare)
- durevolezza
- resistenza alla lisciviazione

Movimentazione, stoccaggio e smaltimento

- peso del manufatto
- contaminazione superficiale
- irraggiamento
- caratteristiche ambientali da monitorare al fine di minimizzare il deterioramento dei manufatti
- rintracciabilità ed identificazione

4.1 Movimentazione dei rifiuti radioattivi¹²

Il trasporto dei materiali radioattivi è l'aspetto che risente del maggiore impatto da parte dell'opinione pubblica ed è la fase in cui la probabilità di scenari incidentali è maggiore.

Occorre garantire la protezione dalle radiazioni sia dei lavoratori che della popolazione, verificando l'effettiva applicazione degli standard e tenendo conto delle dosi e delle vie di esposizione normali e potenziali. Queste ultime derivano dal verificarsi di situazioni incidentali o da una serie di eventi in sequenza di natura probabilistica come ad esempio la rottura del materiale, dei mezzi, alcuni errori operativi... In questi casi il rischio che possono correre la popolazione ed i lavoratori deve essere contenuto.

Occorre considerare anche le interazioni che certi tipi di rifiuti possono sviluppare sia tra loro (a tal fine esistono tabelle che in funzione della classificazione del rifiuto indicano le misure di segregazione da attuare) che con l'ambiente esterno in caso di incidente: ad esempio UF_6 può reagire in certe condizioni con l'acqua o con l'umidità atmosferica formando l'estremamente tossico HF e UO_2F_2 . L'importanza di un corretto condizionamento dei rifiuti è quella di limitare fortemente tali rischi. Poiché durante il trasporto il manufatto è esposto agli agenti atmosferici come sole e pioggia, l'attenzione va posta alla sua capacità di trasferire il calore e alla potenziale lisciviazione. I contenitori devono rispondere a specifiche di resistenza all'impatto e all'impilamento, che ne dimostrano la capacità di trattenere il loro contenuto evitando perdite o fuoriuscite; tuttavia i test di lisciviazione andrebbero eseguiti su campioni contenenti anche una parte del particolato che si potrebbe formare in caso di incidente. Come durata dell'esposizione alla

¹² IAEA Safety Standards Series TS-G-1.1 (ST-2), 2002

pioggia dei colli trasportati, si può assumere una settimana: il rischio è dato dal fatto che il film di acqua formatosi su di essi potrebbe venire a contatto con una persona.

I manufatti, durante il loro trasporto, sono soggetti a sollecitazioni sia statiche che dinamiche. Le prime possono essere piccoli urti e vibrazioni mentre le seconde possono comprendere compressioni e tensioni. Vi possono anche essere sollecitazioni di penetrazione da parte per esempio degli spigoli di altri contenitori presenti. Per valutare il tipo di danno che i manufatti possono subire durante la movimentazione, sono stati scelti diverse prove come l'esposizione ad acqua spruzzata (eseguita se il contenitore assorbe l'acqua e per questo aumenta la sua massa) seguita poi da: prova di caduta, prova di impilaggio e resistenza a penetrazione.

La sicurezza in questa fase della gestione è garantita dall'uso di contenitori adeguati facilmente decontaminabili, dalla verifica che l'attività dei manufatti sia nei limiti di legge, dalla verifica che i livelli di radiazione esterni e quelli di contaminazione superficiale rispondano alle specifiche, che i manufatti ed eventuali contenitori per il trasporto siano perfettamente identificabili¹³, che la documentazione prevista sia presente e completa, che il personale addetto abbia ricevuto una adeguata formazione, che i dispositivi da usare nella movimentazione siano quelli compatibili con i contenitori.

4.2 Caratteristiche del contenitore

Deve essere progettato e chiuso in modo da non deformarsi in condizioni normali e il meno possibile in condizioni incidentali. Una particolare attenzione deve essere prestata al comportamento a fatica dei dispositivi di sollevamento e alla formazione di cricche che in ogni caso devono essere facilmente individuabili con test non distruttivi. La sua superficie esterna deve essere quanto più liscia in modo da essere meno soggetta ad adsorbire i contaminanti e facilitare la decontaminazione, il materiale di cui è fatto deve garantire la compatibilità chimica (per evitare corrosione, infragilimento, invecchiamento accelerato, produzione di gas, ecc...) con il suo contenuto e con eventuali altri contenitori addizionali. Si deve tener conto dell'espansione termica del materiale di cui è fatto il contenitore con riferimento al rifiuto contenuto per evitare la nascita di sforzi eccessivi e anche del fatto che le caratteristiche di resistenza a sbalzi termici e di pressione, possono variare a seconda delle modalità di trasporto (via terra, mare o aereo). Qualora debba fornire anche uno

¹³ IAEA Safety Standard Series TS-R-1, 2005

schermo dalle radiazioni, particolare attenzione va prestata in caso di utilizzo di Pb. Questo metallo infatti ha una bassa temperatura di fusione ed un elevato coefficiente di espansione termica che in caso di scenari incidentali con incendio possono dar luogo a fuoriuscite di materiale e a perdite locali di schermaggio.

4.3 Opzioni per lo smaltimento dei rifiuti radioattivi^{14,15,16}

Il Nirex, l'ente che si occupa del supporto al governo nella gestione dei rifiuti radioattivi in Inghilterra, insieme ad una commissione indipendente CoRWM (acronimo per commissione sulla gestione dei rifiuti radioattivi) ha evidenziato la serie di opzioni disponibili per la gestione dei rifiuti a lungo termine. Tra queste, quelle sicuramente più significative in termini di realizzazione pratica sono: l'immagazzinamento a lungo termine in depositi superficiali fuori terra o interrati o scavati a profondità limitate ed in depositi di profondità in formazioni geologiche idonee.

4.3.1 Immagazzinamento in depositi superficiali

La scelta del tipo di questo tipo di deposito¹⁷ dipende dalle caratteristiche del rifiuto (questa opzione è considerata valida per rifiuti a bassa attività e a media attività purché non contengano quantitativi significativi di radionuclidi a lungo tempo di dimezzamento) dalle condizioni climatiche e dalle caratteristiche del sito. Da questa scelta dipenderanno poi i requisiti che i manufatti dovranno rispettare. In passato cause frequenti di dispersione dei radionuclidi sono state una incorretta ed incompleta caratterizzazione del sito, una bassa affidabilità del sistema delle multi-barriere ed un controllo inadeguato del tipo e delle caratteristiche dei rifiuti stoccati. Inoltre questo tipo di immagazzinamento è teoricamente raggiungibile dall'acqua e vanno predisposte misure che, in caso di ingresso, ne permettano l'allontanamento. Il periodo di controllo è fondamentale per garantire l'affidabilità del sistema delle barriere soprattutto all'inizio quando l'attività dei

¹⁴ Nirex Report N/057/v2, 2002

¹⁵ Nirex Report N/122, 2005

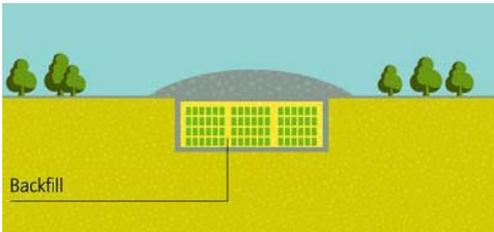
¹⁶ IAEA TecDoc 1397, 2004

¹⁷ IAEA Safety Standards Series WS-R-1

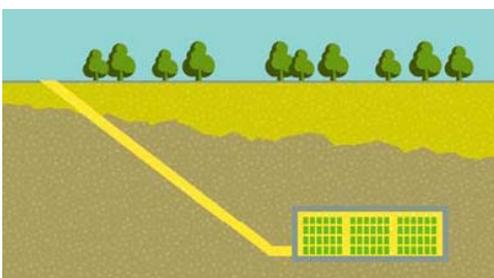
radionuclidi è alta; la sua durata è una importante decisione strategica e ha un impatto sulle caratteristiche dei manufatti.



L'immagazzinamento a lungo termine in depositi superficiali prevede la costruzione di fabbricati realizzati appositamente in superficie o a lieve profondità. Il contenimento dovrebbe essere assicurato dalla combinazione di condizioni ambientali controllate e adeguata progettazione degli imballaggi, in modo da garantire che i manufatti non si deteriorino troppo durante il periodo di immagazzinamento. Questo tipo di gestione rende alquanto agevole il monitoraggio e la rintracciabilità dei manufatti, tuttavia il contenimento a lungo termine dipende in modo significativo dal continuo controllo delle condizioni nel suo interno e implica una periodica sostituzione degli imballaggi. Tutte le informazioni su questo tipo di deposito devono quindi essere disponibili per le generazioni future che dovranno anche avere le necessarie risorse per gestire il problema. Questo tipo di gestione può essere presa in considerazione per tutte le categorie di rifiuti.



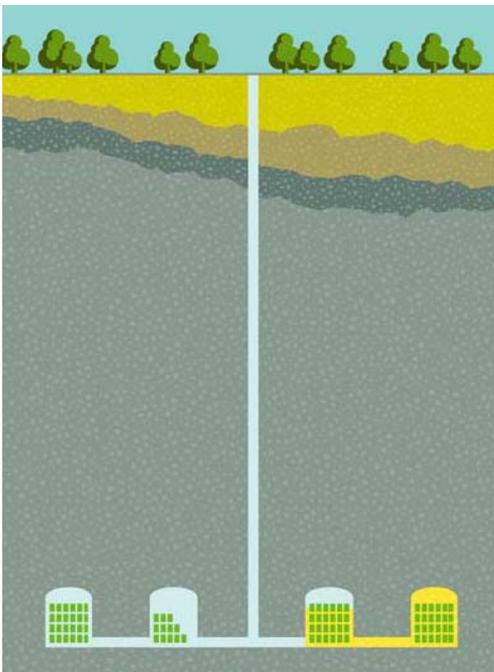
L'immagazzinamento vicino alla superficie, prevede la costruzione di diverse cavità scavate in terra e impermeabilizzate secondo le tecnologie più moderne (cemento e membrane impermeabili). I rifiuti sono posizionati in queste cavità e a riempimento ultimato queste sono riempite in modo da eliminare gli spazi vuoti intorno ai manufatti. Una volta raggiunta la massima capacità, il deposito viene a sua volta ricoperto da una membrana impermeabile o da uno strato di argilla a bassa permeabilità e da uno strato di terreno. Questo tipo di deposito prevede sistemi di drenaggio di eventuali liquidi prodotti, e sfrutta tecnologie simili a quelle impiegate nelle moderne discariche. E' considerato uno smaltimento idoneo per i rifiuti di Ia categoria e per quelli di IIa a breve durata (ossia quelli che contengono limitati quantitativi di radionuclidi con tempi di dimezzamento superiori ai 30 anni).



Nel caso in cui il deposito venga invece realizzato a basse profondità, si scavano diverse caverne al di sotto della superficie a profondità che possono al massimo raggiungere i 100 m. Le cavità possono

essere formate da tunnel, grotte, silos, possono essere impermeabilizzate con cemento e talvolta argilla. L'accesso a tali impianti avviene tramite un tunnel o tramite un pozzo verticale. Una volta riempite di colli, le cavità sono poi talvolta riempite, ma non è sempre necessario. Raggiunta la massima capacità e dopo un periodo di tempo sufficiente, l'accesso è sigillato. Questo tipo di soluzione come la precedente, è considerata idonea per i rifiuti di Ia categoria e per quelli di IIa a breve durata (ossia quelli che contengono limitati quantitativi di radionuclidi con tempi di dimezzamento superiori ai 30 anni).

4.3.2 Immagazzinamento in formazioni geologiche



Il conferimento in depositi in formazioni geologiche, prevede lo scavo di cavità come tunnel o grotte a profondità tipicamente dell'ordine dei 250 - 1000 metri, in formazioni geologiche compatibili. L'accesso a tali depositi è previsto tramite tunnel o pozzi verticali. La filosofia che sta dietro questo tipo di smaltimento è il cercare di circondare i manufatti condizionati con un riempimento idoneo (ad esempio da una malta cementizia o da un materiale "tampono" tipo l'argilla che si rigonfia a contatto con l'acqua) per un adeguato periodo di tempo.

La scelta della tipologia dei contenitori e dei materiali è influenzata dalla categoria del rifiuto da smaltire e dal tipo di formazione geologica in cui si è scelto di operare. Raggiunta la massima capacità è previsto il riempimento e la successiva sigillatura. Questo tipo di soluzione è la maggiormente considerata per il confinamento dei rifiuti a media ed alta attività (per ex: terza categoria vetrificati, il combustibile irraggiato, rifiuti di IIa categoria contenenti radionuclidi a lunga vita).

4.3.4 Vantaggi e svantaggi

Il vantaggio indiscusso dei depositi superficiali è che permettono un agevole controllo dei rifiuti e la possibilità di intervenire velocemente in caso di problemi. Tuttavia se l'esigenza

principale è la protezione della salute umana e dell'ambiente per centinaia di anni a causa della presenza di radionuclidi a lungo tempo di dimezzamento, questo tipo di smaltimento imporrà un'attività di monitoraggio continua passando il problema alle generazioni future. Non essendo però possibile prevedere il futuro della società e le risorse disponibili in futuro, e considerando che questo tipo di deposito fa rimanere accessibili i rifiuti sia all'uomo che agli eventi naturali, forse è meglio considerare questo tipo di smaltimento come provvisorio in attesa di una sistemazione definitiva. Lo smaltimento in impianti che prevedono un monitoraggio continuo, il raffreddamento dei fusti e altre misure per garantire la sicurezza, infatti non può essere considerato una soluzione di gestione a lungo termine.

Lo smaltimento in formazioni geologiche invece è una soluzione che non prevede un controllo continuo, isolando i rifiuti dalle matrici umani ed ambientali e prevenendo o quantomeno rallentando, il rilascio di radionuclidi nell'ambiente durante il loro decadimento¹⁸. La filosofia è provvedere all'isolamento e al confinamento mediante una serie di barriere ingegneristiche e naturali. Il punto debole di questo sistema è che rende i rifiuti inaccessibili a tecnologie più avanzate che potrebbero scoprirsi in futuro. Occorre quindi sviluppare una strategia basata sulla reversibilità che combini la flessibilità del deposito superficiale anche in termini di capacità di rintracciare ogni singolo fusto (anche per centinaia di anni), alla sicurezza passiva fornita dalle barriere geologiche. Questo può ottenersi lasciando alle generazioni future la scelta del quando e del come riempire e sigillare tali depositi, anche sulla base di maggiori informazioni ricevute dalle attività di monitoraggio a lungo termine.

Generalmente i rifiuti destinati allo smaltimento in formazioni profonde, sono immobilizzati in una malta cementizia all'interno di fusti di acciaio inossidabile di formato standardizzato e di spessore consistente. Lo spessore dei fusti deve essere dimensionato in modo da resistere alla corrosione in condizioni ambientali simili a quelle del deposito, per migliaia di anni¹⁹. Se il contenitore resiste alla corrosione, l'unica via di diffusione dei radionuclidi può essere la valvola di sfogo dei gas, ove presente. In questo caso il processo sarebbe controllato dalla diffusione degli inquinanti nella matrice incapsulante e la diffusione all'ambiente potrebbe avvenire solo qualora una fase acquosa continua fosse presente tra il manufatto e il materiale di riempimento del deposito. Diverse simulazioni

¹⁸ IAEA Safety Standard Series WS-R-4, 2006

¹⁹ Nirex Report N/110, 2004

hanno mostrato che in ogni caso il 90% dei radionuclidi decadrebbe comunque all'interno del manufatto nei primi mille anni dopo la chiusura del deposito²⁰. Altri studi più conservativi hanno comunque mostrato che qualora l'ambiente si saturasse di acqua immediatamente dopo la chiusura del deposito, la formazione geologica scelta appositamente per le sue caratteristiche di isolamento, ne ritarderebbe comunque moltissimo il trasporto nella geosfera lasciando il tempo di decadere ai radionuclidi prima di un loro affioramento.

Le fasi della gestione dei rifiuti potrebbero diventare:

- Condizionamento del rifiuto e riempimento del contenitore
- Stoccaggio temporaneo e monitoraggio in un deposito superficiale presso il sito di origine (50 anni)
- Trasporto al sito di smaltimento definitivo
- Posizionamento del rifiuto all'interno del deposito
- Monitoraggio dei manufatti con possibilità di rintracciarli e recuperarli (100 anni)
- Riempimento delle cavità con materiali a base di cemento in grado di alcalinizzare le eventuali acque entrate e di adsorbire eventuali radionuclidi fuoriusciti dai contenitori (dopo riempimento il recupero dei fusti diventa più arduo).
- Chiusura del deposito e sigillatura (a questo punto il recupero è possibile solo usando le tecniche dell'industria mineraria).

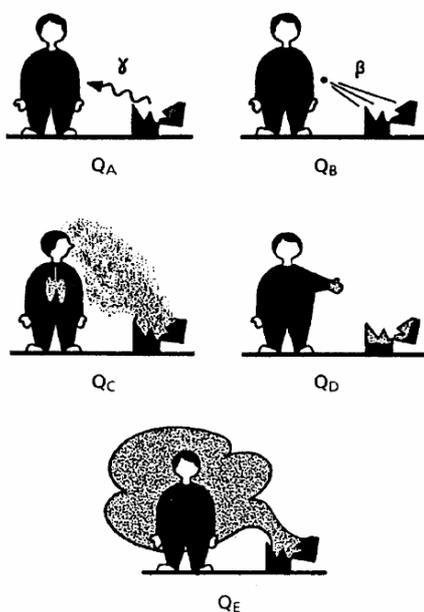
Le caverne ed i tunnel del deposito dovranno garantire la necessaria integrità strutturale per il tempo necessario, e lo stesso vale per i manufatti che dovranno rimanere trasportabili, per le apparecchiature di movimentazione che dovranno essere sostituibili o manutenibili, e per il sistema di monitoraggio e drenaggio delle acque sotterranee che dovrà impedire il contatto diretto tra i rifiuti e le acque.

4.4 Percorsi di migrazione ed esposizione ai radionuclidi

I percorsi di migrazione ed esposizione dipendono dalla fase temporale della gestione dei rifiuti radioattivi che si considera e dalle loro caratteristiche, considerando che il fattore chiave che li distingue è l'attività totale ed il loro tempo di dimezzamento. Lo smaltimento

²⁰ Nirex Report N/080, 2003

in formazioni geologiche è richiesto per i rifiuti ad alta attività e per quelli a media i cui tempi di dimezzamento superino le migliaia di anni mentre lo smaltimento in depositi superficiali è un'opzione adatta ai rifiuti contenenti radionuclidi che decadono a livelli trascurabili nell'arco di decine o centinaia di anni²¹.



Durante le fasi di movimentazione e trasporto si prendono in considerazione scenari incidentali in cui avviene l'esposizione a radiazioni (α , β , γ , neutroni), l'inalazione, il contatto dermico e l'ingestione di radionuclidi. Le assunzioni alla base della stima del rischio prevedono che la persona esposta si trovi alla distanza di 1m e non rimanga in prossimità del manufatto incidentato per più di 30 min. Il limite radiologico è che la persona non possa ricevere un quantitativo complessivo di radiazioni superiore alla dose di 50 mSv²².

Dopo conferimento al deposito temporaneo o definitivo, si prendono in considerazione tre scenari:

- Lisciviazione in falda dei radionuclidi o di colloidali che li contengono e trasporto in superficie (inalazione, ingestione, contatto dermico)
- Volatilizzazione di gas prodotti dai manufatti e trasporto in superficie (inalazione)
- Inalazione diretta di gas da parte di intrusi

Le caratteristiche e le prestazioni dei manufatti determinano il flusso di radionuclidi che può lasciare il deposito in seguito a processi chimico-fisici spesso in presenza di acqua. Generalmente l'acqua infiltrata inizia la corrosione o degradazione del contenitore ed i processi di lisciviazione, dando luogo al rilascio dei radionuclidi. In presenza di acqua si possono anche formare gas come CH_4^{14} , CO_2^{14} , H_2^3 , H_2 in seguito a processi corrosivi o a reazioni biologiche (per questo occorre prestare attenzione all'inventario del materiale organico presente nel deposito). Tuttavia il percorso di migrazione in fase gassosa è

²¹ IAEA TecDoc 1397, 2004

²² IAEA Safety Standards Series TS-G-1.1 (ST-2), 2002

considerato meno importante e pericoloso in termini di dosi previste, rispetto a quello che prevede il trasporto in falda¹⁹.

Nel caso dei depositi ingegneristici prossimi alla superficie, il tempo di dimezzamento della maggior parte dei radionuclidi contenuti nei rifiuti ivi immagazzinati (Cs^{137} , Co^{60} , Sr^{90} , H^3 , Fe^{55}) è inferiore ai 30 anni dunque, considerando che la forma del rifiuto e il contenitore sono progettati in modo da limitare al massimo la loro diffusione, si può escludere che il percorso di esposizione attraverso la falda possa in questo caso diventare un problema, mentre nel caso del trizio il percorso diffusivo in fase gassosa potrebbe esserlo. Il rischio maggiore deriva dalle elevate dosi a cui potrebbe essere esposta una persona inavvertitamente entrata²³.

Nel caso dei depositi in formazioni geologiche, per quanto concerne la stima del rischio connesso con la lisciviazione ed il trasporto in falda, è necessario disporre di dati sito-specifici riguardanti sia la formazione geologica che i dati progettuali del deposito. Ad esempio è necessario disporre di un valore di flusso della falda attraverso il sistema, del tempo che impiegherà l'acqua entrata a contatto con i rifiuti a rientrare nella biosfera e del volume di miscelazione della stessa con corsi di acqua prossimi o superficiali. Infatti il percorso di esposizione attraverso la falda è attivo soprattutto per i radionuclidi a maggior tempo di dimezzamento e ad alta solubilità (I^{129} , Tc^{99} , C^{14} , Cl^{36} e per particolari condizioni chimiche gli isotopi dell'uranio e la loro progenie). Nei primi tempi dopo la chiusura di un deposito di profondità, il rischio è dominato dalla presenza di Cl^{36} e I^{129} . Questi due radionuclidi sono infatti molto solubili e dunque mobili in questo scenario, non essendo trattenuti da processi di adsorbimento a superfici solide²⁴. Dopo tempi maggiori invece il rischio è dominato dalla presenza dei composti figli di U^{238} cioè Ra^{226} e Th^{230} . U, Th e Ra hanno solubilità basse e dovrebbero adsorbirsi o aderire fortemente alle rocce costituenti la formazione geologica e al materiale di riempimento. Tuttavia il loro comportamento dipende fortemente dai valori di solubilità che si assegnano. U ha una bassa solubilità a pH basici, e questi sono i valori che dovrebbero trovarsi all'interno di un deposito riempito di malta cementizia. La presenza di alcuni composti organici (prevalentemente di cellulosa e dei suoi prodotti di degradazione), contenuti in alcuni ILW potrebbe però portare a fenomeni di complessazione con un conseguente incremento della sua solubilità e del

²³ IAEA TecDoc 1397, 2004

²⁴ Nirex Report N/122, 2005

rischio radiologico. Una corretta gestione e separazione dei manufatti, può abbassare questo rischio.

Per quel che concerne il trasporto in fase gassosa, si deve tener conto che il tipo di rifiuto destinato a questo deposito spesso forma gas durante la sua degradazione e dunque potrebbe dar luogo a fenomeni di sovra-pressione. I contenitori in questo caso sono provvisti di valvole con filtri che impediscono la diffusione del particolato. Studi sul periodo di post-chiusura non hanno evidenziato rischi particolari da sovra-pressione. L'unico rischio di tipo radiologico deriva dal rilascio di C^{14} sotto forma di metano (dalla grafite, dalla corrosione anaerobica di rifiuti metallici incapsulati e da eventuali degradazioni anaerobiche o radiolitiche di composti organici). I meccanismi di trasporto di questo gas prevedono sia la solubilizzazione in falda (e successivo trasporto verso il recettore) che il trasporto diretto per diffusione. I tempi del trasporto sono influenzati dalla geologia del sito e alcune formazioni possono ritardarlo significativamente. Gli altri gas che oltre al metano si possono formare, non sono considerati negli studi a lungo termine in quanto non sono significativi nel periodo dopo la chiusura del sito: infatti la loro presenza deve essere gestita, nelle prime fasi di attività del deposito, dall'impianto di ventilazione. Questa via di esposizione, se non ben gestita, può condurre a livelli di rischio non accettabili. La corrosione dei rifiuti contenenti U, delle leghe Zircaloy e dei residui Magnox, può iniziare prima del loro collocamento in deposito e dopo la sua chiusura essa dipenderà dalla disponibilità di acqua all'interno del deposito. I rifiuti contenenti materiale organico possono essere limitati o trattati in modo tale da ridurre la loro capacità di generare metano. Il rischio causato dalla presenza di grafite è minore ma non trascurabile. In definitiva il maggior contributo deriva dalla corrosione dei metalli irradiati sebbene la stima dei quantitativi di C^{14} presenti e dei meccanismi con cui possa essere rilasciato sia incerta.

Infine il rischio dovuto all'intrusione dell'uomo in futuro può essere limitato scegliendo opportunamente il sito in formazioni che non siano di interesse per lo sfruttamento di minerali o di altre risorse. Vi sono in questo caso due tipologie di recettori: il lavoratore che può venire a contatto con sondaggi a carotaggio e gli abitanti esposti alle carote radioattive abbandonate. In entrambi i casi il rischio calcolato è minimo.

Un'ultima considerazione va effettuata sull'incertezza associata ai dati, ai modelli e al comportamento umano. L'approccio può essere quello di assumere i valori più conservativi o di usare un approccio di tipo probabilistico, facendo comunque attenzione ai dati sensibili.

4.5 Sicurezza a lungo termine

La sicurezza di una gestione volta al conferimento finale in deposito in formazione geologica parte dal trasporto dal deposito temporaneo, fase che presenta il maggior rischio in termini di scenario incidentale e incide maggiormente sull'opinione pubblica. Successivamente deve essere garantita la sicurezza di tutte le operazioni da svolgere nel deposito (movimentazioni ecc...) attraverso analisi di tipo HAZOP, il controllo sulla criticità...²⁵

La predisposizione di diverse barriere può dare i seguenti benefici sia in termini di contenimento fisico che chimico dei radionuclidi²⁶:

- I rifiuti immobilizzati o incapsulati in matrice cementizia all'interno di contenitori di acciaio inossidabile ossia i manufatti, contribuiranno al confinamento dei radionuclidi durante la fase operativa e al rallentamento della loro migrazione dopo la chiusura del deposito.
- Dopo riempimento e sigillatura delle cavità, l'ossigeno sarà consumato (principalmente dai fenomeni di corrosione) instaurando un ambiente anaerobico e riducente. Tale ambiente limiterà l'ulteriore corrosione dei contenitori mantenendo alcuni radionuclidi in stati di ossidazione più bassi e meno solubili.
- L'intrusione di acque sotterranee a contatto con il riempimento cementizio, svilupperà un ambiente alcalino che contribuirà ulteriormente alla diminuzione della velocità di corrosione e favorirà la precipitazione in forma di idrossidi delle specie metalliche e di radionuclidi in soluzione
- Il materiale di riempimento offrirà una elevata superficie di adsorbimento ai radionuclidi disciolti, riducendo la loro capacità di migrazione. Inoltre garantirà la stabilità statica.

²⁵ IAEA Safety Standards Series WS-R-4, 2006

²⁶ Nirex Report N/122, 2005

4.6 Siti contaminati

Per quanto concerne i siti contaminati da radionuclidi, nei casi di attenuazione naturale monitorata, si considerano processi fisici come advezione, diffusione e dispersione che possono portare ad uno spostamento nonché diluizione della contaminazione (si pensi all'erosione, al dilavamento e al trasporto atmosferico sia di particolati che di vapori) e processi chimici come la complessazione, sia ad opera di sostanze organiche che inorganiche presenti, la precipitazione e la dissoluzione, l'adsorbimento, lo scambio ionico, la formazione di colloidali che possono portare a cambiamenti di solubilità di alcune specie e ad un possibile trasporto in falda, nonché i processi di biodegradazione che possono alterare la capacità del suolo di trattenere i radionuclidi²⁷.

Per quanto riguarda i siti da bonificare, le strategie di intervento si basano sull'allontanamento di rifiuti radioattivi presenti o sull'immobilizzazione o sull'isolamento del materiale radioattivo per proteggere la salute umana e l'ambiente. Il materiale radioattivo può essere estratto dal suolo e dalle acque e condizionato per lo smaltimento, oppure il suolo radioattivo può essere trattato in modo da prevenire la migrazione dei radionuclidi ed i rischi associati e, in ogni caso, schermato per abbassare l'entità dell'esposizione²⁸.

5. La problematica del condizionamento

Il condizionamento del rifiuto radioattivo è dunque parte del ben più vasto tema della gestione dei rifiuti radioattivi che a partire dalla raccolta degli stessi, segue tutte le attività che sono eseguite fino allo smaltimento finale. Nella Guida Tecnica 26, il condizionamento è definito come *processo effettuato con l'impiego di un agente solidificante all'interno di un contenitore allo scopo di produrre un manufatto (rifiuti radioattivi condizionati + contenitore) nel quale i radionuclidi sono inglobati in una matrice solida al fine di limitarne la mobilità potenziale*²⁹. Il condizionamento ha dunque lo scopo di garantire la durevolezza del manufatto per i tempi necessari al decadimento della radioattività al di sotto dei limiti impedendo la diffusione dei radionuclidi. I tempi necessari dipendono dalla categoria in cui è stato classificato il rifiuto e dalla presenza di

²⁷ IAEA Technical Reports Series 445, 2006

²⁸ EPA 402-R-96-017, 1996

²⁹ ANPA Guida Tecnica 26

radionuclidi a tempo di dimezzamento lungo. Il processo di condizionamento dovrebbe anche tener conto della destinazione finale del rifiuto, ossia del sito di smaltimento. Attualmente in Italia i rifiuti sono stoccati temporaneamente presso i siti di provenienza in attesa che si realizzi un impianto superficiale con barriere ingegneristiche per i rifiuti di IIa categoria, un deposito temporaneo e uno definitivo per i rifiuti ad alta attività di IIIa categoria.

Il cemento e il calcestruzzo, impiegati come matrici di immobilizzazione nel condizionamento dei rifiuti di IIa categoria e in alcuni casi anche di IIIa, si sono evoluti inizialmente con un altro fine: quello di garantire durevolezza e solidità alle opere civili. In questo senso essi sono impiegati in miscela con le componenti lapidee (aggregati).

Tuttavia le evidenze di durevolezza dei leganti idraulici usati in epoca romana e del cemento (resistenza anche ad ambienti molto aggressivi), hanno portato alla scelta di tale matrice. Il problema dell'immobilizzazione dei rifiuti, richiede accorgimenti particolari atti a garantire il confinamento degli stessi per il maggior tempo possibile e a limitare al massimo il possibile rilascio di radionuclidi nella biosfera anche in caso di scenari incidentali. Per questo è previsto che oltre alle classiche prove in uso anche per le opere civili quali resistenza a compressione, a cicli termici e all'immersione, il manufatto resista a prove più specifiche quali la resistenza alle radiazioni, al fuoco, alla lisciviazione, e alla biodegradazione.

6. Pre-trattamento e tecnologie di immobilizzazione

I pre-trattamenti che di solito si eseguono sui rifiuti radioattivi hanno come scopo la riduzione del volume e la preparazione del rifiuto per la successiva fase di condizionamento. Questi processi possono essere di tipo fisico (evaporazione, filtrazione, centrifugazione per la riduzione del volume), di tipo chimico (precipitazione, scambio ionico, estrazione con solventi, per separare alcuni componenti che possono disturbare le fasi successive), di tipo termico come l'incenerimento o meccanico come la supercompattazione o la frantumazione.

I processi di condizionamento hanno come obiettivo quello di immobilizzare all'interno di un idoneo contenitore, il rifiuto radioattivo inglobandolo in una matrice solida stabile che soddisfi i requisiti di resistenza chimica e meccanica. I processi più comuni includono: il

posizionamento del rifiuto in un contenitore con o senza compattazione, il posizionamento di un rifiuto solido o liquido in un contenitore e il successivo riempimento e miscelazione con la matrice di immobilizzazione, la preventiva miscelazione del rifiuto liquido con la matrice ed il successivo riempimento del contenitore, la supercompattazione di contenitori preventivamente riempiti con rifiuti solidi (ad esempio le polveri) il loro successivo posizionamento in un altro contenitore e inglobamento in una matrice solida.

Le caratteristiche che deve possedere una matrice immobilizzante sono: la compatibilità fisica e chimica con il rifiuto da immobilizzare, l'insolubilità in acqua, l'impermeabilità e la resistenza alla lisciviazione, la resistenza meccanica, agli agenti esterni, agli sbalzi termici, alle radiazioni, e la stabilità nel tempo.

Nel condizionamento dei rifiuti di IIa categoria e in alcuni casi anche di IIIa, si impiegano usualmente come matrici di immobilizzazione cemento e calcestruzzo, anche in considerazione delle evidenze di durevolezza di queste matrici. La cementazione è la tecnica più utilizzata per l'inertizzazione dei rifiuti a bassa e media attività. Le formulazioni a base di cemento sono facili da produrre, stabili e durevoli e possono agevolmente tollerare ampi intervalli di variazione nelle condizioni radiologiche, termiche e chimiche. La qualità del rifiuto condizionato con questa tecnica dipende fortemente dal tipo e dalla qualità degli ingredienti e degli additivi impiegati oltre che dalla composizione del rifiuto stesso. In particolare la presenza di materiale organico può alterare i tempi di presa del cemento ed il processo di maturazione.

Per i rifiuti ad alta attività (IIIa categoria), si ricorre per lo più a processi di vetrificazione che garantiscono lisciviabilità bassissime e buona stabilità termica e alle radiazioni. La vetrificazione è un processo molto flessibile nel senso che permette di immobilizzare vaste categorie di rifiuti con caratteristiche anche molto diverse³⁰.

I criteri che deve soddisfare il rifiuto condizionato ed il suo contenitore derivano sia da requisiti di tipo funzionale, ossia dalla necessità di movimentare ed impilare i manufatti, che da requisiti atti a garantire la sicurezza dei lavoratori e dell'ambiente in caso di scenari incidentali o di variazione delle condizioni ambientali.

³⁰ EPA/625/R-92/002, 1992

6.1 Immobilizzazione o incapsulamento in matrici cementizie³¹

Le matrici cementizie sono la prima scelta nel caso dei condizionamento, grazie al loro costo contenuto, semplicità di utilizzo, compatibilità con le diverse tipologie di smaltimento, e capacità di rispondere ai requisiti sempre più stringenti in termini di durevolezza e resistenza. Nella categoria dei materiali cementizi sono inclusi anche altri leganti idraulici come i fumi di silice, le loppe d'altoforno, le ceneri volanti e le pozzolane e per migliorare le caratteristiche dei manufatti ed aiutare i processi di immobilizzazione, le formulazioni generalmente contengono diversi additivi.

Si definiscono: pasta l'impasto del legante con la sola acqua, malta la miscela di legante, sabbia e acqua, calcestruzzo la miscela di legante, acqua, sabbia e ghiaia (fino al pietrisco)³².

6.1.1 Il cemento^{31,32}

Il cemento è una polvere che miscelata con acqua è in grado di produrre una pasta facilmente modellabile che nel giro di qualche ora si rapprende perdendo la sua iniziale plasticità (presa) e successivamente, nel giro di qualche giorno, assume la rigidità tipica di una pietra naturale ed è capace di resistere ad apprezzabili sollecitazioni meccaniche³³.

Il fenomeno della stagionatura si divide dunque in due fasi: la presa e l'indurimento che porta l'impasto già rappreso ad assumere, a seconda del legante e delle condizioni di stagionatura, la resistenza meccanica finale. Per la determinazione della resistenza meccanica effettiva, le procedure sono standardizzate ed alcuni parametri devono essere mantenuti rigorosamente costanti. La qualità della matrice cementizia dipende soprattutto dalle proporzioni di acqua (a) e cemento (c) impiegate per l'impasto (che devono essere quanto più prossime alle quantità stechiometriche): un basso valore del rapporto a/c generalmente porta a migliori prestazioni fisico-meccaniche (e a costi più elevati) ma porta a minore lavorabilità dell'impasto. Il rapporto a/c utilizzato per le prove per la classificazione dei cementi è fissato in 0.5 e sono fissati anche la durata della miscelazione, le modalità di riempimento delle casseforme di laboratorio, le condizioni termiche (20°C) e igrometriche di maturazione (umidità relativa >95%) e la metodologia di sollecitazione meccanica per la rottura dei provini.

³¹ EPA 402-R-96-014,1996

³² G. Rinaldi. Materiali per l'ingegneria parte III

³³ M. Collepari. Il nuovo calcestruzzo II edizione.

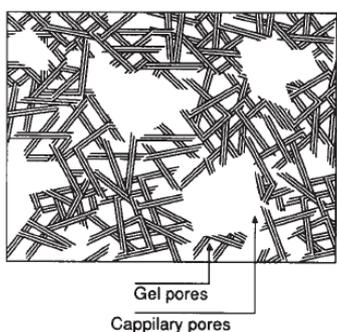
Il legante idraulico più usato è il cemento Portland prodotto cuocendo un'apposita miscela di materiali calcarei anche marnosi (CaCO_3) e di materiali argillosi (silico-alluminati e silicati idrati di Al, Mg e Fe) a $1300\div 1500^\circ\text{C}$ in forni rotativi. Il prodotto della cottura appare sotto forma di ciottoli ed è detto clinker e i suoi costituenti fondamentali³⁴ sono:

- C_3S : *Silicato tricalcico* ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) costituente principale che reagisce rapidamente con l'acqua e conferisce agli impasti induriti le loro resistenze meccaniche. Idratandosi forma, con reazione esotermica, silicato idrato di calcio (detto comunemente gelo CSH o tobermoritico) e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- C_2S : *Silicato bicalcico* ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) si forma come intermedio della formazione del C_3S . Si idrata lentamente e dà resistenze meccaniche paragonabili con quelle del C_3S . Il suo contributo si avverte alle lunghe stagionature. Idratandosi forma anch'esso gelo CSH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con minor sviluppo di calore.
- C_3A : *Alluminato tricalcico* ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) si idrata molto velocemente ma non contribuisce molto alla resistenza meccanica. Se presente in notevoli quantità conferisce agli impasti una bassa resistenza all'attacco dei solfati. La sua presenza deriva dalla necessità di contenere la temperatura di cottura del clinker.
- C_4AF : *Alluminoferrito tetracalcico* ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) si idrata molto velocemente e non contribuisce molto alla resistenza meccanica (proprietà analoghe al C_3A).
- *Costituenti minori* (MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O , Na_2O) possono influenzare i rapporti tra i costituenti principali.

Il clinker viene poi co-macinato con altri ingredienti tra cui il gesso biidrato ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) che ha la funzione di regolare la velocità della presa. L'idratazione della calce libera non combinata in forma sinterizzata, se presente nel clinker, è una reazione lenta ed espansiva che se accade ad indurimento del cemento già avvenuto, può portare a disgregazioni della struttura. Oltre ai componenti principali si possono aggiungere degli additivi in grado di modificare alcune proprietà della pasta fresca. Gli additivi acceleranti o ritardanti agiscono sui tempi di presa, gli aeranti sono tensioattivi che permettono di disperdere nella matrice un numero elevato di piccolissime bolle d'aria aumentandone la resistenza al gelo, i fluidificanti sono riduttori di acqua che permettono di avere impasti ben lavorabili con bassi a/c ed una più agevole eliminazione delle bolle d'aria. I fluidificanti sono sostanze

organiche le cui molecole recano gruppi polari (ex: $-\text{SO}_3\text{H}$) in grado di fissarsi sulla superficie dei granuli provocando una loro mutua repulsione e facilitando lo scorrimento. I plastificanti sono prodotti come le ceneri volanti, le pozzolane macinate ecc... che migliorano l'omogeneità e la stabilità delle malte (di solito si usano insieme ai fluidificanti perché il loro utilizzo comporta un necessario aumento del volume di acque necessario).

La presa del cemento inizia quando il processo di idratazione del granulo di clinker momentaneamente si arresta. Questo avviene quando sullo stesso si forma per la reazione del C_3A con il $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, una pellicola semipermeabile di ettringite ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_3\text{O}_2$) che ostacola l'ulteriore idratazione legando i granuli tra loro (periodo plastico in cui l'impasto è lavorabile). Quando a causa di fenomeni osmotici, la pellicola si rompe, a



livello microscopico si creano dei getti tubulari di silicati idrati che si intrecciano tra loro ancorandosi meccanicamente e chimicamente e conferendo rigidità all'impasto (indurimento).

La struttura risultante (gelo CSH) è un gelo colloidale in fibre rigide ed irregolari che lega saldamente tra loro i grani residui non ancora idratati, gli eventuali inerti

aggiunti e gli altri prodotti di idratazione cristallini costituiti da idrato di calcio. Questa struttura non solo è micro-porosa e nel suo interno viene adsorbita dell'acqua, ma presenta anche una porosità capillare che occorre limitare per ridurre la capacità aggressiva dell'ambiente esterno ed accrescere la resistenza meccanica. Per questo è importante adottare un corretto rapporto a/c e operare una corretta stagionatura (una maturazione lenta fino a 7 giorni mantenendo l'umidità al 95% sigillando la forma e facendo attenzione alla temperatura porta alla massima resistenza³⁵) in modo da consentire la completa idratazione dell'impasto minimizzando la porosità (sperimentalmente $a/c=0.38$ e stagionatura con $\text{UR}>60\%$ portano alla minima porosità capillare).

Oltre al clinker di cemento Portland, i vari tipi di cemento si distinguono in base alla presenza di altri ingredienti come le la pozzolana, la loppa di altoforno, la cenere volante, il fumo di silice.

La pozzolana (materiale siliceo o silico-alluminoso amorfo) finemente suddivisa reagisce in presenza di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (20÷30%) formando un legante idraulico di prestazioni superiori.

³⁵ IAEA Training Course Series 17, 2002

Su questo principio i Romani svilupparono una tecnologia innovativa per la costruzione di malte e calcestruzzi a base di calce e pozzolana, destinati alla realizzazione di opere edili e soprattutto idrauliche o marittime. Siccome l'idratazione del cemento Portland porta alla formazione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$, questa può in un secondo tempo, reagire con la pozzolana (correttamente dosata) formando un impasto che presenta un minor sviluppo di calore, una migliore resistenza all'attacco chimico e alla penetrazione dei cloruri e presentando dopo tempi più lunghi, una struttura idratata simile al gelo CSH. Il sistema che ne risulta è più fibroso e quindi risulta essere meno poroso rispetto ad una pasta di cemento Portland a parità di a/c. L'attività pozzolanica è quella che permette a materiali che di per sé non sono leganti idraulici, se finemente suddivisi ed in presenza di idrossido di calcio, di formare impasti dalle proprietà cementanti.

Altri prodotti ad attività pozzolanica che si presentano sotto forma di particelle sferiche, sono le ceneri volanti (di tipo calcico o siliceo) prodotte come residuo dalle centrali termoelettriche ed i fumi di silice. Nel caso dei fumi di silice le cui particelle hanno diametri al di sotto di $0.1\mu\text{m}$, l'attività pozzolanica è fortemente incrementata e si ha un ulteriore effetto di riempimento dovuto al loro posizionamento negli interstizi tra i granuli del cemento con conseguenti elevate resistenze meccaniche e impermeabilizzazione dovuta alla diminuzione della porosità³⁶. Il loro utilizzo tuttavia aumenta la richiesta di acqua e onde non aumentare il rapporto a/c, richiede l'utilizzo di additivi fluidificanti.

La loppa d'altoforno è una scoria della lavorazione dell'acciaio amorfa costituita da calce, silice e allumina. Le loppe acquistano proprietà cementanti se macinate finemente e impastate con acqua. In presenza di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aumenta la velocità della presa, dunque spesso si miscelano con calce o cemento Portland. L'idratazione dei cementi di altoforno (che contengono la loppa in percentuali diverse) avviene in due stadi: l'idratazione del cemento Portland e formazione di calce di idrolisi, la successiva idratazione della loppa e la reazione con la calce che porta alla formazione di gelo CSH e trisolfato di alluminio in una struttura molto compatta e con una porosità più fine che conferisce al cemento d'altoforno una maggiore impermeabilità e durevolezza. Alle lunghe stagionature la resistenza meccanica che sviluppa questo tipo di legante è molto elevata e si sviluppa poco calore di idratazione, tuttavia rimane bassa quella a tempi brevi. Questo tipo di cemento non ama le forti escursioni di umidità.

³⁶ I. Soroka: Concrete in Hot Environments

Il cemento soprasolfato è costituito da loppa (80% circa contenente dal 13 al 20% di allumina), gesso anidro (15%circa) e clinker di Portland (5% circa) ed è un tipo di legante utilizzato prevalentemente in Belgio, Francia, Germania e Inghilterra. La pasta indurita è altamente impermeabile per la presenza di idrossido di alluminio gelatinoso ed è per questo altamente resistente alle acque solfatiche e marine e agli ambienti aggressivi in genere.

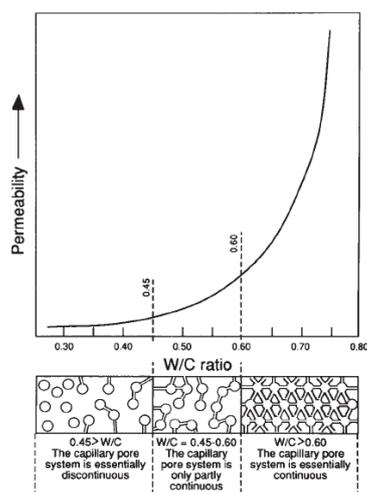
6.1.2 Deterioramento delle matrici cementizie

Il deterioramento del cemento dipende soprattutto dalla possibilità che composti aggressivi disciolti in acqua possano infiltrarsi nella matrice. In questo caso possono aggredire direttamente la matrice o possono provocare la corrosione di elementi metallici inglobati nella stessa. Nel caso dell'acciaio la corrosione è un fenomeno che avviene con aumento di volume e nelle strutture in cemento armato è una ben nota causa di deterioramento a causa di inadeguati spessori del copriferro (che facilitano l'abbassamento del pH e l'infiltrazione dell'umidità) e della presenza di impurezze nell'impasto.

Una evaporazione superficiale eccessiva (per una maturazione in ambienti non sufficientemente umidi) può portare a fessurazioni a causa dell'espansione successiva degli strati sottostanti a indurimento della superficie già avvenuto. La presenza di fessure può aprire la via all'ingresso di composti corrosivi. La permeabilità delle matrici cementizie dipende maggiormente dalla dimensione dei pori (e cresce al crescere di questa) che dal parametro porosità e la temperatura a cui avviene la maturazione influenza la dimensione dei pori (maggiore dimensione media per temperature più elevate sebbene globalmente la porosità diminuisca).

La lavorabilità è la caratteristica che indica la capacità del cemento fresco di muoversi e di compattarsi, facilitando la fuoriuscita delle bolle d'aria che rimanendo imprigionate produrrebbero dei vuoti penalizzando la resistenza meccanica. Un cemento più fluido è più affidabile. Il bleeding è il fenomeno per cui sulla superficie dell'impasto si raccoglie dell'acqua. Tipicamente si osserva usando cementi molto fluidi, elevati rapporti a/c a causa della sedimentazione delle particelle di cemento (paste) o sabbia (malte) prima che intervenga la presa. Questo fenomeno provoca un impoverimento di acqua delle zone sottostanti con insufficiente idratazione del cemento e un arricchimento di acqua delle zone sovrastanti con uno sviluppo di maggiore porosità in superficie. L'aumento della finezza

del cemento ha un benefico effetto in questi casi. La presenza di fumo di silice e silice colloidale ha un effetto benefico e così l'utilizzo di additivi superfluidificanti.



La porosità capillare dell'impasto cementizio consiste nello spazio vuoto tra le fibre del gelo CSH ed è quella che rende la matrice permeabile ai liquidi e ai gas in quanto è una porosità connessa. *Maggiore porosità significa maggiore permeabilità e quindi maggiore penetrabilità del sistema cementizio da parte degli agenti aggressivi*³⁷, sebbene questa non sia l'unica via di accesso, in quanto lo stesso gelo CSH è un sistema poroso sebbene i suoi pori siano sostanzialmente più piccoli di quelli capillari. Un'altra via di accesso sono i vuoti, di dimensione ben superiore alla

porosità capillare che si formano nella matrice per insufficiente stipamento. Adottando bassi rapporti a/c e un'adeguata maturazione con una buona idratazione dei granuli, la porosità capillare si abbassa perché l'intreccio delle fibre diventa più denso per la minore distanza tra i granuli del cemento considerando inoltre che il volume dei prodotti di idratazione è superiore a quello dei costituenti non idratati; la permeabilità ne risulta diminuita anche per l'interruzione della continuità tra i pori. I cementi pozzolanici e d'altoforno e quelli addizionati con fumo di silice presentano una minore permeabilità dovuta ad un sistema di pori più piccolo.

Gli impasti del cemento possono essere attaccati dalla CO₂ (carbonatazione) sia in fase gassosa che disciolta in fase acquosa. Il risultato è la reazione del Ca(OH)₂ con la CO₂ e la formazione di CaCO₃ con diminuzione del volume dei cristalli di calce e aumento della porosità dei manufatti e diminuzione della resistenza. Inoltre l'azione della CO₂ neutralizza l'alcalinità diminuendo il valore del pH e favorendo fenomeni di corrosione di elementi metallici presenti.

Ancora più pericoloso è l'attacco solfatico proveniente dall'ambiente esterno (acqua/suolo). Infatti i solfati di calcio reagiscono con gli alluminati idrati formando ettringite secondaria con una reazione espansiva che disgrega progressivamente la matrice. Le reazioni liquido-solido avvengono sulla superficie delle fasi allumino-idrate e portano

³⁷ M. Collepari. Il nuovo calcestruzzo II edizione.

ad un incremento di pressione che causa in alcuni casi fessurazioni e rotture. Cementi con bassissimi contenuti di C_3A sono più resistenti e bassi contenuti di $Ca(OH)_2$ limitano la reazione con il solfato di sodio che porta alla formazione di solfato di calcio. I cementi pozzolanici e d'altoforno sono più resistenti a questo tipo di attacco; i pozzolanici perché limitano la formazione di $Ca(OH)_2$ e quelli d'altoforno per la loro permeabilità ridotta.

La resistenza all'azione dei cicli di gelo e disgelo (l'acqua presente nei pori in modo non uniforme solidificando aumenta di volume) è assicurata solo da un basso o bassissimo valore di porosità capillare.

La presenza in acque chimicamente aggressive con concentrazioni superiori di SO_4^{2-} (>200ppm), acidi ($pH \leq 6.5$), CO_2 (≥ 15 ppm), NH_4^+ (15ppm), Mg^{2+} (≥ 300 ppm) porta due tipi di attacchi aggressivi: la decalcificazione del gelo CSH e l'espansione differenziale e fessurazione. *La decalcificazione consiste nella rimozione del Ca dal gelo CSH cui si deve l'effetto legante dei cementi Portland. A causa della perdita del Ca il gelo CSH si trasforma in prodotti progressivamente meno leganti. Il processo della decalcificazione si esplica attraverso il trasferimento del Ca che si trova nel CSH ad un prodotto CaX privo di potere legante dove X è uno dei composti aggressivi. Il prodotto della decalcificazione coinvolge anche la trasformazione del $Ca(OH)_2$ nel prodotto CaX ³⁸, ma con danni minori rispetto all'attacco del CSH. L'effetto decalcificante comporta un aumento di porosità e la perdita di resistenza meccanica. Nel caso dell'ammonio si forma ammoniaca volatile e un sale di calcio idrosolubile asportato dall'acqua, mentre nel caso dello ione Mg^{2+} precipita l'idrossido insolubile oppure sostituisce il Ca nel gelo formando MSH. Anche la presenza di acidi e l'anidride carbonica sono in grado di attaccare prima la calce e poi il gelo CSH, mentre lo ione solfato oltre la decalcificazione può anche provocare l'espansione fessurativa già discussa.*

6.1.3 Requisiti chimici e fisici del cemento

Questi requisiti previsti dalla norma CEN EN 197/1 riguardano la rispondenza che i cementi di buona qualità devono avere a parametri quali³⁹:

- *La perdita al fuoco (perdita % in peso per riscaldamento a 950°C) per evidenziare adulterazioni da aggiunta di calcare.*

³⁸ M. Collepari. Il nuovo calcestruzzo II ed.

³⁹ G. Rinaldi. Materiali per l'ingegneria parte III

- *Residuo insolubile (% che rimane indiciolta dopo un attacco chimico effettuato con HCl prima e Na₂CO₃ dopo) per evidenziare adulterazioni da aggiunta di argille*
- *Contenuto di SO₃ per stabilire se il cemento è stato addizionato con il giusto quantitativo di gesso per regolare la presa ed essere garantiti dall'insorgenza di fenomeni di espansione ritardata.*
- *Contenuto di MgO pericoloso perché porta ad idratazioni successive di tipo espansivo.*
- *Zolfo da solfuri (per i cementi di altoforno in quanto i solfuri potrebbero ossidarsi a solfati e dare espansioni ritardate)*
- *Saggio di pozzolanicità (per i cementi pozzolanici serve per accertare se il cemento è pozzolanico e la pozzolana è sufficiente a bloccare tutta la calce di idrolisi che si produce)*
- *Finezza di macinazione*
- *Tempo di presa, di inizio presa e di fine presa*
- *Indeformabilità: la presenza di CaO e di MgO liberi provoca fenomeni di espansione ritardata; per stabilire se la percentuale dei due ossidi risulti o meno pericolosa occorre eseguire delle prove di idratazione accelerata*

6.1.4 Requisiti dell'acqua di impasto

Le caratteristiche dell'acqua di impasto sono importanti in relazione alle loro possibili interferenze con i meccanismi di presa e di indurimento della pasta. Un contenuto di solidi totali disciolti superiore a 2000 ppm rende l'acqua non idonea e per quanto riguarda la presenza di altri composti, i limiti oltre i quali le resistenze meccaniche sono influenzate e per cui è essenziale una verifica con provini di confronto sono:

- Carbonati e bicarbonati alcalini (< 1000 ppm in quanto hanno un effetto sui tempi di presa e possono ridurre la resistenza)
- Cloruro di sodio (< 20000 ppm) e solfato di sodio (< 10000 ppm)
- Bicarbonati alcalino-terrosi (< 400 ppm)
- Sali di Fe (< 40000 ppm)
- Sali di Mn, Zn, Sn, Cu, Pb (< 500 ppm)
- Solfuro di sodio (< 100 ppm)
- Acque acide per H₂SO₄ e HCl (< 10000 ppm) problemi di manipolazione

- Acque alcaline NaOH (< 5000 ppm) e KOH (< 12000 ppm)
- Zucchero (< 500 ppm)

Le specie chimiche potenzialmente più nocive secondo la norma UNI-EN 1008 devono essere limitate nell'acqua di impasto a 500/1000 ppm per i cloruri, a 500 ppm per i solfati e nitrati, a 100 ppm per zuccheri e fosfati e considera un pH minimo accettabile.

6.1.5 Interferenze matrice-rifiuto

I componenti solubili dei rifiuti solidi (o gli stessi rifiuti liquidi) interagiscono chimicamente con il cemento idratato formando prodotti di scarsa solubilità ai valori di elevato pH ed E_h presenti.

La composizione del rifiuto può influenzare le proprietà del cemento ed i tempi di presa e di maturazione dei getti. Per questo è necessario sviluppare una serie di prove di pre-qualifica per arrivare alle proprietà desiderate (da verificare comunque su scala maggiore anche per assicurare il corretto miscelamento delle correnti) e alla formulazione migliore.

I rifiuti condizionati in matrice cementizia presentano una porosità accessibile e sono dunque più sensibili alla lisciviazione rispetto ad altre matrici come i polimeri o il vetro (la lisciviabilità dipenderà fortemente dalla superficie esposta). Dunque un parametro chiave da controllare è la lisciviabilità anche al variare delle condizioni di pH ed E_h .

Le correnti liquide acide possono reagire con il cemento idratato e devono essere neutralizzate. Il manufatto realizzato potrebbe essere comunque meno resistente agli acidi corrosivi in grado di distruggere la matrice e di solubilizzare i radionuclidi immobilizzati.

Le correnti basiche generalmente non danno problemi in quanto il cemento è compatibile con esse. Il Ca(OH)_2 che si forma nell'idratazione del cemento Portland, porta il pH dell'impasto a valori prossimi a $\text{pH}=12.5$ e la presenza di alcali lo può ulteriormente incrementare, mentre quella di prodotti ad attività pozzolanica in grado di reagire con le basi forti formando silicati, lo può abbassare incrementando la resistenza meccanica.

A pH basici, ossia nell'ambiente che si sviluppa nell'impasto, i metalli generalmente hanno una solubilità minore. Tuttavia per alcuni di essi, la curva di solubilità presenta un minimo tra $\text{pH}=9$ e $\text{pH}=11$, cioè si ha un incremento di solubilità a valori maggiori di pH.

Per questo un pH di impasto di 12.5 o 13.5 non rappresenta sempre il miglior compromesso in termini di immobilizzazione, e questo comportamento è stato osservato per diversi metalli⁴⁰. La presenza di materiali ad attività pozzolanica permettendo di contenere l'aumento del pH e di abbassare la solubilità delle specie fa ottenere una migliore stabilizzazione. Per abbassare ulteriormente la solubilità di alcuni metalli, si può agire fornendo il contro-ione del composto a minore solubilità (ex: il cloro nel caso dell'argento). Il Cr fa eccezione essendo necessaria una sua riduzione a Cr(III). La presenza di ingredienti come le loppe d'altoforno, permette di creare un ambiente riducente in grado di trasformare alcune specie in altre meno solubili.

La presenza di sostanze organiche è generalmente poco compatibile con il cemento in quanto spesso queste possono interagire durante il processo di idratazione rallentandolo o accelerandolo e talvolta impedendo la presa. La presenza di oli può portare alla ricopertura del grano di cemento limitando o impedendo la diffusione dell'acqua e dunque la presa. In questi casi l'aggiunta di additivi può permettere la solidificazione sebbene si tratti di incapsulamento più che di immobilizzazione, ad esempio si può usare il carbone attivo.

Le proprietà dell'impasto indurito dipendono dalla sua composizione e dalla sua microstruttura. La resistenza meccanica può generalmente essere incrementata diminuendo il rapporto acqua/cemento ma questo va ad aumentare il volume totale dei rifiuti; è dunque necessaria una ottimizzazione del processo. Nel momento in cui la matrice del cemento reagisce chimicamente con i contaminanti, questi sono stabilizzati e dunque il loro comportamento non dipende più dalle dimensioni del rifiuto condizionato, se invece il rifiuto è incapsulato e dunque la sua stabilità dipende dalla forma del rifiuto condizionato, allora nel caso in cui si formi un particolato i rischi possono essere incrementati. Le forme solide monolitiche offrono comunque maggiori garanzie di durevolezza. Nel caso dell'incapsulamento di materiali solidi però occorre tenere presente che questa tecnologia non ne impedisce con certezza la biodegradazione e in questo caso il pericolo è dato dalla formazione di cavità e vuoti all'interno della matrice.

Resistenza a compressione: uno dei parametri critici è il rapporto acqua/cemento; generalmente aumentando il carico di rifiuti liquidi la resistenza diminuisce e talvolta la composizione del rifiuto può dar luogo a interferenze nella presa e nella maturazione.

⁴⁰ Asavapisit, Cement and Concrete research, vol 27 (8) pp.1249-1260, 1997

Cementi ottenuti addizionando altri leganti idraulici come le pozzolane possono raggiungere resistenza più elevate.

Durevolezza: una sua misura è data dalla resistenza ad una serie di prove quali: la resistenza a cicli termici, a cicli di umidità e secchezza, immersione e alle radiazioni. Quando si verificano non idoneità in questi casi la colpa è spesso di reazioni espansive che si verificano in queste condizioni, in quanto dopo indurimento la matrice diventa rigida e ogni espansione si traduce in una concentrazione degli sforzi che può portare alla rottura. (questo è soprattutto un problema che presentano le resine a scambio ionico esauste che si espandono con l'umidità e si restringono se secche). L'attacco solfatico su cementi a base di Portland è ben noto a causa della possibile generazione di fasi minerali espansive. Questo può essere un problema in caso di reflui particolarmente salini o contenenti concentrazioni elevate di solfati e può essere messo in evidenza dalle prove di resistenza ai cicli termici e cicli di idratazione e disidratazione in quanto la perdita di acqua aumenta le concentrazioni dei sali. Le fasi minerali osservate sono: l'ettringite, il calcio cloroalluminato idrato e la darapskite ($\text{Na}_3(\text{SO}_4)(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$). Formulazioni speciali sono state sviluppate per far fronte alle elevate concentrazioni di sali. Le matrici cementizie hanno dimostrato di possedere una elevata resistenza alle radiazioni gamma e in queste condizioni sono considerate alquanto durevoli. In questo caso la radiolisi può portare all'accumulo di H_2 particolarmente se i rifiuti presentano una elevata umidità.

6.2 Requisiti minimi dei rifiuti condizionati di IIa categoria

La Guida Tecnica 26 elenca i requisiti minimi che i rifiuti condizionati devono possedere all'interno di un programma documentato di qualificazione e controllo, e in alcuni casi, le modalità di esecuzione delle prove. Questi riguardano:

- *Resistenza alla compressione: la resistenza alla compressione deve essere non inferiore a 500 N/cm^2 . Per i materiali con caratteristiche elasto-plastiche la stessa deve essere valutata in corrispondenza del carico per il quale si ha una deformazione pari al 5% nel senso della compressione (le prove possono essere eseguite secondo le norme UNI per le prove distruttive sul calcestruzzo).*
- *Resistenza ai cicli termici: non devono osservarsi crepe e la resistenza a compressione deve mantenersi superiore al limite sopra indicato, a seguito di*

almeno 30 cicli termici di 24 ore da $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ + $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una umidità relativa pari al 90%.

- *Resistenza alle radiazioni: la resistenza alla compressione deve mantenersi superiore al limite sopra indicato a seguito di esposizioni a 106 Gy (108 Rad) di radiazioni gamma.*
- *Resistenza al fuoco: i rifiuti condizionati devono essere non combustibili od almeno autoestinguenti ai sensi della norma ASTM D 635-81.*
- *Lisciviabilità: i rifiuti condizionati devono presentare una elevata resistenza alla lisciviazione. Le prove di lisciviabilità vanno effettuate con metodi di valutazione a lungo termine.*
- *Liquidi liberi: i rifiuti condizionati devono essere esenti da liquidi liberi ai sensi della norma ANSI/ANS 55-1.*
- *Resistenza alla biodegradazione: i rifiuti condizionati devono avere adeguate caratteristiche di resistenza alla biodegradazione mantenendo la resistenza alla compressione superiore al limite sopra indicato.*
- *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.*

6.3 Prove di qualifica

La Guida tecnica 26 prevede la possibilità di effettuare alcune prove su prototipi dei manufatti: modelli in scala ridotta dei manufatti stessi che riproducano però esattamente le caratteristiche che questi avranno in scala reale. In questo caso occorre fornire la definizione del fattore di scala, la dimostrazione del livello di rappresentazione offerto dal modello, la giustificazione delle non-conformità tra modello e originale ed i risultati potranno poi essere scalati per calcolare i valori rappresentativi del manufatto tal quale.

Tra queste prove, quelle relative alla resistenza meccanica sono affidabili. L'utilizzo di modelli in scala ridotta è da sconsigliare invece per la prova di resistenza all'incendio.

Si riporta per comodità lo schema presentato nel documento IAEA TecDoc-1397, riguardante i test comunemente utilizzati per stabilire le prestazioni dei manufatti. Le procedure di verifica partono da prove sviluppate in laboratorio ove le condizioni sono controllate e si ottengono stime conservative del rilascio dei contaminanti, per arrivare alle prove su campo che permettono di ottenere dati che meglio

Types of tests	Properties	Characteristics and Parameters
(1) Laboratory tests	Durability	<ul style="list-style-type: none"> • Free water content • Compressive strength • Tensile strength • Radiation stability • Thermal stability • Porosity • Permeability • Corrosion rate • Biodegradation rate
	Radionuclide release – Liquid phase	<ul style="list-style-type: none"> • Release rate parameters <ul style="list-style-type: none"> – Leaching rate – Diffusion coefficient – Dissolution rate • Chemical parameters <ul style="list-style-type: none"> – Sorption coefficient – Solubility – Solution chemistry (pH, Eh, major ions, etc).
	Radionuclide release - Gas phase	<ul style="list-style-type: none"> • Release rate mechanisms <ul style="list-style-type: none"> – Radiolysis – Biodegradation – Corrosion
(2) Field tests	Durability	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion rate • Biodegradation rate
	Radionuclide release and transport	<ul style="list-style-type: none"> • Leaching rate • Diffusion coefficient • Sorption coefficient
(3) Archaeological and natural analogues	Durability	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion rate • Thermal stability
	Radionuclide release and transport	<ul style="list-style-type: none"> • Leaching rate • Diffusion coefficient • Sorption coefficient • Colloidal formation • Solubility

approssimano quelle che saranno le condizioni di stoccaggio e le interazioni che potranno svilupparsi tra i manufatti e i materiali con cui è fatto il deposito e di riempimento. La durata delle prove di campo è dell'ordine degli anni e da questo tipo di prove si ricavano dati che servono per una modellazione più attendibile e realistica. Tuttavia le procedure di questo tipo di prove essendo molto sito-specifiche non sono standardizzate ed il loro costo rimane molto elevato, mentre quelle di laboratorio sono standardizzate.

Il tipo di prove dovrebbe essere dipendente dalla tipologia di stoccaggio scelta e dallo scopo finale della prova: alcune prove mirano a stabilire la sicurezza nella fase di chiusura del deposito, altre hanno come scopo la garanzia della qualità dei processi e la verifica della rispondenza ai requisiti minimi, altre ancora sono volte a determinare i meccanismi di rilascio e i parametri da inserire nei modelli per le previeni a lungo termine.

Le prove che mirano a garantire la durevolezza del manufatto riguardano la sua stabilità meccanica, chimica, la resistenza alla biodegradazione, la resistenza alle radiazioni, la stabilità termica. Queste prove dipendono dal tipo di matrice utilizzata nel processo di

Durability parameter	Tests	Encapsulation matrix				Container material		
		cement	bitumen	glass	polymers	steel	concrete	polymers
Mechanical resistance	compressive strength	x		x	x	x	x	x
	tensile strength	x					x	x
	porosity	x	x				x	
	permeability	x					x	
	micro fracturing	x		x		x	x	x
	homogeneity	x	x	x	x			x
	Young's modulus	x					x	
	Creep		x		x			x
Chemical resistance	corrosion	x				x	x	
	calcium leaching	x					x	
	silica leaching			x				
	waste/matrix chemical interactions	x	x	x	x			
Microbial effects	gas generation	x	x				x	x
	chemical interactions	x	x				x	x
Radiation stability	gas generation	x	x					
	crosslinking		x		x			x
Thermal stability	thermal cycling	x			x	x	x	x

condizionamento e dalla scelta del contenitore del rifiuto. A fianco è riportata la lista delle prove consigliate dall'IAEA⁴¹. Osserviamo che esse corrispondono ai requisiti presenti nella Guida Tecnica 26 (sebbene questa non faccia esplicito riferimento alle matrici cementizie) ad eccezione per la resistenza meccanica delle prove di:

- resistenza a trazione
- porosità
- permeabilità
- presenza di microvuoti
- omogeneità

mentre la norma UNI 11193 riguardante i metodi di prova per la qualificazione dei processi di condizionamento per i manufatti appartenenti alla IIa categoria, prevede la prova di permeabilità all'acqua da effettuare sulla matrice inglobante il rifiuto.

Riguardo alla resistenza chimica la Guida Tecnica 26 non prevede per i rifiuti condizionati di IIa categoria nessun tipo di prove mentre la norma UNI 10621 prevede una prova di resistenza alla degradazione solamente per i contenitori dei rifiuti di IIa categoria e di resistenza a corrosione per quelli di IIIa (è richiesta per questi ultimi anche la composizione chimica). La norma UNI 11193 prevede come prove di resistenza alla degradazione dei contenitori, delle prove effettuate su un modello del contenitore (ad esempio su lamine di materiale in caso di contenitori in acciaio, su provini idonei per quelli in cemento) sottoposto all'immersione in una soluzione acquosa aggressiva per 90d e poi sottoposto ad esami specifici volti a verificare il tipo e l'entità del deterioramento. Non è prevista la prova di lisciviazione del Calcio. Si sottolinea come le prove di degradazione forse andrebbero estese anche alla matrice di inglobamento in considerazione del fatto che gli scenari di analisi di rischio prevedono che la forma del rifiuto possa venire a contatto

⁴¹ IAEA TecDoc 1397, 2004

diretto con l'acqua in seguito a rottura/deterioramento del contenitore e questa acqua potrebbe avere in alcuni casi, caratteristiche tali da degradare anche la matrice cementizia aumentando la dispersione dei radionuclidi.

Per quanto concerne la formazione di gas in seguito ad esposizione alle radiazioni, le norme italiane non prevedono l'obbligo della determinazione sperimentale ma lasciano spazio anche a modelli di calcolo.

In aggiunta alle prove consigliate dall'IAEA, le norme italiane prevedono specifiche prove di resistenza all'impilamento, alla caduta e alla penetrazione per il manufatto, oltre alla resistenza al fuoco della forma del rifiuto (quest'ultima prova ha senso soprattutto se si considera uno smaltimento vicino alla superficie o superficiale e le fasi di gestione e movimentazione precedenti lo smaltimento) e la verifica della stabilità dimensionale e resistenza a compressione a seguito di immersione di 90 d.

6.4 Parametri da determinare sperimentalmente

Nel documento IAEA TecDoc 1397 si elencano i parametri da determinare sperimentalmente tenendo conto dell'importanza di avere un corretto rapporto tra superficie e volume al fine di poter scalare bene i risultati:

- la velocità di lisciviazione ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
- il coefficiente di diffusione \mathcal{D} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- il coefficiente di distribuzione \mathcal{K}_d ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)
- la velocità di dissoluzione ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- la solubilità (mol l^{-1})

Molti di questi parametri variano al variare delle condizioni ambientali e nel caso della solubilità (parametro molto sensibile) in particolar modo, i valori possono cambiare anche di ordini di grandezza.

E' evidente che i parametri che condizionano maggiormente la durevolezza del manufatto sono la permeabilità, connessa alla porosità capillare, e la resistenza meccanica. Il limite della Guida Tecnica 26 sembra basso considerando che la resistenza meccanica richiesta ai cementi parte da un minimo di 32.5 MPa, tuttavia si vuole evidenziare che la resistenza all'impilamento è una caratteristica che viene richiesta sia al manufatto che ai contenitori

(in questo caso non si deve considerare che la forma del rifiuto partecipi). Nell'ottica però di garantire la massima sicurezza a lungo termine in considerazione degli scenari di totale deterioramento del contenitore ed in mancanza di riempimento del deposito (atto che garantisce una maggiore stabilità meccanica all'insieme e limita i fenomeni diffusivi e corrosivi ostacolando l'ingresso dell'acqua) appare importante verificare che tale resistenza sia garantita anche per la forma del rifiuto da sola. La regolamentazione Belga pone il limite per la resistenza a compressione pari a 20 MPa per le forme del rifiuto omogenee e 30 MPa per le eterogenee, il deposito di Konrad in Germania pone il limite per l'accettazione a 10 MPa. L'innalzamento dei limiti richiesti in caso di rifiuti inglobati sembra ragionevole in considerazione della maggiore probabilità che hanno questi rifiuti inglobati di dar luogo a fessurazioni. L'aumento eccessivo della resistenza a compressione può però avere ripercussioni negative sulla resistenza all'impatto; per questo Nirex stima che una resistenza a compressione superiore ai 40 MPa sia da evitare.

6.5 Conclusioni⁴²

I concetti alla base della gestione a lungo termine dei rifiuti radioattivi sono un periodo di stoccaggio nel sito di produzione (inizialmente previsto di 50 anni, da estendere a circa 100-150 anni), seguito dal trasporto al sito di smaltimento definitivo, dal posizionamento nel deposito, dal periodo di sorveglianza istituzionale del deposito e dalla finale sigillatura e chiusura. Il manufatto deve pertanto resistere ed essere movimentabile per almeno 300-500 anni.

La durevolezza dei manufatti è fortemente influenzata dalle condizioni ambientali che essi troveranno nel sito di stoccaggio. I parametri che influenzano maggiormente questa grandezza sono la corrosione/degradazione dei contenitori, l'evoluzione della matrice di condizionamento e la degradazione dei rifiuti condizionati.

Occorre porre attenzione a:

- la corretta formulazione, idratazione e maturazione degli impasti che limiti la porosità capillare e le variazioni dimensionali durante la maturazione nonché preveda le possibili reazioni collaterali tra rifiuto e matrice condizionante
- i fenomeni corrosivi sia del contenitore che del rifiuto condizionato e le possibili reazioni espansive indotte dalla corrosione di rifiuti metallici inglobati

⁴² Nirex Technical Note n°484085, 2005

- l'attività dei microorganismi ove siano presenti composti organici degradabili quale ad esempio la cellulosa
- l'auto-irraggiamento e l'irraggiamento procurato dai manufatti adiacenti
- la produzione di calore prodotta dal manufatto e da quelli adiacenti

Il materiale da preferire per i fusti è senza dubbio l'acciaio inossidabile in quanto garantisce un'ottima resistenza alla corrosione, sia all'interno (cioè ai rifiuti) che all'esterno in condizioni atmosferiche. La velocità della corrosione (a temperatura ambiente è necessaria la presenza di uno strato di umidità sulla superficie) in condizioni controllate è di circa 0.1µm all'anno se il film passivante regge. In caso di rottura del film protettivo si possono avere fenomeni corrosivi localizzati come il *pitting*, tipo di corrosione galvanica provocata da differenze di ossigeno a livello locale causate da difetti superficiali (asperità, graffi ecc.) o da cambiamenti locali nella composizione. Questo tipo di corrosione è particolarmente insidiosa in quanto i piccoli "buchi" che si formano sono difficili da individuare, nascondono lesioni al di sotto di maggiore entità e procedono fino alla perforazione del materiale con velocità 10-100 volte superiori a quelle della corrosione normale. Questo tipo di corrosione è favorito da ambienti stagnanti con elevate concentrazioni di cloruri e da scarse finiture superficiali dei contenitori e dalla presenza di contaminazione superficiale. La corrosione è altresì favorita quando il materiale è sottoposto a stress.

Al fine di limitare i fenomeni corrosivi e limitare il fenomeno del pitting è necessario:

- proteggere i contenitori prima dell'utilizzo
- minimizzare la deposizione di sali e la condensazione dell'umidità sulle superfici agendo sul controllo dei parametri ambientali all'interno del deposito: U.R.<60% e T <50°C.

Il deterioramento dei rifiuti condizionati dipende da:

- corrosione di materiali metallici inglobati
- riassetamento di materiali compattati inglobati
- reazioni rifiuto-matrice
- formazione di specie aggressive e di gas attraverso reazioni di degradazione chimiche, biologiche o radiolitiche dei rifiuti

Queste circostanze possono essere limitate e stimate con adeguate prove di qualifica.

7 Esempi pratici

Tutte le fasi della gestione dei rifiuti radioattivi sono soggette a controllo da parte dell'APAT. A tal fine è prevista l'elaborazione di una documentazione idonea che descriva ogni fase. In particolare la documentazione delle attività di qualificazione del processo di condizionamento è volta a dimostrare, in modo documentato, la capacità del sistema di trattamento/condizionamento di porre i rifiuti in una forma adatta al loro smaltimento, nel rispetto dei requisiti indicati dalla Guida Tecnica 26 e delle norme UNI a cui si fa riferimento. In questa sezione prenderemo in considerazione due casi particolari: la qualificazione del processo di condizionamento dei residui solidi Magnox della Centrale di Latina (rifiuti di IIa categoria) e la pre-qualificazione dei rifiuti liquidi Eurex dell'impianto di Saluggia (rifiuti di IIa e IIIa categoria).

7.1 Condizionamento dei residui solidi Magnox⁴³

Il rifiuto è costituito dalle parti metalliche in lega Magnox, rimosse dagli elementi di combustibile irraggiato prima della sua spedizione agli impianti di riprocessamento, e dai prodotti della corrosione della lega Magnox, verificatasi durante lo stoccaggio nelle cosiddette "fosse splitters" della Centrale di Latina.

Il processo di condizionamento previsto per tali rifiuti è la compattazione ad alta pressione (supercompattazione con forza di compressione di 20 MN) dei residui raccolti in fusti da 220 litri, ed il successivo inglobamento in malta cementizia delle "pizze" risultanti all'interno di contenitori da 400 litri per ottenere la massima riduzione di volume compatibilmente con le esigenze operative. Le "pizze" sono mantenute centrate e distanziate rispetto al contenitore per mezzo di una struttura metallica posta all'interno dei fusti stessi.

Il sistema di trattamento/condizionamento è essenzialmente costituito da:

- impianto di supercompattazione dei residui Magnox;
- impianto di stoccaggio, preparazione e adduzione della malta cementizia di inglobamento;
- stazione di inglobamento dei residui Magnox supercompattati.

⁴³ SOGIN: LT R 0023, 2006

Per l'inglobamento dei residui Magnox supercompattati è utilizzata una malta cementizia la cui ricetta è stata determinata nella fase di pre-qualifica, onde avere maggiori certezze del risultato finale.

La composizione della malta e la sua origine devono essere specificate ed in questo caso sono:

- Acqua 190,05 g
- Cemento Pozzolatico tipo IV/A 42.5 R (Italcementi) 475,11g
- Sabbia tipo FO/31 (Sibelco) - Granulometria: 0,1-0,6 mm 289,70g
- Durasil (Ruredil) 38,01g
- Additivo superfluidificante Fluiment 200 (Ruredil) 7,13g

Le caratteristiche dei materiali utilizzati per la preparazione dell'impasto cementizio sono controllate sulla base della certificazione dei Fornitori.

Si devono elencare le motivazioni che hanno condotto alla scelta dei componenti della malta, in questo caso:

- Cemento Pozzolatico IV/A 42.5 R: scelto perché in grado di contenere lo sviluppo di idrogeno.
- Durasil: additivo usato per migliorare la reologia, la durabilità e le prestazioni meccaniche del calcestruzzo.
- Additivo superfluidificante Fluiment 200: a base di polimeri organici, utilizzato per migliorare la lavorabilità del calcestruzzo anche a bassi rapporti a/c.

Si devono elencare e definire tutti gli altri parametri di processo, in questo caso:

- Sequenza di confezionamento della malta cementizia
- Velocità di rotazione dell'impastatrice
- Durata della fase di miscelazione dei componenti (Sabbia, Cemento e Durasil)
- Durata della fase di aggiunta dell'acqua
- Durata della fase di miscelazione dell'impasto
- Durata della fase di riempimento dei manufatti con vibrazione
- Durata della fase di ulteriore vibrazione dei manufatti completato il riempimento

La qualità dell'intero processo è garantita da costante controllo e registrazione dei parametri rilevanti nel corso delle attività di trattamento/condizionamento dei rifiuti. L'individuazione dei parametri rilevanti, delle procedure e modalità di controllo e registrazione viene eseguita sin dalle prime fasi della progettazione dell'intervento al fine di consentire una identificazione chiara ed univoca dei manufatti prodotti e dei relativi valori dei parametri rilevanti registrati. L'efficienza delle apparecchiature e delle strumentazioni di processo impiegate deve essere inoltre garantita da verifiche periodiche.

La documentazione prevista prevede:

- Programma cronologico generale
- Piano e programma di progettazione
- Piano della qualità
- Piano di Controllo Qualità
- Procedure di prova
- Disegni costruttivi dei prototipi dei contenitori CC-440
- Resoconti delle prove
- Specifiche dei materiali per il confezionamento della malta cementizia ed elenco dei relativi fornitori
- Elenco dei Parametri Rilevanti e relativi intervalli di accettabilità
- Certificati d'origine dei materiali
- Certificati di taratura della strumentazione
- Documentazione sulla qualifica del personale addetto alle prove
- Documentazione sulle non conformità e loro risoluzione.

Per l'effettuazione delle prove si utilizzano provini e campioni. I campioni (prototipi dei manufatti finali), sono realizzati utilizzando rifiuti simulati e simulando il processo di condizionamento.

7.1.1 Simulazione dei rifiuti

In questo caso, per la simulazione dei residui metallici sono state utilizzate parti in lega Magnox Al 80 non radioattive, tagliate in spezzoni di dimensioni simili a quelle dei rifiuti da trattare. I residui metallici da supercompattare sono stati simulati raccogliendo alla rinfusa questo materiale nei fusti metallici da 220 litri. I prodotti della corrosione da supercompattare sono stati simulati raccogliendo questo materiale nei fusti metallici da 220 litri, fino a riempire il 90% circa del volume utile dei fusti.

Per la simulazione dei prodotti della corrosione è stata impiegata una miscela di composti chimici non radioattivi definita in modo da riprodurre le condizioni più conservative ai fini del condizionamento anche in considerazione della variazione dei rapporti stechiometrici avvenuti nel tempo tra i diversi prodotti chimici costituenti i rifiuti. La granulometria dei residui reali non è stata presa in considerazione in quanto in questo caso tale parametro, considerata la pressione raggiunta con la supercompattazione, non è rilevante.

La simulazione dei prodotti della corrosione considera le reazioni chimiche tra il magnesio e l'acqua. In particolare, Mg (quindi anche la lega Magnox) è disciolto facilmente mediante acidi. L'acido carbonico presente nell'acqua, a causa della solubilità della CO₂ dell'aria, dà luogo ad un processo di dissoluzione sia del magnesio che dell'idrossido di magnesio con produzione di bicarbonato di magnesio (che rimane in soluzione), di carbonato di magnesio (che precipita) e di idrogeno (che si libera nell'ambiente). La lega Magnox subisce un processo di corrosione in acqua con produzione di idrossido di magnesio (che precipita) e di idrogeno (che si libera nell'ambiente), la reazione, lenta in acqua distillata ed a temperatura ambiente, è accelerata in soluzioni saline (specialmente in presenza di ioni Cl⁻); gli ossidi e gli idrati di Mg si evolvono poi in forma carbonatica.

Sulla base di analisi effettuate sul rifiuto tal quale, il rifiuto risulta costituito dai seguenti composti chimici:

- Composti di magnesio:

- Mg(OH)₂ tale composto è il più abbondante perchè rappresenta il prodotto di ossidazione e successiva idratazione del Magnesio metallico.
- MgCO₃ tale composto rappresenta il prodotto di successiva carbonatazione dell'idrato di Magnesio.

- MgO tale ossido rappresenta il prodotto di ossidazione del Magnesio metallico.
 - MgSO₄ e MgCl₂ tali Sali rappresentano le impurezze e/o i prodotti di altre reazioni avvenute all'interno delle fosse.
- Magnesio e alluminio metallico che rappresentano la frazione di materiale che non ha subito nessun tipo di reazione di ossidazione.
- Fe₂O₃ che deriva dall'ossidazione di altri componenti metallici presenti all'interno delle fosse.
- Acqua intimamente adsorbita dalla miscela dei componenti.

A questo punto e sulla base di considerazioni tecniche sempre descritte e dettagliate, si sceglie la ricetta di simulazione dei prodotti della corrosione della lega Magnox. Ovviamente vista l'enorme variabilità che si riscontra nel campo e la trascurabilità dei quantitativi di alcuni componenti presenti, la ricetta di simulazione non può prendere in considerazione tutti i componenti presenti. In questo caso i rifiuti sono stati adeguatamente simulati impiegando una miscela di: Mg(OH)₂, MgCO₃, MgO, Mg e acqua. Elementi ritenuti dannosi per le fasi di condizionamento sarebbero evidentemente inclusi anche se presenti in piccole quantità. Sono poi descritte le modalità e le sequenze operative per la preparazione del rifiuto simulato.

7.1.2 Simulazione del processo

I prototipi dei manufatti finali (campioni) sono prodotti mediante un impianto di supercompattazione e di inglobamento con le stesse caratteristiche dell'impianto che deve essere impiegato successivamente per il trattamento/condizionamento dei rifiuti reali. L'inglobamento avviene utilizzando la malta di ricetta stabilita e prototipi dei contenitori indicati con la sola funzione di riprodurre forma, geometria e dimensioni dei contenitori reali.

7.1.3 Prove, relativi criteri di accettabilità e risultati delle prove di qualificazione

Per la qualificazione del processo di condizionamento dei residui Magnox della Centrale di Latina sono state eseguite le seguenti prove su provini di malta cementizia:

- Resistenza alla compressione: la resistenza alla compressione della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto non doveva essere minore di 5 MPa. ed è risultata dell'ordine di 60 MPa.
- Resistenza ai cicli termici: al termine dei cicli termici, mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, si doveva verificare l'assenza di crepe o lesioni macroscopiche, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto non doveva essere minore di 5 MPa. *Al termine dei cicli termici, mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, è stata verificata l'assenza di crepe o lesioni macroscopiche, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto è risultata dell'ordine di 60 MPa.*
- Resistenza alle radiazioni: al termine dell'irraggiamento, mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, si doveva verificare l'assenza di crepe o lesioni macroscopiche, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto doveva non essere minore di 5 MPa. *Al termine dell'irraggiamento, mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, è stata verificata l'assenza di crepe o lesioni macroscopiche, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto è risultata dell'ordine di 70 MPa.*
- Permeabilità all'acqua: la prova è volta a valutare la capacità della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto a resistere alla penetrazione dell'acqua. *La prova ha mostrato l'assenza di penetrazione di acqua nella matrice cementizia di inglobamento del rifiuto.*
- Resistenza alla biodegradazione: Al termine dell'incubazione, mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, si doveva verificare l'assenza di crepe o lesioni macroscopiche, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto doveva essere non minore di 5 MPa. *Al termine dell'incubazione, mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, è stata verificata l'assenza di crepe o lesioni macroscopiche, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto è risultata dell'ordine di 60 MPa.*

- Resistenza all'immersione: Al termine dell'immersione, mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, si doveva verificare l'assenza di rigonfiamenti o lesioni macroscopiche, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto doveva essere non minore di 5 MPa. *Al termine dell'immersione, mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, è stata verificata l'assenza di rigonfiamenti o lesioni macroscopiche, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto è risultata dell'ordine di 70 MPa.*
- Generazione di gas: La prova è volta a valutare il tipo di gas generato ed il relativo tasso di produzione all'interno del manufatto. *La prova ha mostrato la produzione di gas (essenzialmente Idrogeno) con un tasso di produzione massimo di circa 0,01 ml/min, nei provini, e di circa 13 ml/min, nella verifica sul campione. Per i provini, il massimo tasso di produzione si registra nell'intervallo compreso tra 5 e 10 ore dall'inizio della prova. Trascorso tale periodo la produzione di Idrogeno decresce rapidamente, raggiungendo un tasso dell'ordine di 0,003 ml/min dopo 10 ore e continuando a diminuire per diventare trascurabile dopo 48 ore. Il fenomeno è risultato analogo durante la verifica sul campione, nel corso della quale, il massimo tasso di produzione si registra nell'intervallo compreso tra 15 e 20 ore dall'inizio della verifica. Trascorso tale periodo la produzione di Idrogeno decresce rapidamente, raggiungendo un tasso dell'ordine di 1 ml/min dopo 20 ore.* Poiché i provini sono stati confezionati in condizioni conservative, si può affermare che la produzione di gas dai rifiuti reali, sarà senz'altro di minore entità rispetto a quella misurata in queste condizioni sperimentali.

Sono state inoltre eseguite delle prove su prototipi di rifiuti:

- Resistenza ad alta temperatura: al termine della prova termica, i prototipi non dovevano mostrare cedimenti strutturali o deformazioni che comportassero la fuoriuscita del contenuto; inoltre, sottoposti a movimentazione (sollevati), dovevano mantenere la funzionalità statica (risultare ancora movimentabili). *Al termine della prova termica, i prototipi non hanno mostrato cedimenti strutturali o deformazioni e non si è verificata la fuoriuscita del contenuto. Inoltre, i prototipi*

stessi, sollevati mediante carrello con forche e con ganasce, hanno mantenuto la funzionalità statica, risultando ancora movimentabili ed impilabili.

- Assenza di liquidi liberi: dopo aver praticato fori nel prototipo e sezionato il prototipo stesso, si doveva verificare, mediante ispezione visiva, l'assenza di liquidi liberi e di inclusioni di liquido all'interno del manufatto. *La prova ha mostrato l'assenza di liquidi liberi e di inclusioni di liquido all'interno del manufatto. Inoltre, è stata riscontrata la completa ed uniforme diffusione della malta negli spazi vuoti all'interno del manufatto, compresi gli spazi tra le pizze.*

Occorre garantire inoltre anche altre caratteristiche in relazione alla specificità del caso e alle fasi di gestione successive:

- Ricoprimento del rifiuto: in questo caso il contenitore prescelto garantisce uno spessore minimo di ricoprimento del rifiuto da parte della matrice che lo ingloba pari a 65 mm.
- Resistenza alla degradazione, all'impilamento, alla caduta e alla penetrazione del contenitore e del manufatto finale.

7.1.4 Conclusioni

Le prove richieste dipendono anche dal caso specifico: in presenza di un elevato contenuto di radionuclidi, le specifiche possono divenire più strette. La prova di lisciviazione che ha rilevanza nella valutazione dei percorsi e delle dosi di esposizione a lungo termine, in questo caso non è fatta in considerazione del fatto che i rifiuti sono rinchiusi in “pizze” supercompattate a loro volta inglobate nella malta. La presenza di solidi da inglobare, necessita di una malta estremamente fluida e lavorabile per garantire il riempimento e minimizzare i vuoti.

I risultati delle prove di qualificazione effettuati nel caso dei rifiuti Magnox, hanno mostrato che i provini non presentavano lesioni e restavano inalterati, la resistenza alla compressione della matrice cementizia era notevolmente maggiore del valore minimo richiesto e la matrice stessa era molto resistente alla penetrazione dell'acqua.

I campioni sono risultati essere resistenti ad alta temperatura, al loro interno la matrice si è distribuita in modo uniforme e sono risultati assenti liquidi liberi o spazi vuoti.

La prova di resistenza alla biodegradazione dovrebbe essere rilevante solo qualora nella forma del rifiuto o nell'impasto siano presenti sostanze organiche quali resine scambiatrici, plastica, cellulosa, additivi, che possano costituire una fonte di carbonio per il sostentamento di muffe e batteri. La sua eventuale e ragionata omissione deve essere però concordata con l'Autorità di controllo.

Le prove di qualificazione del processo di condizionamento possono portare anche allo sviluppo e al miglioramento dei progetti sulla base delle evidenze sperimentali riscontrate, ad esempio in questo caso si è visto che: *non è necessaria la foratura dei fusti prima della compattazione, che la generazione di gas riscontrata, seppur limitata nella quantità e nella durata, confermava la necessità di installare sul coperchio dei contenitori il filtro a tenuta di particolato, per evitare l'aumento di pressione all'interno dei manufatti.* L'introduzione della malta cementizia aveva provocato il cedimento del sistema di blocco delle "pizze" rispetto al cestello, a causa della spinta di Archimede. Tale inconveniente ha indicato la necessità di dimensionare il sistema di blocco in modo tale da evitare la fuoriuscita delle "pizze" dal cestello durante l'introduzione della malta cementizia nel contenitore e il sistema di blocco dell'insieme cestello-pizze rispetto al contenitore.

7.2 Pre-qualificazione dei rifiuti liquidi Eurex⁴⁴.

Eurex era un impianto pilota e sperimentale di riprocessamento del combustibile nucleare; i rifiuti da esso prodotti ed immagazzinati sono caratterizzati dunque da una grande variabilità e disomogeneità. Nel nostro caso, i rifiuti sono costituiti dai liquidi (di 1° e 2° ciclo) prodotti dal riprocessamento di due tipi di combustibile irraggiato: MTR (material testing reactor) e CANDU (canadian deuterium uranium) dai quali rispettivamente si recupera uranio e plutonio. Gli elementi MTR contengono U ad alto arricchimento e notevoli quantitativi di Al, mentre i CANDU ossido di U naturale (da questi si recuperava solo il Pu, U veniva scaricato nella corrente di rifiuto).

⁴⁴ SOGIN SLCX 0518, 2007

Le operazioni di riprocessamento di basano sulla dissoluzione degli elementi di combustibile in acido nitrico concentrato, seguita dalla separazione selettiva di U e Pu dai prodotti di fissione e dagli attinidi (estrazione con solvente e distillazione frazionata). Le correnti acquose di raffinato uscenti dal primo ciclo sono soluzioni ad alta attività, mentre i raffinati del secondo ciclo hanno un'attività di alcuni ordini di grandezza inferiore e contengono minori concentrazioni di prodotti di fissione.

Poiché i rifiuti liquidi in questione sono assai “invecchiati”, la loro radioattività è pressoché interamente dovuta alla presenza di Cs¹³⁷, Sr⁹⁰ e dei relativi isotopi figli in equilibrio, inoltre i rifiuti del riprocessamento MTR presentano notevoli quantitativi di Hg, aggiunto come catalizzatore della dissoluzione.

A livello internazionale questi rifiuti rientrano nella categoria Low and Intermediate Level Waste⁴⁵ mentre siccome la Guida Tecnica 26 non fa riferimento al rifiuto tal quale ma al rifiuto condizionato, questi rifiuti si possono considerare come presumibilmente appartenenti alla IIa o IIIa categoria. Il processo di condizionamento scelto è la cementazione e non la vetrificazione sulla base del limitato quantitativo di calore prodotto. Infatti la limitazione della radioattività incorporabile all'interno di matrici cementizie non è dovuta alla presenza di α -emettitori (le matrici cementizie hanno dimostrato di avere un'ottima resistenza alle radiazioni incrementata dall'impiego di bassi rapporti a/c: è la presenza di composti organici ad abbassarla) quanto al rateo di calore ad essi associato ai radionuclidi β/γ e alla necessità di garantire un prodotto omogeneo.

7.2.1 Specifiche proposte per i manufatti di IIIa categoria

I rifiuti condizionati di IIIa categoria hanno tempi di decadimento dell'ordine delle migliaia di anni e le relative specifiche di accettazione devono necessariamente prendere a riferimento scenari a medio-lungo termine. Ove si arresta la normativa Italiana, la scelta è quella di far riferimento alle disposizioni tecniche internazionali, purché di intesa con l'Autorità di controllo. Nel caso della IIIa categoria, la Guida Tecnica 26, non definisce specifiche di accettazione specifiche ma come visto in precedenza solo generali.

In questo caso la scelta è stata quella di mantenere l'impostazione della tipologia di prove della IIa categoria, modificando però i valori di riferimento dei parametri ritenuti di maggiore rilevanza (resistenza a compressione, resistenza a radiazioni, lisciviabilità) in

⁴⁵ IAEA 111-G-1.1, 1994

funzione delle maggiori esigenze di stabilità e durabilità di questo tipo di rifiuto e ponendo anche attenzione alla sua elevata concentrazione di Hg che a causa della sua elevatissima tossicità, pone un rischio incrementato per la salute umana e per l'ecosistema.

- Resistenza alla compressione: sulla base dell'esperienza internazionale la resistenza alla compressione della matrice cementizia si pone vicina a 30MPa
- Resistenza ai cicli termici: al termine dei cicli termici condotti in base alla procedura UNI EN 1367/1 (2001) che prevede temperature estreme inferiori a quelle citate nella Guida Tecnica 26 ma in realtà condizioni più severe per via di una sosta di 3 ore a 0°C, si deve verificare l'assenza di crepe o lesioni macroscopiche mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia deve mantenersi al di sopra di 20MPa.
- Resistenza alle radiazioni: a scopo conservativo ed in considerazione della concentrazione di radioattività attesa nei prodotti cementati di maggiore attività, si è proposto di elevare la dose di riferimento a 10^7 Gy (anziché 10^6 Gy). Al termine dell'irraggiamento da radiazioni γ , mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, si deve verificare l'assenza di crepe o lesioni macroscopiche, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia deve essere quanto più prossima a 20MPa (a seguito di indebolimento della matrice da parte di gas generati all'interno la resistenza dovrebbe abbassarsi).
- Lisciviabilità: la Guida Tecnica 26 non presenta nessun valore, nemmeno per i rifiuti di IIa categoria; in questo caso si è scelto di adottare una esposizione all'acqua demineralizzata di 90 giorni, di misurare la concentrazione nell'eluato e di valutare l'indice di lisciviabilità L a lungo termine (proporzionale all'inverso della Diffusività effettiva) per il Cs che costituisce l'elemento guida dei β/γ emettitori per la sua elevata solubilità in acqua, e per U (e Sr rappresentante i radionuclidi α emettitore che involupa gli altri attinidi). La proposta vede $L > 7$ per Cs e $L > 9$ per U e Sr. I test di lisciviazione sono in realtà eseguiti facendo riferimento a Na e Ca che ne rappresentano bene il comportamento chimico (fanno parte dello stesso gruppo).

- Porosità capillare: questo parametro è importante nella valutazione degli scenari a lungo termine in quanto rappresenta la via di ingresso all'acqua. I provini stagionati devono avere porosità totale < 0.5 ml/g di prodotto cementato.
- Permeabilità all'acqua: la prova è volta a valutare la capacità della matrice cementizia a resistere alla penetrazione dell'acqua. Questa è definita impermeabile se il fronte di avanzamento dell'acqua non sarà $>$ di 2cm all'interno.
- Permeabilità ai gas per valutare il flusso di umidità passante e caratterizzare meglio la matrice.
- Coefficiente di Diffusione degli ioni Cl⁻: è un parametro importante per la determinazione dell'efficacia della matrice a resistere all'infiltrazione di sostanze esterne che la potrebbero degradare. Una matrice è resistente se $D < 10$ cm²/anno
- Resistenza alla biodegradazione: non è stata inclusa tenendo conto dell'assenza di sostanze organiche.
- Resistenza all'immersione: Al termine dell'immersione, mediante ispezione visiva delle superfici dei provini, si deve verificare l'assenza di rigonfiamenti o lesioni macroscopiche, e la resistenza alla compressione della matrice cementizia di inglobamento del rifiuto doveva essere non minore di 20MPa.
- Resistenza a trazione, Modulo di Young e Stabilità dimensionale: sono parametri importanti per verificare che nel tempo non insorgano movimenti tali da peggiorare le caratteristiche di resistenza e durezza. I loro valori sono rispettivamente posti > 1 Mpa; > 15 GPa; < 1000 μm/m.
- Generazione di gas: la principale fonte di gas di radiolisi è l'acqua insieme ad eventuali sostanze organiche, agenti complessanti ed additivi. In questo caso le prove sono previste su provini frantumati ed esposti alle radiazioni, al fine di garantire le condizioni più conservative. Questa prova assume importanza nel progetto del contenitore e diventa rilevante nel momento in cui si prevede una produzione di H₂ nel deposito tale da raggiungere il limite di infiammabilità a

seguito di malfunzionamento del sistema di ventilazione. Un'attenzione particolare va prestata alla capacità di evacuazione dei gas di radiolisi prodotti. Infatti sebbene i contenitori in questi casi siano provvisti di filtri ceramici atti ad evitare sovrappressioni, anche la forma del rifiuto deve avere una permeabilità sufficiente a permetterne la fuoriuscita, limitando al contempo il possibile ingresso di acqua.

I parametri: resistenza a compressione, modulo elastico, pH dell'acqua interstiziale, permeabilità ai liquidi e ai gas, porosità, la stabilità dimensionale, sono essenziali per la stima del comportamento a lungo termine.

La tipologia di cemento preferita in questi casi è senz'altro il cemento pozzolanico o i leganti a base di loppe d'altoforno.

7.2.2 Simulazione dei rifiuti e processo di cementazione

Le soluzioni di simulazione dei rifiuti liquidi MTR e CANDU sono state preparate avendo cura di rappresentare tutti i componenti chimici che, direttamente o indirettamente, possono assumere rilevanza sia nella gestione dei rifiuti che sulle caratteristiche di curabilità della matrice cementizia. I rifiuti Eurex hanno una natura fortemente acida per HNO_3 e contengono elevate concentrazioni di sali in soluzione. In particolare il rifiuto MTR contiene significative quantità di nitrato di Al che hanno un effetto sui tempi di presa, mentre il CANDU contiene elevati livelli di nitrato di uranile.

Le attività di pre-qualifica sono volte alla determinazione di una o due ricette sulle quali poi impostare le prove di qualifica su scala di laboratorio e le qualifiche sui manufatti in scala 1:1 (evitando sorprese in fase avanzata di progetto).

Esse porteranno sulla base dei risultati di valutazioni comparative di diverse formulazioni, alla determinazione di:

- Modalità di alcalinizzazione
- Formulazione del legante idraulico
- Rapporto rifiuto alcalinizzato/legante
- Additivi

In questo caso l'alcalinizzazione delle miscele è stata condotta con NaOH in modalità "reverse strike" al fine di garantire un migliore controllo del pH della soluzione e nel caso di MTR di evitare la formazione di idrossido di Al (gelatinoso può portare a problemi delle apparecchiature) e la precipitazione in forma pulverulenta (comunque in sospensione) di diuranato sodico.

Si sono fatti diversi esperimenti sia con diverse modalità di alcalinizzazione che con diverse ricette di leganti idraulici, onde determinare lavorabilità e tempo di presa: due parametri essenziali per il processo da svolgersi in modo remotizzato, senza controllo visivo con miscelazione in fusti con girante a perdere.

Le prove di pre-qualifica riguardano infatti sia le caratteristiche dell'impasto (lavorabilità e tempi di presa), che quelle dei provini cubici o cilindrici: resistenza alla compressione, ai cicli termici, all'immersione, alle radiazioni e lisciviazione. Sulla base dei risultati di queste prove come leganti idraulici sono stati scelti; cemento pozzolanico di tipo IV e una miscela costituita da loppa di altoforno (65%), cenere volante (25%) e calce (10%). Il primo si è dimostrato adatto per la cementazione del CANDU mentre il secondo, visto il minore calore sviluppato ed il tempo di presa più lungo, si è dimostrato più efficace nel caso di MTR (a causa della presenza di Al, noto accelerante di presa).

Anche in questo caso è necessario elencare e definire tutti gli altri parametri di processo:

- Sequenza di alcalinizzazione del rifiuto
- Ordine di miscelazione degli ingredienti e modalità di trasferimento del rifiuto liquido
- Velocità di rotazione dell'impastatrice
- Durata della fase di miscelazione dell'impasto
- Durata della fase di assestamento

8 Conclusioni

Il cemento è un materiale idoneo per il condizionamento dei rifiuti radioattivi di IIa e di IIIa categoria, eccezion fatta per i rifiuti con elevati ratei di generazione di calore. Infatti esso ha eccellenti proprietà di ritenzione degli attinidi α emittenti sia perché essi vengono legati alla matrice come silico-alluminati o carbonati, sia perché a lungo termine, ipotizzando uno smaltimento definitivo in formazione geologica, l'ambiente alcalino

sviluppatosi nei pori, ne favorirebbe la precipitazione in forma di idrossidi. Inoltre il cemento è resistente a dosi elevatissime di radioattività e non a caso è usato come schermo nei reattori nucleari di potenza.

I parametri che ne possono compromettere la durabilità e che necessitano di una opportuna attenzione sono: la porosità capillare che va contenuta in quanto costituisce la via di accesso agli agenti aggressivi, la maturazione che va fatta in condizioni controllate e il rapporto a/c da minimizzare compatibilmente con le esigenze di lavorabilità.

La lisciviabilità controlla il rischio associato agli scenari di esposizione a lungo termine, per cui si ritiene che sia un parametro fondamentale da valutare soprattutto nel caso dei rifiuti di IIIa categoria.

Poiché la composizione del rifiuto può influenzare le proprietà del cemento ed i tempi di presa, è necessario sviluppare una serie di prove di pre-qualifica per giungere alla formulazione migliore.

Si ribadisce come i criteri di accettazione dei rifiuti radioattivi debbano essere vincolati al tipo di ambiente in cui i rifiuti condizionati andranno di volta in volta allocati. Solo sulla base delle condizioni previste è possibile impostare una gestione corretta in quanto queste si riflettono su parametri fondamentali quali spessori dei contenitori, aggressività dell'ambiente circostante ecc nonché sulla analisi degli scenari a lungo termine.

Bibliografia

- APAT Guida Tecnica N° 26. 1987
- Asavapisit S., Fowler G., Cheeseman C.R.. Solution Chemistry During Cement Hydration in the Presence of Metal Hydroxide Wastes. Cement and concrete research, vol 27 n° 8 pp.1249-1260, 1997
- Colleparidi M., Il Nuovo Calcestruzzo, seconda edizione Ed. Tintoretto, 2002.
- Dionisi M., I Rifiuti Radioattivi. Progetto Speciale Rifiuti Radioattivi APAT, 2005
- EPA 402-R-96-014. Stabilization/Solidification Processes for Mixed Waste. 1996
- EPA 402-R-96-017. Technology Screening Guide for Radioactively Contaminated Sites, 1996

- EPA 625-R-92-002. Handbook on Vitrification Technologies for Treatment of Hazardous and Radioactive Waste. 1992.
- IAEA Safety Standards Series 111-G-1.1 Classification of Radioactive Waste, 1994.
- IAEA Safety Standards Series TS-G-1.1 (ST-2). Advisory Material for the IAEA Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material, 2002
- IAEA Safety Standards Series TS-R-1 Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material, 2005.
- IAEA Safety Standards Series WS-R-1. Near Surface Disposal of Radioactive Waste, 1999.
- IAEA Safety Standards Series WS-R-4. Geological Disposal of Radioactive Waste, 2006
- IAEA TecDoc 864. Requirements and Methods for Low and Intermediate Level Waste Package Acceptability. 1996
- IAEA TecDoc 1397. Long Term Behaviour of Low and Intermediate Level Waste Packages Under Repository Conditions, 2004.
- IAEA Training Course Series 17. Guidebook on non-destructive testing of concrete structures, 2002.
- Nirex Report N/057/v2. Compatibility of the Nirex Waste Package Specifications with Long-term Waste Management Options, 2002.
- Nirex Report N/080. Generic Post-closure Performance Assessment. 2003.
- Nirex Report N/110. Corrosion Resistance of Stainless Steel Radioactive Waste Packages, 2004.
- Nirex Report N/122, The viability of a phased geological repository concept for the long-term management of the UK's radioactive waste, 2005.
- Nirex RMC225, r02-229. Comparison of the Nirex Waste Package Specifications with Waste Acceptance Criteria for Storage and Disposal Facilities in Other Countries, 2002.
- Nirex Technical Note 484085. Summary note for CoRWM on Repackaging of waste, 2005.
- Rinaldi G. Materiali per l'Ingegneria parte III: Materiali inorganici e non metallici. Edizioni Siderea, 1999.
- SOGIN. Rapporto finale di qualificazione del processo di condizionamento dei residui Magnox LT R 0023 Rev 00. 2006.

- SOGIN. Rifiuti liquidi Eurex. Prequalificazione delle matrici cementizie. Sintesi delle attività. SL CX 0518 (RT) Rev 01. 2007.
- Soroka I., Concrete in Hot Environments. E & Fn Spon Ed., 1993.
-