Caratterizzazione delle polveri abrasive di granato australiano e dei rifiuti che derivano dal taglio a getto d'acqua nel quadro della legislazione di radioprotezione

Bucci S.[(1)], Peroni I.[(1)], Pratesi G.[(1)], Carlesi R.[(2)], Tessa A.[(2)]

(1) ARPAT , UO RAAM Area Vasta Centro , via Ponte alle Mosse, 211 - 50144 Firenze
(2) ARPAT , Dipartimento di Firenze , via Ponte alle Mosse, 211 - 50144 Firenze

Introduzione

Il processo di taglio ad alta pressione (tecnica water-jet) abbinato all'uso di una polvere abrasiva (abrasive water jet, AWJ), è una tecnica ampiamente usata nei settori di lavorazione della pietra, dei metalli e della ceramica. La tecnica è estremamente vantaggiosa anche per l'elevata precisione, l'assenza di stress termico o meccanico indotto nel materiale da tagliare e la perdita minima di materiale nel taglio.
Il granato almandino è una sabbia abrasiva naturale, impiegata nella tecnica AWJ. Si tratta di una sabbia di colore rosato, proveniente prevalentemente dall'Australia e dall'India, associata a rocce ignee, che contiene impurezze radioattive nella matrice cristallina del granato e impurezze minerali di ilmenite, zircone e/o monazite in percentuali inferiori al 1- 2%. Il granato è importato in Italia per la distribuzione nell'Europa del sud e nei paesi del Mediterraneo.
L'impiego della tecnica AWJ è tuttavia scoraggiato dai costi piuttosto elevati dovuti all'impiego dell'abrasivo, materiale costoso e a perdere, il cui costo di smaltimento può costituire una percentuale anche piuttosto rilevante del costo complessivo della tecnica stessa. Per ovviare ai costi di smaltimento, si è sviluppata una tecnica per il riciclo e riuso di abrasivo usato. Il processo di riciclo e riuso produce comunque alla fine un rifiuto non più utilizzabile e che deve essere smaltito.

Durante una indagine su uno smaltimento illegale di rifiuti, sono state trovate diverse centinaia di big-bag contenenti una polvere estremamente fine, molto probabilmente un rifiuto proveniente da processi di taglio con acqua ad alta pressione e sabbie abrasive (AWJ). Al fine di caratterizzare i rifiuti, per individuare le modalità di smaltimento corrette, è stato effettuato uno screening radiometrico, preliminare alla definizione del piano di campionamento.

Sono stati eseguiti campionamenti sui big-bag che presentavano gli irraggiamenti maggiori (circa 1 µSv/h) e, per una rappresentatività più completa, anche su alcuni big-bag con irraggiamenti compresi fra 150 e 220 nSv/h, da sottoporre a misure di:

- spettrometria gamma ad alta risoluzione in laboratorio per la determinazione della concentrazione di attività dei radionuclidi;
- diffrattometria a raggi X (DRX) per la determinazione delle strutture cristalline presenti;
- microanalisi al microscopio elettronico a dispersione di energia (SEM-EDS) per la determinazione qualitativa degli elementi presenti.

IL PROCESSO INDUSTRIALE

Il processo di recupero delle sabbie abrasive di risulta dai processi AWJ si attua attraverso essiccazione, vagliatura e separazione volumetrica delle sabbie da recuperare, in modo da eliminare i residui di plastica, vetro, polveri metalliche e altre impurezze, mescolate all'abrasivo a causa dell'impiego nel processo di taglio. Nella sabbia di risulta è presente una frazione di particelle più fini maggiore di quella della sabbia abrasiva prima del suo impiego. Durante le varie fasi di vagliatura, le frazioni ultrafini sono aspirate e convogliate attraverso idonei filtri a maniche all'interno di bigbag. Tale residuo, detto anche polverino 500 mesh, non ha più un impiego come abrasivo e deve essere inviato allo smaltimento.
Sulla base delle informazioni disponibili i rifiuti rinvenuti potevano essere costituiti da questo polverino proveniente dal ciclo di recupero del garnet (tipo di granato almandino) esausto.

Nome Chimico	Numero CAS	Proporzione (% peso)
Granato almandino $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	1302-62-1	Superiore al 97%
Ilmenite $FeTiO_3$	103170-28-1	Inferiore al 2,0%
Carbonato di Calcio $CaCO_3$	471-34-1	Inferiore all'1,5%
Zircone $ZrSiO_4$	149040-68-2	Inferiore allo 0,2%
Quarzo SiO_2 (Silice cristallina)	14808-60-7	Inferiore allo 0,2%

Il lavoro di caratterizzazione è stato esteso anche all'impianto, presente in Toscana, che distribuisce il granato almandino nel sud Europa e recupera le sabbie abrasive di risulta dai processi AWJ.

SPETTROMETRIA GAMMA

N. di campioni Garnet	Ac-228 (Bq/kg)	Pb-214 Bi-214 (Bq/kg)
4	75 – 270	23 – 60

il garnet presenta livelli di radioattività naturale variabili e superiori ai livelli medi nei terreni e nelle rocce.

Sabbie abrasive esauste

N. di campioni rifiuti in ingresso	Ac-228 (Bq/kg)	Pb-214 Bi-214 (Bq/kg)
2	210 - 470	45 - 100

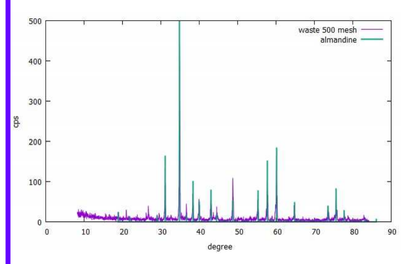
SPETTROMETRIA GAMMA

Concentrazioni di attività maggiori sono presenti in prodotti a granulometria più fine e rifiuti

Prodotti dalle operazioni di riciclo	Ac-228 (Bq/kg)	Pb-214 Bi-214 (Bq/kg)
80 mesh	130	33
120 mesh	28	11
200 mesh	120	30
350 mesh	440 - 990	90 - 220
Rifiuto in uscita 500 mesh	230 - 780	49 - 170

N. di campioni da big-bag	Ac-228 (Bq/kg)	Pb-214 Bi-214 (Bq/kg)
16	160 - 950	35 - 150

DRX

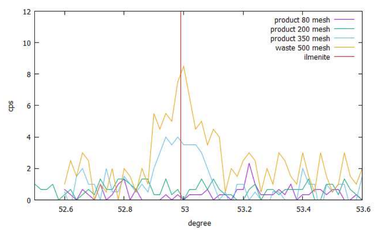


Spettro del rifiuto 500 mesh.

Insieme ai picchi del granato sono presenti altri picchi dovuti alle impurezze

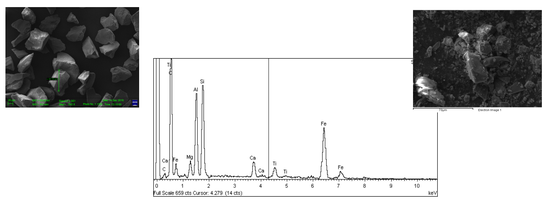
Spettro del garnet, del prodotto 200 e 350 mesh e del rifiuto 500 mesh.

L'intensità del picco dell'ilmenite aumenta all'aumentare della granulometria fine



SEM

Immagini al SEM del prodotto 200 mesh e del rifiuto 500 mesh.



Microanalisi su un campione di rifiuto 500 mesh.
Insieme ai componenti del granato sono presenti elementi riconducibili alle impurezze presenti.

Soglia di cancerogenicità per rifiuti pericolosi 0,1 % w/w (D.Lgs. 152/2006 e s.m.)

500 Bq/kg Th-232 = 120 mg/kg = 0.012% w/w
500 Bq/kg U-238 = 40 mg/kg= 0.004 % w/w

Il polverino contiene al max 0.023 % w/w del cancerogeno Th-232

è "non pericoloso"

Normativa di riferimento

La lavorazione del granato non è inclusa nell'elenco positivo delle attività lavorative soggette alla normativa italiana di riferimento per quanto riguarda il contenuto di radioattività naturale (Allegato I-bis al D.Lgs. 230/95 e s.m.i.), né prevista dalla Direttiva 2013/59/EURATOM, in corso di recepimento.
Tuttavia:

- il garnet contiene come impurezze minori alcuni minerali la cui lavorazione è soggetta alle disposizioni del D.Lgs 230/95 e s.m.i., quali l'ilmenite e lo zircone;
- dai risultati delle misure emerge che il contenuto di radionuclidi naturali nel garnet e nel rifiuto può essere significativo dal punto di vista della radioprotezione e in alcuni casi (campioni prelevati da big bag) superiore ai livelli di allontanamento indicati nella Radiation Protection 122-parte II.

Se i rifiuti fossero da considerare soggetti alla norma citata, allora il livello di concentrazione con cui è necessario confrontare i risultati delle analisi sarebbe pari a 500 Bq/kg sia per la serie del torio che dell'uranio, che vanno sommati.
Poichè non è soggetto alle disposizioni di cui al Capo III-bis del D.Lgs. 230/95 e s.m.i., il polverino deve essere smaltito in ottemperanza alle disposizioni del D.Lgs. 152/2006 e s.m., tenendo comunque anche conto, nel documento di valutazione dei rischi per i lavoratori, di alcuni aspetti di radioprotezione, per quanto attiene alle operazioni connesse allo smaltimento del materiale.

CONCLUSIONI

Dalle analisi effettuate si può concludere che:

- campioni di prodotti a granulometria più fine hanno in media concentrazioni di radionuclidi naturali maggiori della materia prima e dei prodotti a granulometria superiore;
- la concentrazione dei minerali presenti come impurezze nel garnet aumenta nei prodotti e nel polverino;
- un aumento di concentrazione delle impurezze (che contengono radionuclidi) può essere almeno in parte responsabile della maggiore radioattività di prodotti e rifiuto rispetto al garnet originale.

Dal confronto con la normativa emerge che:

- non si applica la disciplina al Capo III-bis, art. 10-bis, c. 1, lettere- c) e d);
- nonostante alcuni valori di concentrazione di attività, anche in campioni di rifiuti destinati a smaltimento, superino 500 Bq/kg (livello di allontanamento incondizionato RP 122 parte II), il polverino deve essere smaltito in ottemperanza alle disposizioni del D.Lgs. 152/2006 e s.m., tenendo anche conto, nel DVR per i lavoratori, di alcuni aspetti di radioprotezione, per quanto attiene alle operazioni connesse allo smaltimento del materiale;
- il polverino è non pericoloso ai sensi del DLgs. 152/2006 e s.m., fino a concentrazioni di attività di Th-232 ≥ 5000 Bq/kg, quando la concentrazione del radionuclide (cancerogeno) supera 0.1 % in peso.

Per informazioni
s.bucci@arpat.toscana.it

Regione Toscana
Diritti Valori Innovazione Sostenibilità