

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Físico-Química de los Procesos Industriales



TESIS DOCTORAL

**Proceso de acondicionamiento de residuos radiactivos
líquidos de media actividad**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Fernanda Sánchez Ojanguren

Madrid, 2015

710
1980
135

María Fernanda Sánchez Ojanguren



* 5 3 0 9 8 6 6 3 9 8 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-041010-8

PROCESO DE ACONDICIONAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS LIQUIDOS DE MEDIA ACTIVIDAD

Departamento de Físico-Química de los procesos industriales

Facultad de Ciencias Químicas

Universidad Complutense de Madrid

1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 135/84

© María Fernanda Sánchez Ojanguren
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-19177-1984

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**PROCESO DE ACONDICIONAMIENTO
DE RESIDUOS RADIATIVOS LIQUIDOS
DE MEDIA ACTIVIDAD**

TESIS DOCTORAL

POR

MARIA FERNANDA SANCHEZ OJANGUREN

MADRID, 1982

El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Combustibles Irrradiados y Residuos Radiactivos de la Junta de Energía Nuclear, por iniciativa de su Director, Prof. Dr. Baldomero López Pérez, a quien expreso mi más sincero y profundo agradecimiento.

Quiero agradecer al Jefe de la Sección de Soporte Tecnológico de Residuos Radiactivos, Dr. D. Valentín González García la aportación de ideas, sugerencias y trabajo así como la dirección de este estudio, sin las cuales no se hubiera culminado.

Así mismo, quiero agradecer al Prof. D. Luis Gutierrez Jodra por la presentación de este trabajo.

Finalmente, agradezco a todas aquellas personas que de una u otra forma me han prestado su valiosa colaboración y al Instituto de Estudios Nucleares por su ayuda económica

INDICE

1. INTRODUCCION.	1
1.1. Planteamiento del problema	2
1.2. Objetivo y alcance del presente trabajo	8
2. RESIDUOS RADIATIVOS	10
2.1. Ciclo del Combustible Nuclear	10
2.1.1. Parte final del ciclo	15
2.1.1.1. Reelaboración del combustible irradiado	17
2.1.1.2. Residuos generados en la reelaboración.	24
2.1.1.3. Tratamiento de los residuos radiactivos	26
2.1.1.3.1. Residuos de alta actividad	28
2.1.1.3.2. Residuos de actividades baja e intermedia	33
2.1.1.4. Almacenamiento y evacuación	41

3. PROCEDIMIENTOS DE DESNITRACION DE RESIDUOS RA- DIATIVOS	46
3.1. Introducción	46
3.2. Métodos a baja temperatura	49
3.2.1. Desnitración con formaldehído	49
3.2.2. Desnitración con paraformaldehído	50
3.2.3. Desnitración con sacarosa	51
3.2.4. Desnitración con ácido fórmico	52
3.3. Métodos a alta temperatura	56
3.4. Comparación de los procesos a alta y baja tem- peratura	59
4. ENSAYOS PRELIMINARES DE LA DESNITRACION CON ACIDO OXALICO A BAJA TEMPERATURA	61
4.1. Antecedentes	61
4.2. Objetivo y desarrollo	64
4.3. Equipo utilizado	66
4.4. Procedimiento experimental	67
4.4.1. Preparación de la disolución simulada	67
4.4.2. Método experimental	70
4.4.3. Toma de muestras	70
4.4.4. Método de análisis	71
4.5. Resultados	72
4.5.1. Ensayos sin adición de cationes metá- licos	72
4.5.2. Ensayos con adición de cationes metá- licos en la misma proporción en que aparecen en los residuos reales	73
4.5.3. Ensayos con adición de cationes metá- licos en mayor proporción de la que aparecen en los residuos reales	73

4.5.4. Ensayos con adición de los cationes metalicos que no aparecen en los re- siduos reales	79
4.6. Sistema más idoneo de reacción	80
5. ESTUDIO CINETICO	82
5.1. Variables consideradas	82
5.1.1. Influencia de la composición	83
5.1.2. Influencia de la temperatura	86
5.2. Equipo experimental	86
5.2.1. Equipo utilizado para la determinación de la influencia de las composiciones	86
5.2.2. Equipo utilizado para la determinación de la influencia de la temperatura	88
5.3. Procedimiento experimental	90
5.3.1. Determinación de la influencia de la composición	90
5.3.2. Determinación de la influencia de la temperatura	91
5.3.2.1. Toma de muestra	91
5.4. Resultados experimentales	92
5.4.1. Composición de los gases generados	92
5.4.2. Composición del líquido reaccionado	95
5.4.3. Conversiones	96
5.4.4. Relación molar experimental	98
5.4.5. Variación de la composición de los reac- tivos con el tiempo	99
5.4.6. Ideas sobre el mecanismo de reacción	99
5.4.7. Orden de reacción	104
5.4.7.1. Ejemplo del método de cálculo	104
5.4.8. Constante de velocidad de reacción	113

5.4.8.1. Comprobación de la ecuación cinética	114
5.4.9. Estudio de la reacción a diferentes temperaturas	119
5.4.9.1. Ensayo a 76° C	119
5.4.9.2. Ensayo a 88,5° C	121
5.4.9.3. Cálculo de la energía de activación y del factor preexponencial	122
5.4.10. Tonalidad térmica de la reacción	123
5.5. Interpretación de resultados	127
5.5.1. Influencia de las distintas variables sobre la velocidad de reacción	127
5.5.1.1. Concentración de nitrato <u>sódico</u>	127
5.5.1.2. Concentración de ácido oxálico	127
5.5.1.3. Concentración de manganeso	129
5.5.1.4. Concentración de ácido <u>fosfórico</u>	133
5.5.1.5. Temperatura	136
5.5.1.6. Comentarios	136
5.5.2. Influencia de las distintas variables sobre la conversión de nitrato	139
6. APLICACION PRACTICA: SOLIDIFICACION DE LOS RESIDUOS RADIOACTIVOS SIMULADOS	144
6.1. Introducción	144
6.2. Características de las formas sólidas de los residuos radiactivos	145
6.3. Vidrios al fosfato	148

6.3.1. Características de los vidrios al fosfato con alto contenido en aluminio y sodio	149
6.3.2. Preparación de los vidrios aluminio-fosfato-sódicos	151
6.3.2.1. Composición de los vidrios	151
6.3.2.2. Método operativo	152
6.3.2.3. Resultados experimentales	155
6.3.2.4. Comentarios	156
6.3.2.5. Determinación de la influencia del tratamiento térmico sobre las características de los vidrios	157
6.3.3. Adición de óxido de cinc como estabilizador de la red	158
6.3.3.1. Método operatorio	160
6.3.3.2. Resultados experimentales	161
6.3.3.3. Comentarios	166
7. RESUMEN Y CONCLUSIONES	169
7.1. Resumen	169
7.2. Conclusiones	174
8. ANEXO I.-ESTUDIO ECONOMICO.	180
9. BIBLIOGRAFIA	199

1. INTRODUCCION

La evolución de la sociedad ha originado un desarrollo y progreso tecnológico, que como toda actividad humana, provoca un deterioro en el medio ambiente.

La industria energética es una pieza clave de este desarrollo y como toda industria da lugar a contaminantes. La producción de energía se realiza a partir de fuentes renovables y no renovables. La capacidad de generación de las primeras supone alrededor del 15% del total. Luego la mayoría de la energía producida tiene como origen las fuentes no renovables: carbón, petróleo, gas, nuclear y petróleo y gas no convencionales.

La generación de energía termoeléctrica a partir de la fisión nuclear origina residuos que por sus características especiales, son controlados rigurosamente y motivo de investigación continua desde su descubrimiento.

En la actualidad la energía nuclear aporta aproximadamente el 4,5% de la energía primaria mundial y en el futuro, al margen de cuestiones políticas, se prevé que aumente hasta el 31% del total para el año 2020.

Este aumento de producción conlleva un aumento de la generación de los residuos radiactivos.

Por ello, aparte de las soluciones técnicas actuales, se continúa la investigación de nuevos reactores nucleares que generan menos residuos, de métodos de tratamiento y descontaminación más eficaces y de soluciones de acondicionamiento y almacenamiento más seguros. Con todo ello se pretende minimizar el impacto sobre el medio ambiente que origina la industria nuclear.

Dentro de esta filosofía se enmarca el presente trabajo de investigación.

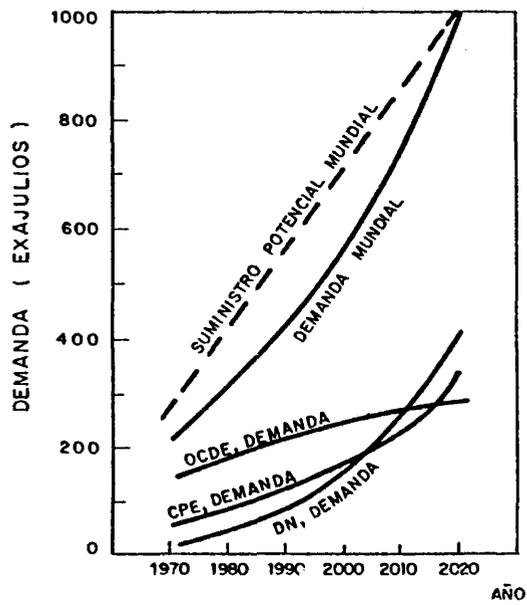
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Para conseguir el desarrollo económico a escala mundial, es necesario consumir cantidades crecientes de energía (1).

En la figura 1 se detalla la evolución de las demandas regionales y global de energía. Es interesante destacar que para el año 2020 la demanda global de energía primaria será de aproximadamente 1000 EJ/año, algo más de tres veces la presente, a la que la energía nuclear aportará el 5, 13 y 31% en los años 1985, 2000 y 2020, respectivamente.

De acuerdo con esto, la producción de energía a partir de la fisión nuclear experimentaría un aumento lineal hasta el año 2000, a partir del cual se produciría un incremento brusco.

Por otro lado para poder cubrir esta producción la previsión mundial de potencia nuclear instalada en (GWe), se puede cifrar de la manera siguiente:



OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (naciones industrializadas con economía de mercado)

CPE: Naciones de economía centralizada

DN: Naciones en vias de desarrollo

FIG. 1 - PROYECCION DE LA DEMANDA DE ENERGIA.

TABLA 1.- PREVISION MUNDIAL DE POTENCIA NUCLEAR INSTALADA (GWe).

AÑO	OECD*	MUNDO
1975	68	76
2000	800	1540
2020	2225	5000

Ahora bien, este incremento de la producción de energía primaria en base a un aumento de la potencia nuclear instalada, traería consigo, un crecimiento de la demanda de uranio, fuente de energía no renovable. Por esta razón es necesaria la aplicación de soluciones técnicas que conlleven un ahorro del combustible. Dentro de las estrategias posibles para conseguir dicho ahorro, se encuentran las siguientes:

- a) Nuevas técnicas de enriquecimiento, como por ejemplo especialmente el laser, con lo que el contenido de U-235 en colas de enriquecimiento fuera menor.
- b) Reciclado del plutonio y del uranio residual contenido en el combustible irradiado en los reactores térmicos aplicando el proceso de reelaboración. Esto supondría un ahorro de un 40% de uranio.
- c) Utilización de torio en reactores térmicos apropiados.
- d) Utilización de los reactores reproductores rápidos de ciclo de uranio y plutonio, ya que utilizan completamente el uranio natural y además producen más material fisionable del que queman.

e) Las reacciones de fusión nuclear puede que en el futuro sean aprovechadas para convertir material fértil en fisil.

De entre estas estrategias la que en estos momentos se encuentra más desarrollada, desde el punto de vista técnico y comercial, es la de la reelaboración para reciclar el uranio y plutonio contenido en el combustible irradiado. Considerando entonces esta estrategia, los requerimientos anuales mundiales de reelaboración de combustible irradiado sería los que se recogen en la Tabla 2, (2).

TABLA 2.- ESTIMACION DE LOS REQUERIMIENTOS ANUALES MUNDIALES DE REELABORACION DE COMBUSTIBLE IRRADIADO.

CAPACIDAD Tm U/año				
1980	1985	1999	1995	2000
745	1350	4215-8950	4715-9450	15000

La industria nuclear, al igual que las demás industrias, genera residuos. En el proceso de reelaboración se genera la mayor parte de los residuos radiactivos, si no en volumen total, si en actividad que sobrepasa en varios órdenes de magnitud la de los residuos restantes (ver tabla 5, Capítulo 2). Pero, debido a su característica principal, la radiactividad, son motivo de estudio permanente desde el origen de esta industria. Los límites legales para su vertido son muy bajos, por ello es imprescindible tratarlos a fin de concentrar la actividad en un volumen mínimo, obteniendo una fracción descontaminada que comprende la mayor parte del

volumen, que podrá ser evacuable de acuerdo con la normativa legal. La fracción que contiene la mayor parte de la radiactividad se inmoviliza en una matriz sólida y se almacena aislándola de la biosfera.

En la actualidad, el procedimiento de reelaboración más utilizado es el proceso PUREX. En él se generan residuos líquidos, sólidos y gaseosos, de actividades baja, intermedia y alta.

En la Tabla 4, se recogen los datos de los efluentes líquidos radiactivos generados anualmente al reelaborar 1000 Tm/a de combustibles irradiados (3), que es el orden de capacidad que se estima tendrán estas instalaciones.

El presente trabajo se centra en el tratamiento de los residuos líquidos de actividad intermedia reseñados en la Tabla 3 como concentrables, es decir, la corriente correspondiente a 18.571 m³/año de residuos, que concentrados suponen 1.428,5 m³/año. Hay que señalar que el mismo tipo de tratamiento sería aplicable a los residuos acuosos de baja actividad denominados en dicha tabla aguas residuales.

En la Tabla 4, se recogen los volúmenes de líquidos de esas características que será preciso someter a tratamiento de acuerdo con la cantidad de combustibles irradiados que previsiblemente se reelaborarán (Ver Tabla 2).

Estos volúmenes de residuos han de tratarse y acondicionarse de la manera más adecuada para que su impacto en el medio ambiente sea mínimo.

TABLA 3.- RESIDUOS LIQUIDOS RADIATIVOS GENERADOS EN EL REPROCESO DE 1000 Tm MEDIANTE EL METODO PUREX.

ACTIVIDAD	TRATAMIENTO PREVIO A LA INMOVILIZACION	TIPO DE RESIDUO	CANTIDAD m ³ /a
ALTA	CONCENTRABLE	DISOLUCION ACUOSA. PRIMER CICLO DE EXTRACCION.	714
INTERMEDIA	CONCENTRABLE	DISOLUCION ACUOSA CON NITRATO SODICO DISUELTO.	18.571
	INMOVILIZABLE EN MATRIZ SOLIDA SIN PRETRATAMIENTO	RESINAS GRANULARES	89
		RESINAS EN POLVO	304
		CONCENTRADOS DE EVAPORACION	86
	CONCENTRABLE	QUEROSENO/TBP	1.857
	INMOVILIZABLE EN MATRIZ SOLIDA SIN PRETRATAMIENTO	DISOLUCION ACUOSA DE LAVADO DE QUEROSENO NO RECIRCULADO	344
BAJA	CONCENTRABLE	DISOLUCIONES ACUOSAS RESIDUALES	41.357
	INMOVILIZABLE EN MATRIZ SOLIDA SIN PRETRATAMIENTO	DISOLUCION ACUOSA CON BARROS Y COADYUVANTES DE FILTRACION	111
		DISOLUCIONES ALCALINAS DE LAVADO	155
		CONCENTRADO DE DESCONTAMINACION	54
BAJA CON TENIENDO EMISORES ALFA	INMOVILIZABLE EN MATRIZ SOLIDA SIN PRETRATAMIENTO.	AGUAS RESIDUALES QUIMICAS	20

TABLA 4.- ESTIMACION DEL VOLUMEN ANUAL MUNDIAL DE RESIDUOS LIQUIDOS DE ACTIVIDAD INTERMEDIA CONCENTRABLES PROCEDENTES DEL PROCESO PUREX DE REELABORACION.

	1980	1985	1990	1995	2000
SIN CONCENTRAR	14.000	25.000	123.481	132.860	280.000
CONCENTRADO	1.100	2.000	9.498	10.219	22.000

1.2. OBJETIVO Y ALCANCE DEL PRESENTE TRABAJO.

Este trabajo se enmarca en la línea de investigación que se viene desarrollando en el Departamento de Combustibles Irrradiados y Residuos Radiactivos, de la Junta de Energía Nuclear.

La investigación presenta un doble objetivo general. De un lado el estudio de la desnitración de los residuos líquidos radiactivos, de actividad intermedia con alto contenido en nitrato sódico, mediante ácido oxálico. De otro lado la determinación de una formulación vítrea adecuada para la incorporación de dichos residuos, una vez desnitrados y secos.

Dentro del estudio de la reacción, se plantearon dos objetivos:

1. Estudio de la viabilidad de la desnitración para varios sistemas reaccionantes a temperatura de ebullición.
2. Establecimiento del modelo cinético que describa el

sistema elegido en un rango apropiado de las variables.

Por su parte, respecto a la determinación de formulaciones vítreas los objetivos marcados fueron:

1. Obtención de un vidrio de baja temperatura de fusión, con elevada capacidad para incluir en su estructura iones sodio.
2. La formulación vítrea elegida ha de tener alta estabilidad frente al ataque químico, en general, y al agua en particular.

Luego en ambas vertientes se trata de iniciar la investigación sobre un nuevo procedimiento de tratamiento y acondicionamiento de dicho tipo de residuos, y la obtención de datos de diseño que permitieran su posterior aplicación a escala de planta piloto.

Si el método propuesto, presenta la flexibilidad deseada podría ser posible incluso el tratamiento de residuos que tengan alto contenido en ión nitrato, aún no siendo en forma de nitrato sódico como en el caso estudiado. Así podría aplicarse a la desnitración del ácido nítrico y del nitrato de aluminio, compuestos ambos contenidos en los residuos del proceso Purex y de la reelaboración de combustibles irradiados de reactores tipo MTR, respectivamente.

2. RESIDUOS RADIATIVOS

2.1. CICLO DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR.

La generación de energía mediante la utilización de la fisión nuclear precisa la realización de una serie de operaciones y procesos que, comenzando con la extracción del mineral de uranio, culmina con la fabricación de los elementos combustibles que son compuestos o aleaciones de uranio cuyas propiedades y características dependen del tipo de reactor en el que vayan a ser utilizados.

Durante el funcionamiento del reactor, el combustible se transforma enriqueciéndose en nuevos elementos generados por la fisión del elemento fisionable y por captura neutrónica y que actúan de forma que hacen perder reactividad al elemento combustible, por lo que ha de descargarse regularmente del reactor. A partir de este momento son posibles dos estrategias relativas al futuro del combustible irradiado: la de su reelaboración, entendiéndose por tal el tratamiento de los combustibles para separar los elementos fisionables que pueden ser reutilizados en el reactor, de los productos de fisión y transuránidos, y la de no reelaboración (2). Este es el punto más sensible y controvertido tanto a nivel técnico-económico como político del ciclo del combustible nuclear. En efecto, estas estrategias dependen de la política de utilización de los materiales fisionables contenidos en los combustibles

irradiados y, en menor medida, de la forma en que se piensen confinar los desechos radiactivos producidos en el reactor.

La consideración de los diferentes tipos de reactores junto con las posibles estrategias aplicables, conducen a los siguientes ciclos del combustible:

- a) Ciclo del combustible de reactores de agua ligera en régimen de paso único.
- b) Ciclo del combustible, en régimen de paso único, basado en reactores de agua pesada.
- c) Ciclo de reactores reproductores rápidos, con reelaboración y reciclado del plutonio.
- d) Ciclo del combustible de reactores de agua ligera con reelaboración y reciclado.
- e) Ciclo del combustible de reactores de agua pesada con reelaboración y reciclado del plutonio, utilizando como combustible uranio o uranio/torio.
- f) Ciclo de reactores de alta temperatura, con reproceso y reciclado, de combustibles uranio/torio.

Desde que se comenzó a utilizar la fisión nuclear en la generación de energía, se hablaba del ciclo del combustible, por la posibilidad que existía de la reutilización, en ciclo cerrado, de los elementos fisionables contenidos en el combustible irradiado. Por esto se continua utilizando esa nomenclatura pues es evidente que los dos primeros apartados (a y b) no son ciclos, ya que no reutilizan el uranio y el plutonio que todavía contiene el elemento combustible, mientras que los cuatro últimos si son realmente ciclos. En la figura 2 se presenta, de forma general, el ciclo del combustible nuclear.

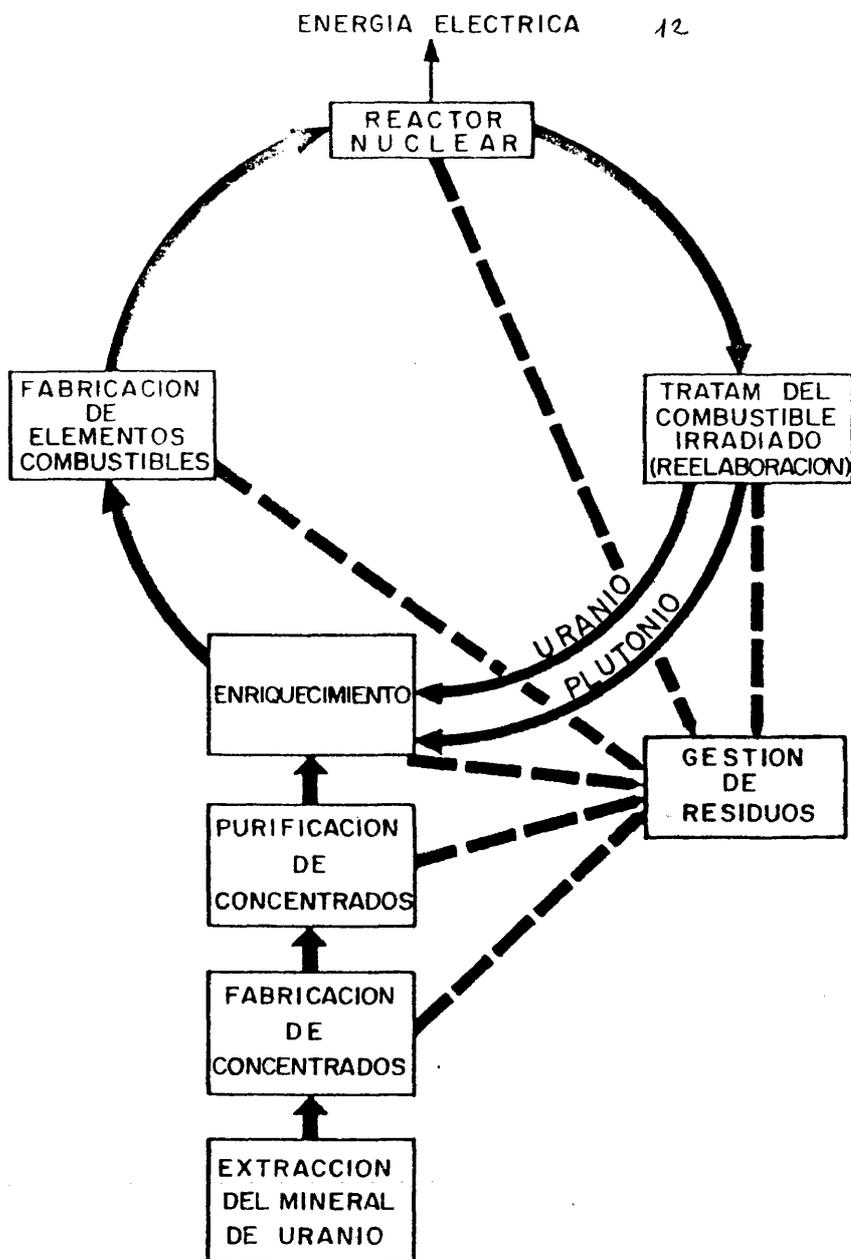


FIG. 2 .- EL CICLO DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR
Ciclo con reelaboración y uranio enriquecido.

Considerando solamente las operaciones y procesos que integran el ciclo y teniendo en cuenta que en los reactores de agua ligera, agua pesada y alta temperatura la fisión se produce mediante neutrones térmicos (con velocidad inferior a la de su aparición, mediante moderación), los siete ciclos considerados más arriba puedan resumirse en tres, que se presentan en la figura 3. Las etapas de cada ciclo son:

- Ciclo de combustible de paso único, el combustible irradiado no se reelabora sino que se almacena en seco o en piscina hasta su evacuación definitiva, por ejemplo por acondicionamiento y almacenamiento definitivo en un repositorio geológico profundo.
- Reciclado en reactores térmicos, se reelabora el combustible irradiado y el uranio y el plutonio se separan de los productos de fisión que, después de su acondicionamiento, se almacenan en un repositorio geológico profundo. El uranio y el plutonio se reciclan a nuevos elementos combustibles de reactores del mismo tipo que el que ha producido el plutonio. También podría reciclarse solo el uranio y almacenar el plutonio o al contrario, o reciclarlos a reactores reproductores.
- Reciclado en reactores reproductores rápidos, el combustible irradiado se reelabora de modo análogo al caso anterior fabricándose con el uranio y el plutonio nuevos elementos combustibles. Si funcionan adecuadamente, estos reactores pueden producir algo más plutonio que el que consumen (de aquí el nombre de "reproductor"), y el modo exacto de funcionamiento depende de la necesidad de plutonio.

Tanto el reciclado en reactores térmicos como en reactores

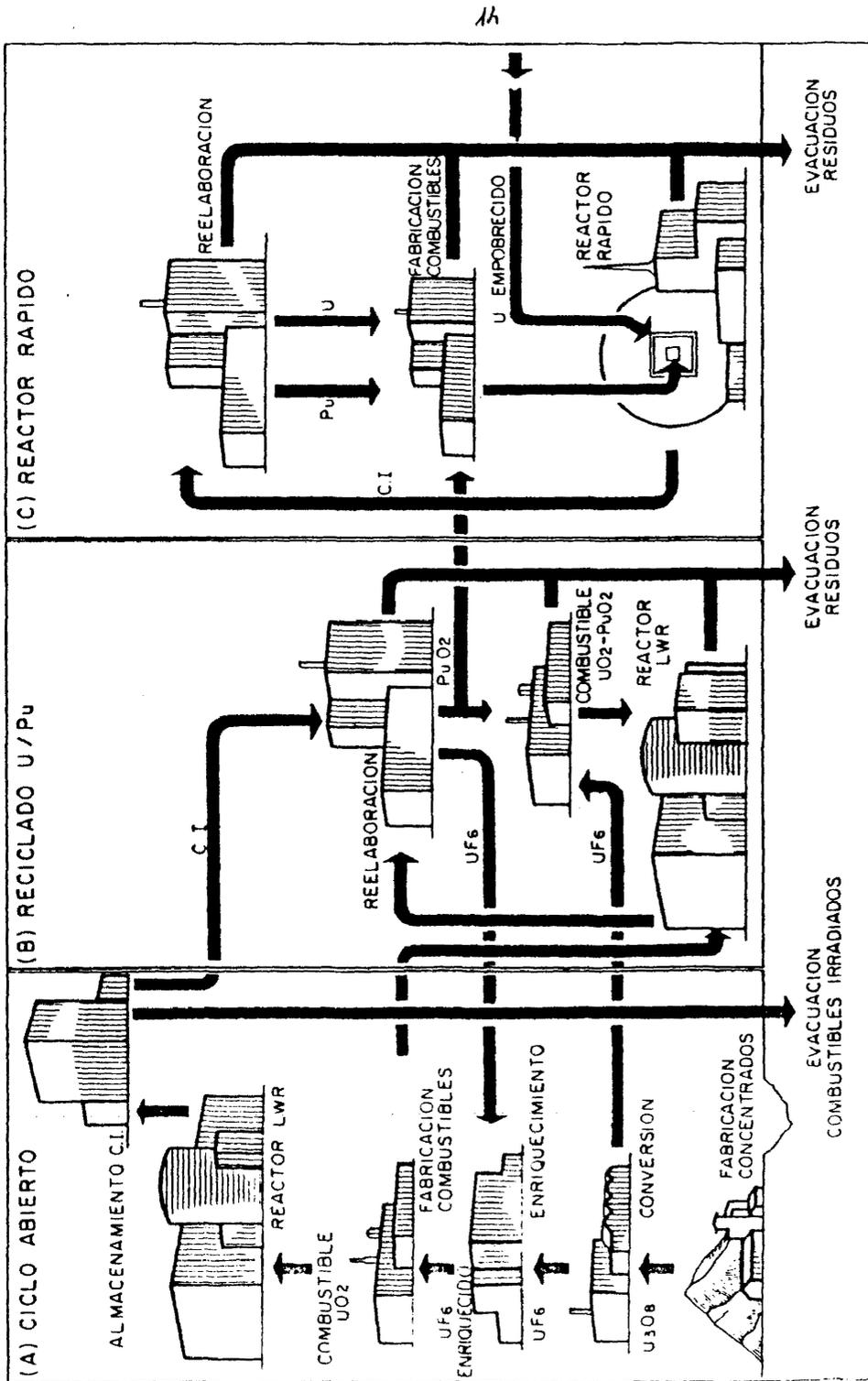


FIG. 3 - PRINCIPALES CICLOS DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR

reproductores rápidos precisa instalaciones para almacenar el plutonio separado hasta que se recicle y medios para transportar el plutonio de un almacenamiento a otro, así como plantas de reelaboración y de fabricación de combustible e instalaciones de almacenamiento o evacuación de residuos.

Todas las operaciones que llevan consigo el manejo de materiales radiactivos son generadoras de residuos, ya sea por contaminación o activación de otros materiales, o bien por desecho del propio material radiactivo o subproducto de algunas operaciones.

Las fuentes principales productoras de residuos por actividad o por volumen, dentro del ciclo del combustible son:

- Etapas de extracción y purificación del mineral, enriquecimiento y fabricación del elemento combustible.
- Producción de residuos por los reactores de potencia.
- Residuos procedentes del tratamiento de combustibles irradiados.

En la tabla 5 (4) se presentan las cantidades de residuos, así como su actividad por Gwe/año.

2.1.1. Parte final del ciclo

Dentro de las distintas etapas del ciclo del combustible nuclear merece especial interés la parte final de dicho ciclo en la que este trabajo está enmarcado. Por ello, y para una mejor comprensión de la procedencia y de la naturaleza de los residuos líquidos radiactivos objeto del estudio, se

TABLA 5.- RESIDUOS SOLIDOS GENERADOS EN EL CICLO DEL COMBUSTIBLE*. (Por GWe/a).

<u>Uranio</u>				
- Tierras y estériles producto de la extracción de uranio.	50.000 m ³	50 Ci	1 mCi/m ³	Ra 222 (α)
- Fabricación de los combustibles y enriquecimiento.	50 m ³	100 Ci	2 Ci/m ³	α
<u>Reactor</u>	800 m ³	4.10 ³ Ci	5 Ci/m ³	β α
<u>Reelaboración de los combustibles</u>				
- Productos de fisión concentrados.	15 m ³	3.10 ⁷ Ci	2.10 ⁶ Ci/m ³	α β γ
- Vainas	10 m ³	3.10 ⁵ Ci	3.10 ⁴ Ci/m ³	α β γ
- Efluentes solidificados y residuos tecnológicos (FA + MA)	200 m ³	2.10 ⁴ Ci	10 ² Ci/m ³	α β γ

* No se incluyen los residuos producidos por el desmantelamiento de las instalaciones Nucleares correspondientes.

resumen a continuación los procesos de reelaboración, tratamiento y almacenamiento de residuos.

2.1.1.1. Reelaboración del combustible irradiado

Los estudios sobre el tratamiento de la separación de los elementos presentes en las barras de uranio natural irradiado, comenzaron en Estados Unidos durante la segunda guerra mundial dentro del Proyecto Manhattan. Los esfuerzos se concentraron sobre la extracción del plutonio, por el procedimiento del fosfato de bismuto.

Después de la segunda guerra mundial la investigación se centró en la separación del uranio y el plutonio por el método REDOX. Este método permitió, por primera vez la extracción de uranio y plutonio, mediante la utilización de la metil-isobutil-cetona (hexona). Pero presenta el inconveniente de que dicho disolvente extractivo es atacado por el ácido nítrico, que es el reactivo utilizado para la disolución del combustible irradiado, debido a que reduce la masa de residuos sólidos y porque puede ser recuperado fácilmente por destilación (5).

Por ello, después se utilizó otro disolvente, el fosfato de tributilo (TBP), desarrollando el método PUREX (Plutonio, Uranio, Refinado por Extracción) que permite la coextracción del uranio y del plutonio sin la mayor parte de los problemas inherentes al REDOX. EL proceso PUREX fué utilizado a escala industrial en 1954, en la planta militar de reelaboración de Savannah River (Carolina del Sur). El paso siguiente fué el desarrollo de la investigación, a nivel de laboratorio

y de planta piloto, para adaptar el proceso PUREX a combustibles de dióxido de uranio enriquecido. En 1960 se montó la primera unidad comercial de tratamiento.

En esta época se desarrollan sin éxito otros procedimientos tales como el BUTEX que utiliza como disolvente éter -dibutoxidietílico y el AQUAFLUOR, éste es semejante al PUREX, pero en él los residuos de los productos de fisión no son almacenados temporalmente como líquidos, sino que son calcinados y transformados en sólidos. Las primeras etapas de este proceso son semejantes a las del PUREX, que luego se describen, pero la purificación de uranio se realiza por fluoración.

Antes de que el proceso PUREX se impusiera como el único método de separación de combustibles nucleares, se propusieron y ensayaron numerosos métodos; se han recopilado 32 diferentes. Los procesos aplicados por "vía acuosa" se basan sobre todo en la extracción con disolventes. Existen procesos pirometalúrgicos, electroquímicos, químicos y otros que utilizan como base la naturaleza oxireductora de los elementos pesados (6).

Especial atención merecen dos métodos que se consideran como los más importantes en el plano industrial: El método PUREX de una parte, que es el único utilizado actualmente, y el método por "vía seca" que presenta ventajas sobre el primero, sobre todo en el caso de combustibles fuertemente irradiados de reactores reproductores rápidos, pero que de momento está lejos de ser asequible.

Las operaciones iniciales a las que se somete el combustible irradiado son comunes para ambos métodos. Una vez

descargado el combustible y después de un período de enfriamiento de unos 3 meses en la piscina situada en el reactor se envía a la planta de reelaboración, donde se almacena nuevamente.

Las consecuencias más importantes del enfriamiento son: 1) La actividad beta y gamma disminuye hasta un nivel para el que ya no es importante la descomposición radiolítica de los reactivos a utilizar en el tratamiento, 2) los productos de fisión de período corto decaen casi totalmente, lo que simplifica la operación de reproceso, puesto que se reduce el número de impurezas que hay que eliminar del combustible irradiado.

Antes de aplicar el proceso PUREX son necesarias dos operaciones: el cizallamiento de los elementos combustibles en trozos de algunos centímetros de longitud y la disolución del óxido de uranio, para separarlo de la vaina, mediante ataque químico de los trozos de combustible con ácido nítrico a ebullición que disuelve al óxido y no los trozos de vaina de zircaloy; las pequeñas cantidades de productos de corrosión que pasan a la disolución no constituyen un problema en el tratamiento.

El método PUREX se basa en las propiedades de extracción selectiva de los iones UO_2^{++} y Pu^{4+} por un disolvente orgánico: el fosfato de tributilo (TBP). En la figura 4 se presenta un esquema, simplificado, del proceso PUREX. En el primer ciclo de extracción los productos de fisión (P.F.) y los transplutónidos permanecen en la fase acuosa que se origina en la disolución en ácido nítrico de los trozos de los elementos de combustible, mientras que el Pu^{4+} y el UO_2^{++} pasan

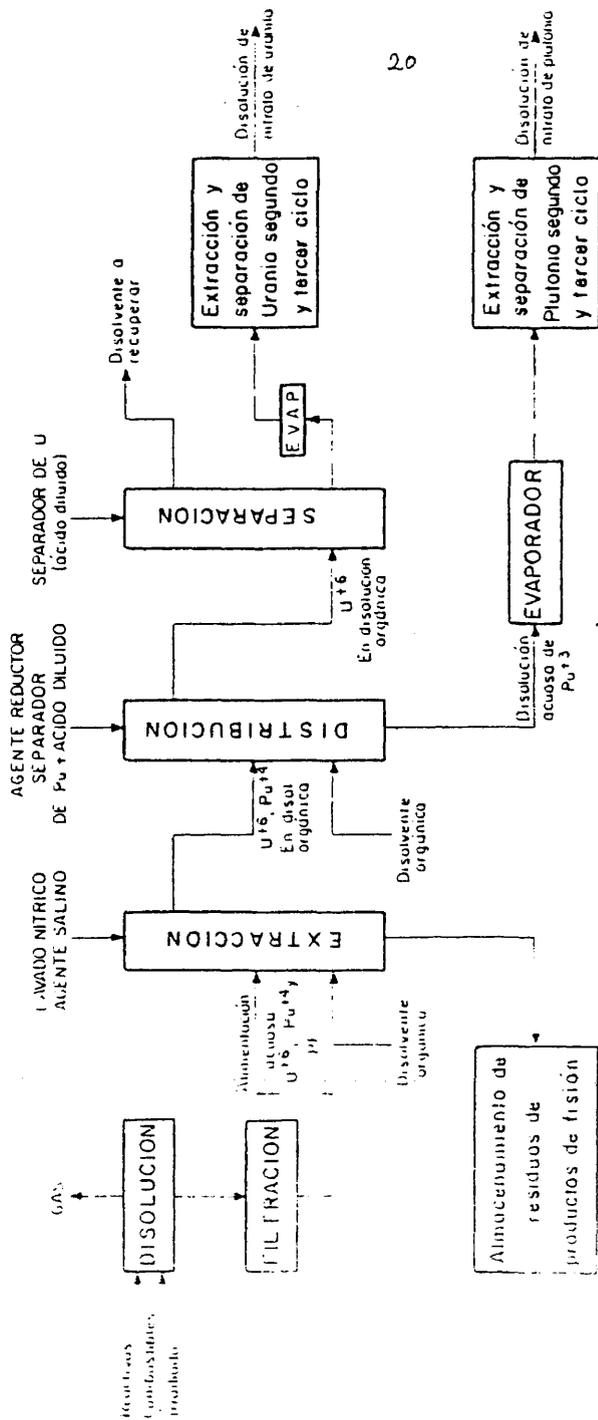


FIG. 4 - DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO PUREX

a la fase orgánica en forma de complejos de TBP. La fase acuosa constituye los residuos líquidos de alta actividad y se almacena en depósitos de acero inoxidable. La siguiente operación consiste en recuperar el plutonio en fase acuosa, y mantener el uranio en la fase orgánica. Para realizar este se reduce el plutonio en la segunda columna al estado trivalente mediante procesos químicos o electroquímicos. En estas condiciones el plutonio pasa a la fase acuosa mientras que el uranio, que no ha sido afectado por esta reducción, se mantiene en la fase orgánica.

La tercera etapa de este primer ciclo consiste en la reextracción del uranio contenido en la fase orgánica poniéndola en contacto con una disolución diluida de ácido nítrico a una temperatura determinada. Los procesos de extracción se realizan en aparatos donde las dos fases acuosa y orgánica se ponen en contacto en contracorriente. Tres dispositivos, el mezclador sedimentador, la columna pulsante y el extractor centrífugo se utilizan con tiempos de contacto diferentes (del orden de 1 hora para los dos primeros y de algunos segundos para el último). Estos tiempos de contacto tienen especial importancia en el caso de los combustibles irradiados debido a los efectos de la radiación sobre el TBP, sobre todo en el primer ciclo de extracción. Se efectúan dos o tres ciclos completos de separación, para obtener la pureza deseada de uranio y plutonio.

Debido a las altas concentraciones de plutonio que aparecen en algunas etapas del proceso, es necesario vigilar que no se alcancen valores próximos a la criticidad, aumentando el riesgo del comienzo de una reacción en cadena. Esto se controla mediante la adición de absorbentes de neutrones como

gadolinio o hafnio.

El reproceso por vía seca está únicamente estudiado, en la actualidad, a escala de laboratorio. Se basa en la diferencia de volatilidad entre los fluoruros UF_6 , PuF_6 y los fluoruros de los productos de fisión MF_3 y MF_4 (Siendo M un producto de fisión).

En la figura 5 se representan las distintas etapas, que se describen a continuación:

- Preparación de un polvo homogéneo de óxido de uranio y de plutonio a partir del combustible irradiado.
- Fluoración de los óxidos por fluor y desublimación mediante refrigeración.
- Separación de U/Pu por volatilización de UF_6 y PuF_6 y reducción del PuF_6 a PuF_4 con carbónico gaseoso. El PuF_4 precipita en estas condiciones mientras que el uranio queda como gas en forma de UF_6 .
- El compuesto de plutonio así obtenido debe ser purificado debido a que solamente está parcialmente descontaminado.

Este método presenta ventajas: ausencia de compuestos orgánicos sensibles a la degradación por radiación, menor volumen de residuos, lo que simplifica los problemas de tratamiento y almacenamiento. Luego podría parecer interesante tanto desde el punto de vista económico como del de seguridad.

De los ensayos realizados a escala de planta piloto se obtuvieron resultados poco satisfactorios. En particular la recuperación de plutonio es muy incompleta. El rutenio se encuentra distribuido uniformemente por todo el sistema, los productos

ELEMENTOS COMBUSTIBLES 20
($UO_2 - PuO_2$ vainas, etc.)

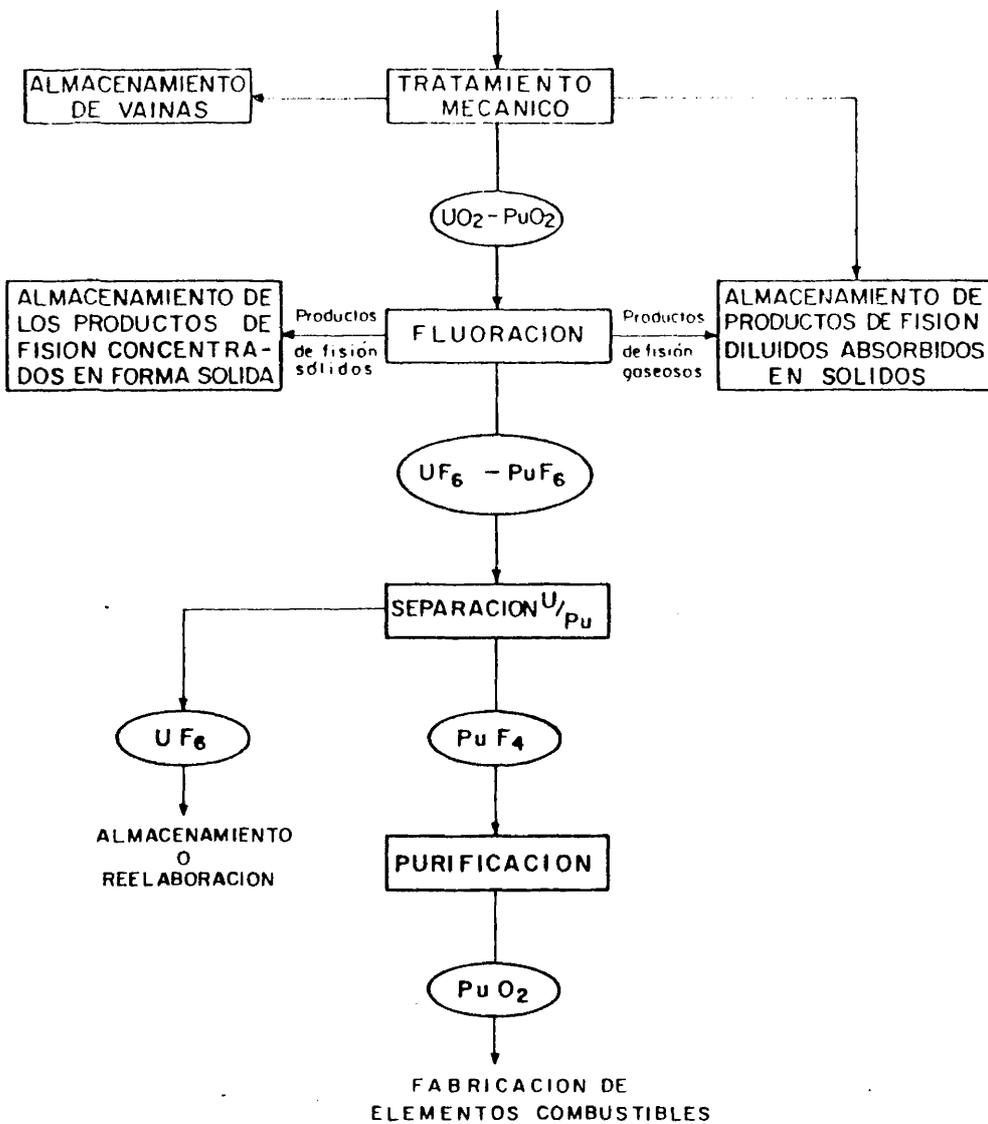


FIG. 5 .- DIAGRAMA DEL TRATAMIENTO DE FLUORACION

obtenidos se descontaminan mal y es necesario una purificación complementaria, por ejemplo, mediante la aplicación de un ciclo del método PUREX.

Parte de las dificultades que aparecen se deben al desconocimiento de la naturaleza de los compuestos fluorados, de los mecanismos de la reacción y de la dificultad y reactividad química que presentan este tipo de compuestos.

2.1.1.2. Residuos radiactivos generados en la reelaboración.

Las instalaciones de reelaboración de los combustibles irradiados constituyen la principal fuente de residuos generados en la industria nuclear considerando su radiactividad (ver tabla 5).

Estos residuos pueden clasificarse en tres grupos, según su estado físico:

- Efluentes gaseosos generados en la disolución del combustible nuclear.
- Efluentes líquidos, de procedencias diversas, que contienen diferentes cantidades de productos de fisión.
- Residuos sólidos (vainas del combustible, filtros, resinas y piezas de equipo).

Los efluentes gaseosos se componen de una mezcla de aire, óxidos de nitrógeno, hidrógeno, los gases nobles xenón y kriptón, iodo, dióxido de carbono y tritio (7). El aire aparece porque se utiliza como purga en los aparatos de medida y como fluido motor para el trasvase de líquidos, los óxidos de nitrógeno aparecen como consecuencia de la disolución del

dióxido de uranio con ácido nítrico, el hidrógeno se genera por radiolisis del agua y el resto de los componentes son productos de fisión.

Por tonelada de elemento combustible, se evacúan a tratamiento unos 2200 metros cúbicos de gases, de los que 2000 m³ son aire, 200 m³ óxidos de nitrógeno, 2 m³ de xenón, que prácticamente no tiene actividad, 200 litros de kriptón-85 radiactivo, 50 litros de iodo-129, 10 cm³ de dióxido de carbono-14 y unos 500 cm³ de tritio.

Los efluentes líquidos suelen segregarse en tres corrientes principales que se las denomina de alta, intermedia y baja actividad. Las cantidades y composiciones dependen, en gran manera, del diagrama de flujo que se utilice en la planta de reelaboración considerada pero, en líneas generales, pueden tener los volúmenes, composiciones y procedencias siguientes:

- Residuos de alta actividad, constituidos por el refinado de primer ciclo, tienen una actividad β - γ de unos $2,4 \cdot 10^5$ Ci/m³, es decir, varios g/l de productos de fisión. Se generan unos 3,5 m³ por tonelada de elementos combustibles y contienen el 99% de los productos de fisión.
- Residuos de actividad intermedia, generados en los ciclos de purificación de uranio y plutonio, en las etapas de acondicionamiento de la fase orgánica, así como en operaciones de descontaminación. Contienen, fundamentalmente, nitrato sódico pues los reactivos utilizados en las operaciones que se comentan más arriba son ácido nítrico e hidróxido sódico. Contienen también pequeñas cantidades de productos de fisión y de corrosión, siendo

los más importantes, desde el punto de vista de su radiactividad, radiotoxicidad, y relativamente largo período de semidesintegración, el cesio-137 y el estroncio-90. Se generan unos 18 m³ por tonelada de elemento combustible y tienen actividades del orden de los 50 Ci/m³, es decir, unos cuatro órdenes de magnitud menor que los residuos de alta actividad.

- Residuos de baja actividad, de procedencias diversas, cuyo componente fundamental vuelve a ser el nitrato só dico y pequeñas cantidades de productos de fisión, con actividades inferiores en unos 4 órdenes de magnitud ($\sim 10^{-2}$ - 10^{-4} Ci/m³) a los de actividad intermedia. Aparecen unos 40 m³ por tonelada de elemento combustible tratado.

Respecto a los residuos sólidos hay que hacer notar que se generan en formas muy diversas (vainas, elementos estructurales, chatarra, filtros de aerosoles, celulosa, plásticos, telas, escombros, tierras, etc) y con todo un espectro de actividades que pueden deberse a contaminación de productos de fisión o activación neutrónica. La cantidad generada puede estimarse en 8-10 m³ por tonelada de elemento combustible.

2.1.1.3. Tratamiento de los residuos radiactivos.

Los fines que se pretenden con su tratamiento e inmovilización son los siguientes:

- 1.- Reducir el volumen requerido para su almacenamiento.
- 2.- Incrementar la seguridad asociada a su manejo y almacenamiento.

3.- Recuperar los elementos transuránidos.

4.- Reducir la movilidad del residuo durante el almacenamiento.

La elección del tratamiento del residuo está directamente relacionada con la selección de la forma final de solidificación.

Desde su comienzo, hace 30 años, la industria nuclear se ha ocupado del estudio y desarrollo de distintos métodos de tratamiento y manejo de los residuos. En muchos casos la tecnología no es nueva, ha sido y es utilizada por muchas otras industrias con problemas similares de residuos. La única diferencia para aplicaciones semejantes es que en el caso de los residuos de la industria nuclear, son radiactivos y han de inmovilizarse y almacenarse en lugares controlados. Se puede citar como ejemplo que los residuos radiactivos pueden ser incinerados para reducir su volumen, como ocurre con los residuos urbanos, pero las cenizas tienen que ser inmovilizadas y almacenadas en repositorios superficiales o geológicos.

La tecnología del tratamiento de residuos puede elegirse de acuerdo con el tipo de residuo e independientemente de su contenido radiactivo. La base de dicha tecnología es en general la misma para cualquier nivel de radiactividad. Ahora bien, un contenido elevado de radiactividad beta-gamma requiere construcción especial para blindar la radiación asociada, así como automatización y equipo de manejo a distancia que evite la irradiación del operador. Por su parte la actividad alfa, además de obligar a considerar la posible criticidad, exige equipos de ventilación y filtración de muy alta eficacia.

2.1.1.3.1. Residuos de alta actividad.

Como ya se comentó en el epígrafe 2.1.1.2. pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos.

Hay tres residuos radiactivos gaseosos que son importantes: el yodo y los gases nobles kriptón y xenón. Los tres quedan en libertad al disolverse el elemento combustible. Si el combustible se encuentra en forma metálica, habrá presentes también óxidos de nitrógeno, como consecuencia del ataque con ácido nítrico.

El tratamiento más extendido para estos residuos consiste en pasar la corriente gaseosa por una torre de condensación, donde los óxidos de nitrógeno se combinan con el agua para formar ácido nítrico. Los gases residuales, una vez calientes, atraviesan un lecho con relleno recubierto de nitrato de plata, donde se fija el yodo en forma de yoduro de plata. Finalmente, los gases, constituidos casi exclusivamente por kriptón y xenón, se pasan a través de filtros de alta eficacia (HEPA), descargándose a la atmósfera a través de chimeneas altas o bien pueden ser absorbidas sobre carbono o gel de sílice a temperaturas bajas.

En este grupo de residuos radiactivos gaseosos, hay que incluir también el aire procedente de las plantas de tratamiento, que transporta pequeñas partículas radiactivas, líquidas y sólidas. Por esto, es necesario antes de proceder a su descarga a la atmósfera, filtrarlo a través de filtros de arena o, mejor, de filtros de alta eficacia.

Por su parte los residuos sólidos de alta actividad son fundamentalmente las vainas del combustible nuclear.

La filosofía actual de su tratamiento no está totalmente definida. Como solución algunos países han optado por su incorporación directa en cemento. Considerando que la cantidad incorporada ha de ser tal que no provoque problemas debidos a su alta actividad y a su elevada generación de calor.

El tratamiento de los residuos líquidos está enfocado para evitar su fácil dispersión en la biosfera, a su conversión en sólidos.

Las características que ha de cumplir la forma sólida final de los residuos solidificados son las siguientes:

- Conductividad térmica, lo más alta posible. La razón es te en la energía, transformada en calor, que se desprende por efecto de la desintegración radiactiva de los productos de fisión que contienen los residuos. Este calor es absorbido por el sólido y si no se disipa convenientemente la temperatura en éste podría crecer hasta destruirlo. Para hacerse una idea del orden de magnitud, una tonelada de vidrio que contenga un 20% de productos de fisión 5 años después de la descarga del reactor del combustible que los contenía, tiene una potencia de 10 KW.
- Velocidad de disolución en agua (tasa de lixiviación) lo más baja posible. Con ello se trata de evitar la dispersión de los productos de fisión en el caso de que, por accidente, los sólidos entraran en contacto con agua.
- Resistencia mecánica elevada, sobre todo desde el punto de vista de resistencia al impacto, pues un accidente en el momento del transporte, si es el caso, puede romper el sólido, aumentando su superficie expuesta y, por tanto, la tasa de lixiviación si en algún momento entra en contacto con agua.

- Por último cabe señalar que, según sea la forma sólida final, se consigue una reducción de volumen entre 7 y 10 veces. Así, estos residuos ocupan el mínimo volumen posible y reducen los costes de transporte y almacenamientos temporal y definitivo.

La primera etapa del tratamiento de estos residuos consiste en su calcinación para una vez en fase sólida, incorporarlos a una matriz inorgánica, cerámica o vítrea.

De entre los métodos propuestos para su tratamiento se describen a continuación, brevemente, los más importantes(8):

- Calcinación flash: El residuo se introduce pulverizado y es sucesivamente evaporado, secado y calcinado. La energía necesaria en el proceso se aporta a través de las paredes del calcinador mediante resistencias eléctricas exteriores.

Las ventajas de este método residen en su gran flexibilidad produce pequeñas cantidades de residuos secundarios, y durante la operación la volatilización de radionucleidos no es muy elevada.

- Calcinación en lecho fluidizado: El residuo líquido, igual que en el caso anterior, se introduce pulverizando. Durante la operación se añade continuamente al calcinador un material inerte; esta adición conlleva ventajas tales como la posibilidad de utilizar altas velocidades de alimentación, de calcinar residuos con alto contenido en sodio, y además no es necesario un control de tamaño de partículas. El material inerte empleado es granular, generalmente SiO_2 .

El sistema de aporte de calor al proceso es la combustión interna de queroseno y oxígeno puro. Ahora bien,

es necesario calentar el lecho desde el exterior a unos 375°C, temperatura que se precisa para producir la autoignición del combustible. Esto se consigue mediante un precalentador, también de lecho fluidizado, del aire que se utiliza después en la fluidización del calcinador.

- Evaporación-desnitración: Se utiliza en la solidificación a vidrio al fosfato. Para ello previamente a la evaporación-desnitración se añaden al residuo líquido ácido fosfórico, hidróxido sódico y nitrato férrico. Los productos sólidos que se descargan del desnitrador se introducen en un recipiente para su fusión y posterior almacenamiento final.
- Fusión en el contenedor: En este proceso el residuo se calcina primeramente en un calcinador pulverizador, donde se convierte en un óxido pulverulento, fino y seco. Este polvo del residuo y una formulación especial de frita de vidrio, que se añade en la base del calcinador, se introducen en el contenedor de acero inoxidable situado en un horno. La frita de vidrio y el residuo calcinado se funden formando un vidrio homogéneo.
- Alimentación continua a un crisol cerámico: Se consigue una elevada capacidad de fusión mediante la aplicación de una corriente alterna a la masa de vidrio. Esta elevada capacidad de fusión hace posible evitar la etapa de calcinación, utilizada en otros procesos y alimentar directamente el residuo fundido al crisol cerámico.

Las formas más utilizadas para inmovilizar este tipo de residuos son la vitrificación y la cementación utilizándose más la primera.

Durante los últimos 20 años se han estudiado numerosas

composiciones de vidrios. Muchos de ellos son formulaciones de borosilicato de punto de fusión relativamente bajo.

La complejidad y la variabilidad de la composición de los residuos crea problemas y hace imposible hablar acerca de una composición específica de la formulación vítrea.

Las investigaciones que sobre los vidrios se realizan están enfocadas, además de a la determinación de formulaciones, al estudio del efecto de la radiactividad y del calor generados por los residuos sobre propiedades tales como tasa de lixiviación, resistencia mecánica, efecto del helio (generado por desintegración alfa) sobre la red del vidrio, etc.

El efecto térmico influye sobre la desvitrificación, y sobre la modificación de la velocidad de lixiviación que la desvitrificación origina.

La otra posibilidad de inmovilización, la incorporación de los residuos en cemento, se ha utilizado usualmente para residuos de baja actividad. En la actualidad también se utiliza dicho material para los residuos de alta actividad, de intermedia o baja generación de calor.

Los tipos de cementos empleados más frecuentemente son el Portland y los cementos aluminosos hidráulicos de alto contenido en alumina.

En la actualidad se están estudiando muchos otros compuestos tales como rocas sintéticas, cerámicos, vitro-cerámicos, etc., teniendo como meta en todos los casos la obtención de una solución segura, flexible y económica para la inmovilización de los residuos radiactivos.

2.1.1.32. Residuos de actividades baja e intermedia.

Istos residuos se generan en todas las operaciones y procesos del ciclo del combustible nuclear, es decir, los residuos radiactivos sólidos y líquidos producidos en las operaciones de la fabricación del combustible, en el reactor y en la reelaboración. Se exceptúan los residuos de alta actividad y las vainas de los combustibles que proceden solamente de dichas operaciones de reelaboración. La radiactividad de aquellos residuos se debe, principalmente, a emisores beta-gamma de vida corta (menos de 100 años de período de semidesintegración) emisores alfa de vida larga (isótopos de los transuránidos de más de 100 años de período de semidesintegración), o combinación de ambos.

Pueden agruparse en las siguientes amplias categorías:

- Residuos sólidos en general - combustibles y no combustibles- que incluyen materiales como celulosa, plástico, filtros, metales, vidrios, etc.
- Equipo inutilizado por modificación, renovación, contaminación, etc.
- Residuos líquidos, soluciones acuosas y de lavado, resinas de cambio iónico, líquidos orgánicos tales como aceites lubricantes, grasas y disolventes orgánicos.

Las cantidades y las características de estos residuos varían apreciablemente de una operación a otra, incluso en una misma etapa del combustible nuclear, debido a la diferencia de mantenimiento y a la filosofía de la operación en cada país.

Cada categoría de residuos se reelabora de acuerdo con

el método de tratamiento adecuado para producir un producto final monolítico que pueda ser almacenado en repositorios superficiales o geológicos profundos, dependiendo del contenido en radiactividad de los residuos.

El tratamiento primario de cualquier residuo genera residuos adicionales (secundarios) que tienen similares características a algunos de los muchos tipos de residuos originales (primarios).

i) Residuos Sólidos.

Consisten en materiales que aparecen en distintas operaciones y que pueden ser combustibles o no combustibles. Los combustibles incluyen una gran variedad de partidas tales como papel, cartones, plásticos, trapos, ropas, lanas, etc. Las proporciones de unos u otros varían dependiendo del tipo de operación que genera los residuos. La fracción típicamente no combustible consiste en metal y vidrio, materiales de construcción y de aislamiento (hormigón, etc.), marcos metálicos de filtros y pequeño equipo.

Estos residuos se tratan con los objetivos siguientes:

- Segregación del material combustible del no combustible.
- Reducción de la actividad química de los residuos.
- Reducción de volumen.
- Recuperación de materiales fisionables.
- Descontaminación, por eliminación de la radiactividad.

Es necesario un pretratamiento antes de proceder al tratamiento primario. El pretratamiento del residuo, consiste en procesos físicos o químicos necesarios para preparar el residuo para el tratamiento y el almacenamiento, incluye

operaciones tales como segregación, clasificación, etc.

La segregación es un método sencillo de separación de los materiales combustibles de los no combustibles. Los primeros pueden ser quemados, descontaminados, compactados o empaquetados; de manera análoga los no combustibles pueden ser descontaminados, compactados, fundidos, disueltos y envasados.

Los tratamientos de combustión que se han desarrollado para los residuos radiactivos incluyen incineración, pirolisis, digestión con ácidos y combustión en mezclas de sales.

ii) Equipo inutilizado.

Cuando el equipo de proceso, utilizado en servicios radiactivos, falla o se vuelve obsoleto durante la vida de la operación nuclear, se convierte en un residuo que requiere almacenamiento. El equipo utilizado normalmente se limpia y descontamina antes de ser retirado del servicio. Los componentes combustibles se tratan mediante alguno de los métodos ya citados.

La mayor parte de las piezas radiactivas de equipo inutilizado proviene de las plantas de reproceso y del reactor.

El equipo inutilizado de una planta de fabricación de combustible incluye tanto gran cantidad de cajas de guantes como del pequeño equipo que se maneja en ellas.

Las opciones de tratamiento para este tipo de residuos incluyen descontaminación, desmantelamiento mecánico y fusión y moldeo. La descontaminación (eliminación de la radiactividad depositada en la superficie) del equipo radiactivo se practica durante el mantenimiento o antes del almacenamiento para reducir los niveles de radiación y minimizar la exposi-

ción del personal durante las siguientes operaciones.

Las soluciones típicas descontaminantes consisten en permanganato alcalino, ácidos minerales, detergentes, ácidos orgánicos, etc. Con la mayoría de los métodos existentes se puede conseguir cualquier grado deseado de descontaminación de la superficie.

iii) Residuos Líquidos.

Consisten en disoluciones acuosas y mezclas pastosas, concentrados del evaporador, intercambiadores iónicos cargados, precapas de filtros, aceites orgánicos y disolventes. Los residuos orgánicos se tratan por combustión en incineradores semejantes a los mencionados anteriormente.

Los principales métodos de tratamiento de las disoluciones acuosas y de los lodos con alto contenido en sólido totales (tanto disueltos, como en suspensión), son evaporación, secado y calcinación. El origen de los residuos líquidos y el tratamiento utilizado normalmente, en centrales nucleares, se resume en la Tabla 6.

En las operaciones de reelaboración, los líquidos residuales de alto contenido en sólidos totales con niveles intermedios de radiación se denominan residuos líquidos de actividad intermedia (ILLW).

Dichos residuos proceden de las operaciones de lavado, descontaminación y funcionamiento del equipo utilizado. Entre las corrientes líquidas generadas en estas operaciones se encuentran las disoluciones de lavado de los recipientes del sistema de tratamiento de gases, de limpieza de los sistemas

TABLA 6.- ORIGEN Y METODOS DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS LIQUIDOS RADIATIVOS DE ACTIVIDAD BAJA E INTERMEDIA.

TIPO DE REACTOR	RESIDUO LIQUIDO	ORIGEN	TRATAMIENTO
BWR	Alta pureza	Desagüe, drenaje del equipo; líquidos de baja conductividad.	Filtración y cambio de ión.
BWR	Baja pureza	Drenaje del suelo; agua extraída de residuos pastosos.	Filtración y cambio de ión (conductividad 100 mhos/cm a 25°C) o evaporación.
BWR PWR	Residuos químicos	Residuos del laboratorio y de descontaminación sin detergentes, soluciones de regeneración de los cambiadores de ión.	Evaporación
BWR PWR	Residuos con detergentes	Residuos de lavado y de descontaminación con detergentes.	Filtración y ósmosis inversa o evaporación.
PWR	Residuos diversos	Drenaje de suelos, sistema de aireación y residuos de muestreo y de sistemas primarios.	Evaporación.
PWR	Sistema secundario o residuos de los generadores de vapor.	Residuos de la turbina, generador de vapor (excepto para la regeneración mediante cambio de ión).	Filtración y cambio de ión.

básicos de solidificación, de descontaminación del equipo y de la planta, así como disoluciones varias de las operaciones y mantenimiento del laboratorio. También se forman residuos acuosos con alto contenido en sales, en la regeneración de las resinas de intercambio iónico, en los sistemas de drenaje del suelo y del equipo y en la planta de operaciones químicas.

Todas estas corrientes se tratan mediante evaporación, secado y calcinación. Se utilizan las mismas operaciones para los residuos con alto contenido en sólidos de las plantas de fabricación de combustibles.

Las disoluciones acuosas que contienen bajo contenido en sólidos disueltos y bajos niveles de radiactividad (LLLW), se generan también en todas las operaciones de las plantas de reproceso del combustible nuclear. Las opciones de tratamiento para estos residuos son osmosis inversa, floculación y precipitación, filtración y cambio de ión. Los residuos con muy bajos contenidos en sales pueden ser descontaminados lo suficiente para su reutilización o vertido al exterior.

En las operaciones de fabricación del combustible, los LLLW se generan en el lavado, la descontaminación, etc., en las operaciones de extracción con disolventes, etc. Los residuos de las plantas de fabricación de óxidos mixtos contienen únicamente trazas de productos de fisión, pero pueden contener cantidades significativas de transuránidos.

Los residuos líquidos orgánicos típicos de las operaciones de reelaboración del combustible son los disolventes del proceso (fosfato de tributilo diluido con un hidrocarburo como queroseno, dodecano) disolventes del laboratorio,

disolventes de lavado y lubricantes de varios tipos.

Estos residuos se pueden quemar en un horno especialmente adaptado o en incineradores convencionales usados para los residuos combustibles. Los disolventes una vez utilizados en las plantas de reproceso exigen una atención especial, debido a su naturaleza radiactiva y su contenido en fósforo, por lo que han de utilizarse sistemas de tratamiento de los gases emitidos durante su combustión.

Una opción posible de tratamiento es la evaporación de líquidos orgánicos volátiles que aparecen en pequeños volúmenes aunque, generalmente, se absorben en vermiculita o absorbentes similares para almacenamiento posterior.

El último paso del tratamiento es la inmovilización del residuo a un bloque monolítico que evite su dispersión en el almacenamiento definitivo

Existen procesos de solidificación que son comercialmente posibles y en uso, y otros en fase de investigación y desarrollo.

Los agentes de solidificación más utilizados son las resinas de poliéster, cementos hidráulicos (Portland, aluminoso, alto horno etc.) y cemento más aditivos, y asfalto.

Otros procesos utilizados para la inmovilización de residuos líquidos son la incorporación en absorbentes de tipos y características muy variadas.

Otras tecnologías en desarrollo son la fabricación de minerales sintéticos y la incorporación a matrices vítreas o cerámicas.

De todas ellas la que presenta especial interés para los objetivos de este trabajo es la solidificación mediante la incorporación de los residuos a una matriz vítrea.

Los vidrios son actualmente la mejor forma encontrada para inmovilizar los residuos radiactivos ya que tienen bastante estabilidad química aunque no es la forma ideal que se precisaría. Tienen suficiente conductividad térmica para disipar el calor generado por desintegración radiactiva. La tecnología de la fabricación de vidrios es una de las más antiguas que se conocen, y se ha trabajado intensamente durante los 20 últimos años para adaptarla a la incorporación de residuos de alta actividad.

En la incorporación a vidrios de algunos tipos de residuos de actividad intermedia, la operación es más simple que en la incorporación de residuos de alta debido a su menor actividad y a que algunos de los constituyentes no metálicos de estos residuos intervienen en las formulaciones de vidrios convencionales. Las cenizas y zeolitas, por ejemplo, están compuestas de aluminosilicatos similares a los utilizados en la fabricación de algunos vidrios.

Las sales de sodio por calefacción originan óxido sódico que es un constituyente mayoritario de los vidrios. Generalmente se trata de conseguir formulaciones que, mezcladas con los residuos tengan temperaturas de formación comprendidas entre 1000 a 1200°C, que tenga una viscosidad suficientemente baja para conseguir la adecuada homogeneidad en la masa final.

Las formulaciones normales utilizadas para estos vidrios son variaciones de las correspondientes a los vidrios

de borosilicato comerciales.

2.1.1.4. Almacenamiento y evacuación.

Los residuos, una vez tratados y solidificados en forma monolítica para su confinamiento sin riesgo, son almacenados.

El tipo de almacenamiento elegido dependerá de las características de los residuos, siempre teniendo como meta la seguridad. La elección de un almacenamiento óptimo no es siempre fácil.

La evacuación en la litosfera es una posible solución debido a que ciertas formaciones geológicas, cuidadosamente seleccionadas, pueden ser una barrera definitiva contra la dispersión de los residuos radiactivos sólidos almacenados en su interior. Estas formaciones deben cumplir como primer requisito haber sido estables por millones de años, y la consideración de que lo seguirán siendo por algunos millones más. En estas condiciones no existiría el peligro, derivado de los residuos radiactivos, para la población.

Ahora bien, no todos los residuos radiactivos solidificados obtenidos en el tratamiento y acondicionamiento precisan un confinamiento geológico tan exigente. Este sería indicado principalmente para los residuos de alta actividad. Cuando la radiactividad específica de los residuos es baja y los períodos de semidesintegración cortos, un almacenamiento a corto plazo puede dar lugar al decaimiento de los radioisótopos, y convertir el residuo inicial peligroso en radioinócuo. Por esta razón se construyen almacenes superficiales para es-

tos residuos.

Dentro de este tipo de almacenes superficiales, pueden considerarse los siguientes tipos, dependiendo de la categoría del residuo (8, 9).

a) Apilamiento.

Consiste en apilar los bidones sobre el suelo, previamente recubierto por una capa de cemento o asfalto. Está provisto de drenaje, acoplado a un sistema de control y tratamiento de las aguas drenadas. Se recubre con un plástico y con tierra sobre la que se plantan árboles y otras especies vegetales de raíz corta.

Se utiliza para los residuos sólidos de la categoría 1 envasados en bidones metálicos o de cemento, y para los de la categoría 2, también envasados, cuando estén incorporados en cemento o en otra matriz sólida poco lixiviable. (Según la clasificación del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) los residuos solidificados de categoría 1 son los que tienen una dosis en superficie inferior a 200 mR/h. En los de categoría 2 está comprendida entre 0,2 y 2 R/h).

b) Trincheras de poca profundidad.

Las trincheras, de alrededor de 3 m. de profundidad, son longitudinales, y están divididas en compartimientos. Están provistas de drenaje y sistema de tratamiento de aguas drenadas. Los laterales y fondos son de placas de hormigón prefabricado unidas con cemento. Las tapas también, y se cubren con tierra.

Se utilizan para los residuos sólidos de la categoría

2, envasados en bidones metálicos sin necesidad de ser incorporados en cemento u otra matriz sólida. También se pueden utilizar para la categoría 1.

c) Almacenes.

Se consideran todas las posibles edificaciones que tienen por objeto guardar los residuos radiactivos de forma temporal o permanente.

Las instalaciones deben estar dotadas de sistemas de refrigeración para disipar el calor generado por los residuos. Asimismo deben estar provistos de sistemas de vigilancia radiológica para detectar cualquier deterioro, fuga o sobrecalentamiento de los contenedores, y garantizar la seguridad. La refrigeración puede ser por aire o por agua. Estos almacenes pueden utilizarse para cualquier categoría de residuos, precisándose la refrigeración en el caso de los de categoría 3. (Según la clasificación del OIEA, son los residuos con dosis superiores a los 2 R/h).

d) Formaciones geológicas profundas.

Las formaciones salinas y rocosas (granito, basalto o gneis) y en discusión las de arcilla, pueden proveer un medio de evacuación de los residuos radiactivos, debido a su estabilidad y a la ausencia de agua.

Los residuos de alta radiactividad presentan las mayores dificultades en cualquier caso, no solo por su actividad específica, sino por la generación de calor, que tiene que ser disipada por el medio que los rodea. Así pues, las propiedades térmicas de las rocas también son importantes.

En estos almacenamientos, los contenedores que confinan los residuos vitrificados, se colocan en pozos verticales practicados en el suelo de las galerías. A continuación se rellena el conjunto con material de la propia mina o con otro adecuado, tal como bentonita, que tiene propiedades absorbentes y de intercambio iónico.

En la República Federal Alemana utilizan en la actualidad una mina de sal, cuya explotación no es económica, para el almacenamiento de residuos de las categorías 1 y 2 de O.I.E.A. y su uso se extenderá a las dos categorías 3 y 4 (la categoría 4 la componen los residuos de cualquier actividad beta-gamma que contengan, además, emisores alfa).

e) Evacuación al mar.

La Agencia de Energía Nuclear (NEA) de la OCDE, ha patrocinado y organizado diversos vertidos en el Océano Atlántico de residuos radiactivos en forma sólida y convenientemente acondicionados, habiendo sido aprobada esta forma de evacuación por acuerdos internacionales.

Para realizar este tipo de vertidos, además de demostrar que no se tiene otro procedimiento de evacuación, han de considerarse factores como características oceanográficas de la zona de vertido, naturaleza y radiactividad de los residuos, forma en que están acondicionados y tipo de contenedor.

Este método no ha sido aceptado por algunos países, aunque el seguimiento desde el principio de las consecuencias de esta evacuación, parece que ha dado garantías de su utilización sin riesgo indebido.

f) Otros procedimientos de evacuación.

Dentro del estudio que se realiza sobre la eliminación de los residuos radiactivos de la biosfera, se consideran dos métodos como viables, en el futuro: la evacuación extraterrestre y la transmutación.

Los métodos de evacuación extraterrestre considerados en principio son el impacto en el sol, la colocación en órbita y la proyección al espacio exterior (fuera del sistema solar).

La transmutación consiste en la inducción de reacciones nucleares en los isótopos radiactivos para producir isótopos estables o de vida corta.

Ahora bien, la eliminación por estos métodos no es cercana, ni aplicable por el momento a una producción como la previsible a corto plazo. Por ello, la solución real inmediata se basa en encontrar un confinamiento adecuado en nuestro planeta para los residuos convenientemente acondicionados.

3. PROCEDIMIENTOS DE DESNITRACION DE RESIDUOS RADIATIVOS LIQUIDOS.

3.1. INTRODUCCION.

Como ya se ha comentado, los residuos líquidos generados en la reelaboración de los combustibles irradiados de reactores de agua ligera, contienen grandes cantidades de iones nitrato debido a tres circunstancias fundamentales:

- a) La disolución de las pastillas de UO_2 se realiza con ácido nítrico de alta concentración, con lo que los elementos quedan disueltos en forma de nitrato, en una disolución acuosa con el ácido nítrico en exceso.
- b) El acondicionamiento de la fase orgánica en los diferentes ciclos de extracción-reextracción se lleva a cabo con disoluciones acuosas de carbonato sódico para posteriormente acondicionarla con ácido nítrico diluido.
- c) En numerosas operaciones de descontaminación se utiliza ácido nítrico como uno de los componentes fundamentales.

Debido al punto a), ocurre que los residuos líquidos de alta actividad, una vez concentrados, contienen unos 175 g/l de nitratos y óxidos de 39 elementos diferentes (supuesto sin adición de gadolinio), y además tienen una concentración

en ácido nítrico de 5 molar. Estos residuos contienen el 99%, aproximadamente, de la actividad generada por la fisión nuclear en los Combustibles Irrradiados.

Por su parte los puntos b) y c) dan lugar a los residuos líquidos de actividades baja e intermedia que contienen cantidades relativamente pequeñas de productos de fisión y activación, y bastante mayores de nitrato sódico. El contenido en esta sal es superior al 90% en peso de los solutos totales. El nitrato sódico da lugar a numerosos problemas en los procesos de solidificación que hoy en día se utilizan para inmovilizar los residuos, y que son la solidificación con cemento y la incorporación, con vaporización simultánea del agua acompañante, en asfalto.

En efecto, en el cemento no se puede incorporar más de un 10% en peso de NaNO_3 , respecto al bloque final, pues la lixivilidad en agua crece con este contenido, haciéndose ya, por encima de dicho valor, muy alta. Por su parte el asfalto puede incorporar cantidades hasta del 40-50% en peso de sales, con tasas de lixiviación inferiores a las del cemento en hasta 2 órdenes de magnitud, pero el producto presenta una combustibilidad muy acusada, pues el NaNO_3 es capaz de ceder más del doble de la cantidad de oxígeno necesaria para la combustión total del bloque, sin aporte de O_2 exterior. Además, la existencia inevitable de compuestos orgánicos en los residuos - TBP, ácidos tartárico, cítrico, etc.- pueden producir reacciones exotérmicas con el NaNO_3 a temperaturas ligeramente superiores a las de incorporación (180-200°C), con peligro de inflamación.

Si a todo lo expuesto se añade que, en las instalacio-

nes experimentales de almacenamiento definitivo de residuos, las especificaciones que se exigen a los productos a almacenar son cada vez más estrictas, parece interesante el desarrollo de un nuevo concepto de tratamiento y solidificación de los ILLW.

Una solución estaría en la incorporación en una matriz inorgánica, vítrea o cerámica, con temperatura de formación moderada para no gravar excesivamente la economía del proceso. Esto conllevaría tres ventajas fundamentales: a) Inexistencia de problemas de combustibilidad. b) No generación de gases por radiolisis, eliminándose las dificultades actuales del hidrógeno radiolítico generado con el asfalto y el oxígeno con el cemento; c) Aumento de la actividad específica del bloque final al poder soportar cargas térmicas y de radiación mayores con lo que el volumen a almacenar puede reducirse considerablemente. A título de ejemplo baste indicar que, según el estado actual de la técnica, en cemento puede incorporarse hasta el 6% de Na_2O , en asfalto hasta un 16,4% y una formulación vítrea podría llegar quizás al 25-30%.

Para poder incorporar los ILLW a una matriz inorgánica, de temperatura de formación moderada, sería preciso descomponer, previamente el NaNO_3 pues pudiera ocurrir que este permaneciera en la matriz como tal, si dicha temperatura de formación fuera inferior a 850°C , mínimo necesario para descomponer térmicamente el NaNO_3 .

Los métodos que se utilizan en la actualidad para eliminar el nitrato se pueden agrupar de la siguiente forma:

- 1 - Métodos a baja temperatura.
- 2 - Métodos a alta temperatura.

3.2. METODOS A BAJA TEMPERATURA.

Los procedimientos conocidos hasta ahora, aplicados a la industria nuclear, destruyen solamente el ácido nítrico que contienen los residuos líquidos y se utilizan, generalmente, compuestos orgánicos como reductores.

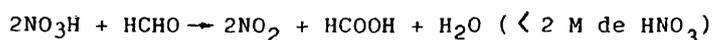
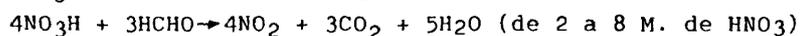
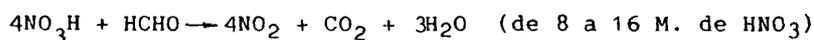
La reacción del ácido nítrico con los hidratos de carbono ha sido estudiada, desde hace más de ochenta años (10), por los químicos orgánicos. En estos estudios solo interesaban los productos de degradación, por oxidación de los hidratos de carbono, y el ácido nítrico se consideraba como un mero suministrador de oxígeno. Estos productos de degradación eran principalmente ácidos dicarboxílicos de seis, cuatro y dos átomos de carbono (11, 12, 13, 14) (ácidos sacárico, tartárico y oxálico) y anhídrido carbónico.

Los principales procesos estudiados para su aplicación en la industria nuclear, cuyo objetivo es, precisamente, el contrario al que se buscaba hasta hora en la química nuclear, son los que a continuación se describen.

3.2.1. Desnitración con formaldehído

La utilización del formaldehído como agente reductor de nitratos ha sido ampliamente estudiada (14, 15, 16) y presenta varias dificultades desde el punto de vista de su utilización entre las que pueden destacarse las siguientes:

- a) Variación de la estequiometría de la reacción cuando cambia la concentración de ácido nítrico; las reacciones representativas de estos procesos son:



Esto dificulta extraordinariamente el cálculo y la operación de las columnas de absorción necesarias para eliminar los óxidos de nitrógeno de los gases residuales.

- b) Dificultades en su manipulación y almacenamiento.
- c) Posibilidad de reaccionar violentamente por acumulación de reactivo, ya que la reacción del formaldehído con el ácido nítrico, en determinadas condiciones, llega a tener tiempos de inducción elevados.
- d) Su elevada volatilidad crea problemas en los procesos de control.
- e) Se añade en disolución acuosa (como máximo 35%), lo que produce un aumento relativamente grande del volumen de residuos líquidos dependiendo de la concentración original de ácido.

3.2.2. Desnitración con paraformaldehído

Presenta numerosas ventajas sobre la desnitración con formaldehído. Entre ellas se pueden destacar la disminución sustancial del volumen de residuos finales ya que es un reactivo que puede añadirse concentrado sin agua de dilución acompañante. Ahora bien, presenta también problemas tales como la producción de ácido fórmico, durante la reacción que, junto al ácido nítrico residual, es preciso neutralizar con sosa para su tratamiento posterior de inmovilización; además la reación ha de controlarse para evitar la acumulación del

formaldehido que se genera y que podría dar lugar a reacciones violentas con ácido nítrico. Por último como en el caso de la desnitración con formaldehido, la estequiometría de la reacción no es constante, variando con la concentración de ácido nítrico.

3.2.3. Desnitración con sacarosa

En 1962, se instaló en la planta PUREX de Hanford una unidad de desnitración usando formaldehido para tratar los residuos radiactivos ácidos. Por las dificultades antes citadas, se inició una investigación sobre otros métodos de desnitración. Las observaciones durante la operación de recuperación de Sr, por cambio iónico, mostraron que el ácido nítrico se destruía en presencia de ciertos compuestos orgánicos y de radiación. Por ello se ensayaron compuestos tales como ácido etilendiaminotetracético, ácidos cítrico y tartárico, azúcares, etc. De todos ellos fueron estos últimos los únicos que reaccionaron con el HNO_3 a una velocidad apreciable.

El uso de la sacarosa en el campo nuclear para la destrucción del ácido nítrico lo iniciaron Bray y Martin (17, 18), aplicándose posteriormente en planta piloto (19). Se ensayaron varios polihidroxidos compuestos como sacarosa, fructosa, glucosa y melazas.

La destrucción del ácido con sacarosa sigue mecanismos distintos que con formaldehido, presentando un balance positivo respecto a este al no variar la estequiometría de la reacción con la variación de la concentración de ácido.

Es interesante destacar que los tiempos de reacción para alcanzar conversiones del 62% son aproximadamente de 2 hr, pero en este tiempo la reducción de materia orgánica es muy pequeña, formándose depósitos de residuos carbonosos que dificultan el proceso. A título de ejemplo, basta indicar que, durante los 10 primeros minutos se destruye el 49% de los nitratos totales de los que el 37% corresponden a ácido nítrico mientras que solamente el 4% del carbono total contenido evoluciona a óxido. Es necesario un tiempo de unos 21 horas para que el residuo de carbón sea el 0,4% del inicial.

Las condiciones de trabajo utilizadas en los laboratorios de Hanford se han elegido de forma que en una primera etapa se destruye parte del ácido nítrico con formaldehído, para después añadir la sacarosa que desnitre el ácido todavía presente.

En estudios posteriores se ha intentado encontrar un catalizador que activase la reacción. Los elementos ensayados han sido manganeso (20), cobalto (21) y vanadio (22, 23).

3.2.4. Desnitración con ácido fórmico

Este procedimiento ha sido ampliamente estudiado por diversos autores (14, 24, 25, 26).

Los primeros estudios realizados mostraron que la reacción transcurre de forma distinta dependiendo de la concentración de ácido nítrico; así a bajas concentraciones los productos de reacción principales son NO y CO₂, a concentraciones intermedias son NO, NO₂ y CO₂ y a concentraciones elevadas NO₂ y CO₂. También se puso de manifiesto la existencia de un período de inducción elevado. Los parámetros que

influyen sobre este período de inducción son: acidez, contenido en nitrito y temperatura de la reacción. Para temperaturas menores de 100°C y valores de la acidez nítrica menores de 3M, el período de inducción correspondiente es superior a cuatro horas.

La etapa controlante de la velocidad de reacción fué postulada como una reacción bimolecular entre el ácido fórmico y el ácido nitroso, formado en una etapa intermedia, cuando la concentración de ácido nítrico es menor de 2,5 M, y entre el ácido fórmico y el NO^+ a altas concentraciones nítricas (26).

Para concentraciones nítricas menores de 2M la velocidad de reacción resultó de primer orden respecto al ácido nitroso y al ácido fórmico. La concentración de ácido nitroso crece autocatalíticamente en disoluciones nítricas mayores de 1M, cuando se añade ácido fórmico. De ahí que la velocidad de reacción disminuya rápidamente cuando la concentración nítrica es igual o menor a 1M.

En el proceso se generan gran cantidad de gases (14) que dan lugar a formación de espumas y aerosoles. Además es preciso controlar la temperatura y la velocidad de adición del ácido fórmico para así mantener su concentración lo más baja posible; de esta forma se evita la acumulación de éste durante el período de inducción y la posibilidad de que la reacción progrese de forma explosiva, además de hacerse mínima la generación de espumas y, por tanto, de aerosoles.

En otros trabajos se estudió esta cinética a concentraciones constantes de ácido fórmico, llegando a la con-

clusión de que el proceso era de tercer orden, respecto al ácido nítrico, cuando las concentraciones de éste estaban comprendidas entre 2 y 12M.

En trabajos más recientes (27, 28, 29) se ha visto que el proceso evoluciona según un sistema complejo de reacciones consecutivas y paralelas, presentando una gran dificultad establecer el modelo de reacción por lo que se ha establecido un modelo matemático que describe el proceso macrocinético. En estos estudios aparece como novedad el método operatorio, de manera que el reactor tiene inicialmente el ácido fórmico a ebullición y se va añadiendo la disolución nítrica, consiguiéndose así reducir extraordinariamente el período de inducción y, además, intervienen en el proceso otras reacciones en las que aparecen como productos el N_2O y N_2 debido, según se ha visto, a las altas concentraciones de fórmico. Cuando la concentración de éste disminuye, comienza a ser más importante la reacción de generación de NO .

En la tabla 7 se resumen los procedimientos de desnitración descritos, comentando sus características principales.

Teniendo en cuenta que los criterios de selección de un procedimiento de desnitración en fase líquida han de basarse en:

- 1 - Composición de los gases generados.
- 2 - Relación entre los volúmenes inicial y final de los residuos líquidos.
- 3 - Seguridad del proceso.

TABLA 7.- PROCESOS SEMICONTINUOS DE DESNITRACION A BAJA TEMPERATURA.

	REACTANTE EN EL REACTOR	REACTIVO AÑADIDO	COMPOSICION DEL GAS EXCEPTO CO ₂	OBSERVACIONES
I	HNO ₃	HCOOH	NO ₂ , NO	<ul style="list-style-type: none"> - Pequeño aumento volumen cuando se añade HCOOH concentrado. - Período de inducción. - Corrosión. - Riesgo explosión.
II	HCOOH	HNO ₃	N ₂ O, NO(N ₂)	<ul style="list-style-type: none"> - Pequeño aumento de volumen. - Generación de NO en las últimas etapas de la reacción. - Corrosión.
III	HNO ₃	HCHO	NO ₂ , NO	<ul style="list-style-type: none"> - Alta capacidad de reducción; más barato que HCOOH. - Alta volatilidad del reductor. - Difícil control.
IV	HNO ₃	paraformaldehído.	NO ₂ , NO	<ul style="list-style-type: none"> - El volumen de residuos disminuye. - Al ser sólido el reductor su dosificación es algo más complicada.
V	HNO ₃	azúcares	NO ₂ , NO	<ul style="list-style-type: none"> - Tiempos de reacción largos. - Productos de descomposición sólidos, precipitados. - Se pueden producir compuestos explosivos durante la adición cuando se produce la evaporación parcial de la disolución desnitrada.

hay que señalar que el procedimiento II de la tabla 7 genera gases como el N_2 y N_2O que pueden evacuarse directamente a la atmósfera, aunque la existencia de NO al final de la reacción obliga a su tratamiento que, siempre será más sencillo que en el resto. Desde el punto de vista de la seguridad cualquiera de los métodos exige un control cuidadoso, ya que en determinadas condiciones, todos pueden progresar de forma explosiva.

3.3. METODOS A ALTA TEMPERATURA.

Se llevan a cabo utilizando la técnica de los lechos fluidizados.

La desnitración de residuos de defensa, de alta actividad, está desarrollada a escala industrial (30). Estos residuos contienen fundamentalmente nitrato de aluminio y su actividad específica es de algunos curios por litro. El procedimiento operatorio es el siguiente: el residuo líquido se pulveriza en un lecho fluidizado caliente, donde se descomponen térmicamente los nitratos a óxidos u otras especies sólidas que se depositan sobre las partículas del lecho. Los sólidos calcinados se extraen continuamente del calcinador y se transportan neumáticamente a depósitos de almacenamiento. Los gases generados junto con el aire de fluidización y pulverización se procesan en sistemas de tratamiento de gases tales como, ciclones, lavadores húmedos, filtros de alta eficacia antes de ser evacuados al exterior. El factor de descontaminación obtenido es, generalmente, mayor de 10^7 .

El aporte de calor al sistema se puede hacer de varias maneras. En el proceso original se utilizaban sales

fundidas de Na y K como fluido intermedio para aportar el calor, funcionando varios años con resultados satisfactorios. Después de 35.000 horas de funcionamiento, se substituyó por un método que resultaba más interesante después de haberse ensayado en planta piloto y que es la combustión de keroseno en el interior del lecho fluidizado. Para ello se pulveriza keroseno con oxígeno en el lecho fluidizado, produciéndose la combustión espontánea a temperatura mayor de 335°C en presencia de nitratos inestables. Su ventaja radica en que no se utilizan superficies de intercambio de calor que puedan deteriorarse y que presentan una capacidad de intercambio limitada.

Después de varios años de funcionamiento con esta instalación se diseñó una nueva (31) para cuya construcción se aprovechó la experiencia adquirida y cuyas características fundamentales son:

- Gran capacidad de tratamiento.
- Utilización de materiales con mayores resistencias a la corrosión.
- Proceso mejorado de tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos.
- Mejor control de contaminantes en los efluentes.
- Diseño que permite ampliar la capacidad de tratamiento y facilita las operaciones de descontaminación, mantenimiento, etc.
- Control de proceso implementado por computadora.

Una novedad respecto a la antigua instalación está en que incorpora la posibilidad de calcinar otros tipos de residuos, además de los de primer ciclo de extracción, como los disolventes, refinados de segundo y tercer ciclo, etc.

El problema de este procedimiento para calcinar residuos líquidos que contengan nitrato sódico, como es el caso de los generados en la reelaboración de los combustibles irradiados de centrales nucleoelectricas, está en que, al operar a temperaturas del orden de 500°C, el nitrato sódico funde colapsando el lecho fluidizado. Este problema lo han solucionado añadiendo a la alimentación óxido de hierro, con lo que se forma ferrito sódico de alta temperatura de fusión; pero esta adición da lugar a un aumento de la cantidad de residuos sólidos con un componente, como es el hierro, que no juega ningún papel en el posible tratamiento posterior de inmovilización a vidrios, si fuera el caso.

Para evitar el problema planteado por el nitrato sódico se han desarrollado otros procedimientos que, simultáneamente a la calcinación, reducen el ión nitrato a temperaturas inferiores a la de su descomposición térmica. Uno de ellos es el que aprovecha el craqueo de amoníaco o sales amónicas a hidrógeno y nitrógeno, favorecido por la temperatura y la existencia de sólidos granulares en el lecho fluidizado. Este hidrógeno labil reacciona a temperaturas comprendidas entre 300 y 600°C con el nítrico y los nitratos contenidos en la alimentación, e introducidos en el reactor a través de una boquilla de pulverización, reduciendolos a nitrógeno elemental (32). La energía necesaria se aporta mediante hornos eléctricos exteriores.

Existe otro procedimiento (33), idéntico al anterior en concepción, cuya diferencia fundamental estriba en que el reductor utilizado es ácido oxálico. En la actualidad se encuentra solo desarrollado a escala de laboratorio (34), habiéndose montado en las instalaciones de la JEN una planta piloto para estudiar su viabilidad así como las variables que intervienen en el proceso. En este procedimiento el calor se aporta mediante la combustión de queroseno en el interior del lecho.

Se ha comenzado a desarrollar en Japón (35) un proceso para el tratamiento de residuos de alta actividad, también en lecho fluidizado, y con combustión interna de queroseno, que se encuentra en una etapa inicial en la que la alimentación es ácido nítrico 5M.

Por último hay patentado un procedimiento de reducción de nitratos con urea (36). Se ha comprobado a escala de laboratorio, produciéndose la reacción a unos 180°C, siendo la composición cualitativa de los gases generados N_2 , CO_2 y NH_3 .

3.4. COMPARACION DE LOS PROCESOS A ALTA Y BAJA TEMPERATURA.

En general, los procesos de alta temperatura precisan mayor aporte de calor por lo que son más costosos y tienen mayores problemas de corrosión, operación, etc.

Por el contrario, los de baja temperatura tienen como ventajas que una vez reducido el nitrato el agua sobrante se evapora precisándose finalmente, temperaturas poco mayores de 100°C, con lo que el consumo energético es menor.

Es evidente, que los distintos métodos utilizados en los procesos de desnitración de los residuos líquidos radiactivos presentan ventajas e inconvenientes, que no han sido resueltos de una manera total. De ahí la necesidad de continuar la investigación en su doble vertiente de alta y baja temperatura.

4. ENSAYOS PRELIMINARES DE LA DESNITRACION
CON ACIDO OXALICO A BAJA TEMPERATURA.

4.1. ANTECEDENTES.

La base de este trabajo se inició con ensayos de desnitración en los que se estudió la viabilidad de la destrucción del nitrato sódico, en fase sólida, con compuestos orgánicos diversos (33, 34). Dichos ensayos se realizaron mezclando nitrato sódico con diferentes compuestos, en proporciones definidas, y estudiando la evolución de las mezclas, con la temperatura, por análisis térmico diferencial (DTA). De los doce compuestos orgánicos ensayados, solo con ocho se detectó reacción con destrucción del ión nitrato.

Posteriormente se realizó pirocromatografía gaseosa de las mezclas de nitrato sódico con los ocho compuestos seleccionados (ver Tabla 8), para determinar en la forma química en la que se desprendía fundamentalmente N_2 como producto de reducción.

El conjunto de los resultados obtenidos con ambas técnicas se resume en la Tabla 8, y permitió desechar como reactivos a la urea y a la formamida por su alta temperatura de reacción ($380^{\circ}C$, en ambos casos) y al ácido láctico por la alta proporción de residuo carbonoso en la reacción. En los restantes compuestos, con los que se producía la descomposición del nitrato, éste se desprendía como N_2 y N_2O

principalmente.

De entre los productos que se mostraron efectivos, desde la doble vertiente de la composición gaseosa y la temperatura de reacción: ácidos oxálico, málico, tartárico, cítrico y succínico, parecen más interesantes los dos primeros por ser los que la reacción tiene lugar a más baja temperatura.

De ensayos realizados con más cantidad de producto se concluyó que, excepto para el caso de la reacción con ácido oxálico no se consigue la reducción total del ión nitrato. Además, con los otros reactivos orgánicos, la reducción tiene lugar en dos etapas: en la primera se realiza parcialmente la desnitración y comienza a carbonizarse el compuesto orgánico; una vez formada una cierta proporción de carbono tiene lugar la segunda parte de la reacción de forma explosiva. Esta forma de reacción es naturalmente indeseable, por lo que para ensayos posteriores se desecharon como reactivos reductores los ácidos tartárico y cítrico por su complicada estructura molecular, con varios grupos -OH, que dan lugar, por deshidrogenación previa, a destrucción explosiva de la molécula.

En resumen, se consideró que el ácido oxálico era un buen reductor del ión nitrato contenido en los residuos de actividad intermedia, a temperatura no elevada.

TABLA 8.- RESULTADO DE LAS REACCIONES ENTRE COMPUESTOS ORGANICOS Y NITRATO SODICO.

Compuesto orgánico	Dstrucción del ión NO ₃ ⁻	Tª aparición del 1 ^{er} pico exoterm.	Observaciones
Urea	Si	380°C	—
Formamida	Si	380°C	—
Paraformaldehido	No	No aparece	—
Paraldehido	No	"	—
Sacarosa	Si	330°C	Reacción explosiva
Etilenglicol	No	No aparece	—
Acido láctico	Si	190°C	—
Acido Oxálico (2H ₂ O)	Si	No aparece	—
Acido Oxálico	Si	"	—
Acido m-tartárico (H ₂ O)	Si	175°C	—
Acido málico	Si	165°C	—
Acido cítrico (1H ₂ O)	Si	170°C	—
Acido succínico (1H ₂ O)	Si	270°C	—
Acido succínico	Si	270°C	—

4.2. OBJETIVO Y DESARROLLO.

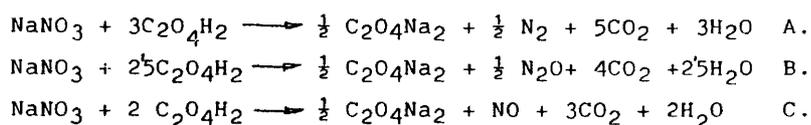
Una vez establecido el agente reductor, se comenzó la investigación sobre la desnitración de residuos líquidos de actividad intermedia, a baja temperatura, con dicho compuesto.

Es evidente, que la reducción del NaNO_3 en fase líquida presenta ventajas frente al proceso a alta temperatura: los materiales de construcción trabajan en condiciones más suaves y el consumo energético es menor. Ahora bien, dado que el producto final es líquido, para conseguir el mismo objetivo que en la reducción-calcinación a alta temperatura, habría que secar posteriormente dicho líquido desnitrado.

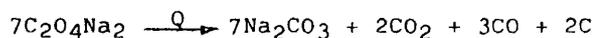
Mediante la realización de estos ensayos previos se pretendió delimitar el campo del estudio de la desnitración con ácido oxálico en los siguientes sentidos:

- 1 - Determinación del sistema más idóneo de reacción, entre los que se consideraron los que a continuación se relacionan, por las razones que se exponen más adelante:
 - $\text{NaNO}_3 - \text{OxH}_2 - \text{BO}_3\text{H}_3$
 - $\text{NaNO}_3 - \text{OxH}_2 - \text{PO}_4\text{H}_3$
 - $\text{NaNO}_3 - \text{OxH}_2 - \text{SiO}_2$ coloidal
 - $\text{NaNO}_3 - \text{OxH}_2$
- 2 - Influencia de los cationes metálicos presentes en los residuos reales.
- 3 - Influencia de otros cationes que no aparecen en los residuos reales.

La reducción del nitrato sódico con ácido oxálico puede transcurrir según tres reacciones, cuya diferencia radica en la forma en que aparece el nitrógeno:



La necesidad de adicionar un compuesto que salinizara la disolución, quedó de manifiesto en los primeros ensayos, ya que al final de la reacción siempre permanecía una cierta cantidad de ión oxalato, que sustituía al ión nitrato descompuesto, pues el oxalato sódico crea dificultades de distintos órdenes, debido a su insolubilidad y a la posible transformación posterior dependiendo de las condiciones de las distintas operaciones del tratamiento. Por ejemplo, a alta temperatura (550°C) pasa a carbonato sódico, según la reacción:



apareciendo carbono, y un producto de gran estabilidad térmica, carbonato sódico, que se descompone por encima de, al menos, 850°C que es su punto de fusión. Este compuesto crearía problemas de cara a la posible formación de vidrios, supuesto que la temperatura de formación de estos fuera inferior a la de la descomposición térmica de aquél.

De entre los posibles compuestos, capaces de aportar un anión, se eligieron aquellos que típicamente actúan como formadores de vidrio, como son los óxidos de boro, fósforo y silicio, en forma de ácido bórico, ácido fosfórico y sílice coloidal, respectivamente.

Para conocer el tipo de producto intermedio que se obtendría en la etapa de reducción-secado, se realizaron análisis térmicos diferenciales (ATD) y termogravimetría (TG) de mezclas de dichos reactivos (BO_3H_3 , PO_4H_3 , SiO_2) con NaNO_3 y ácido oxálico.

Los resultados de los ensayos ATD y TG, mostraron que entre los compuestos de boro, el que parece formarse preferentemente es el triborato sódico, que es el que mayor proporción de bórico precisa. Entre los compuestos de fósforo, el que se forma preferentemente es el fosfato trisódico, que es el que menor cantidad de fósforo precisa, entre los considerados. Por último, en el caso de la reducción con adición de sílice se vió que no existe formación de polisilicato, en estas condiciones, que está de acuerdo con la bibliografía pues se precisaría, para que la reacción se produzca, presencia de vapor de agua (37).

A continuación se realizaron los primeros ensayos en fase líquida en los que se estudió, principalmente, la influencia de cationes metálicos sobre cada uno de los sistemas inicialmente propuestos, excepto al correspondiente al SiO_2 .

- O_xH_2 - NaNO_3 - PO_4H_3
- O_xH_2 - NaNO_3 - BO_3H_3
- O_xH_2 - NaNO_3

Todas las pruebas que se llevaron a cabo se hicieron con disoluciones simuladas inactivas.

4.3. EQUIPO UTILIZADO.

Los ensayos se realizaron en un aparato que consta de un matraz de 100 ml de capacidad, con manta calefactora, un condensador de reflujo y un sistema de dos trampas en parale

lo, para la recogida y medida de gases con una capacidad individual de 2000 ml. Dichas trampas están rellenas con una disolución acuosa, a saturación, de cloruro sódico y anhídrido carbónico para evitar la absorción de los gases generados al entrar en contacto con el líquido. La medida de volumen de gases recogidos tenía lugar al desplazar éstos la disolución a un recipiente calibrado, conectado al recipiente de recogida.

En la figura 6 se presenta un esquema de dicha instalación.

4.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.4.1. Preparación de la disolución simulada

En líneas generales la preparación de la disolución simulada de residuos líquidos radiactivos de actividad intermedia, es la misma en todos los ensayos realizados. En ella están incluidos solamente los cationes que aparecen en cantidad significativa.

La composición real de estos residuos se recoge en la tabla 9 (3) y en base a ella se prepara la disolución simulada inactiva. De entre los cationes metálicos, que contiene, se seleccionaron los que se consideró podrían actuar influyendo, de algún modo, sobre la reacción. Estos cationes son: Al, Cr, Mo, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn; el molibdeno se simuló con cromo. En la tabla 10 se presenta el tipo de sal en que se añaden los distintos cationes metálicos. Los compuestos orgánicos, disolventes, etc. que el residuo líquido contiene a saturación no se han considerado para la preparación de la disolución de residuos simulados.

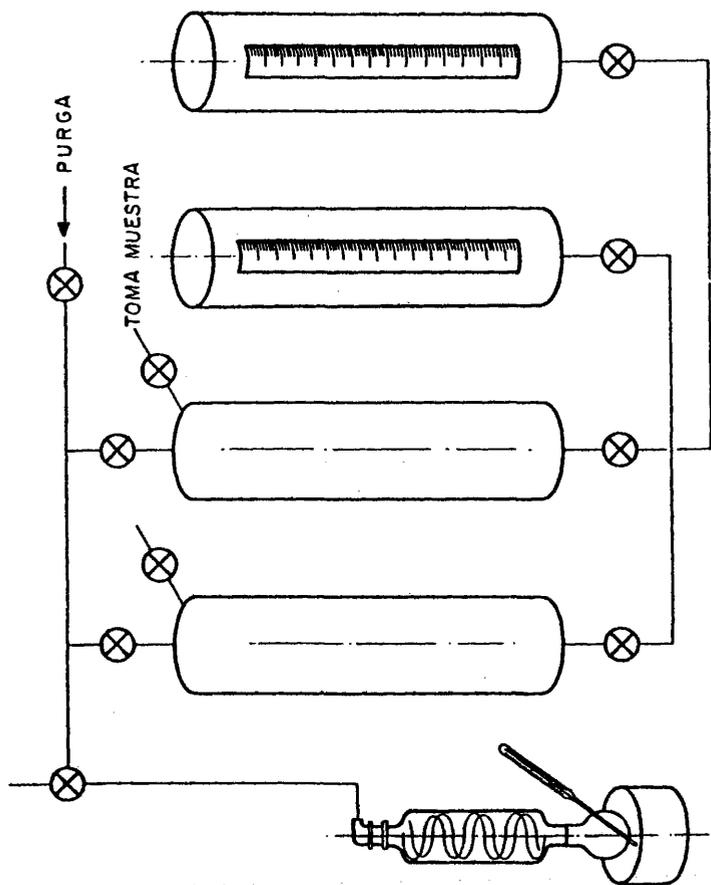


FIG. 6 . EQUIPO UTILIZADO ENSAYOS PREVIOS

TABLA 9 .- COMPOSICION REAL DE LOS RESIDUOS TRATADOS

Elemento	Concentración en gr/100 gr de residuo seco
Al	0'075
Ca	0'500
Cr	0'025
Cu	0'050
Fe	0'125
K	0'025
Mg	0'250
Mn	0'025
Mo	0'125
Na	24'50
Ni	0'025
Pu-238	
Pu-239	
Pu-240	0'00075
Pu-241	
Ru-106/Rh-106	0'002
U	0'600
Zn	0'050
Zr-95	0'025

TABLA 10.- CATIONES METALICOS AÑADIDOS EN LOS ENSAYOS PREVIOS DE REDUCCION.

CATION	CANTIDAD POR GRAMO DE NaNO ₃ (mg)	FORMA EN QUE SE AÑADE
Al	0,82	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O
Cr+MO*	1,66	Cr(NO ₃) ₃ .9h ₂ O
Cu	0,55	Cu SO ₄ .5H ₂ O
Fe	1,38	Fe NO ₃ .9H ₂ O
Mn	0,28	Mn SO ₄ .H ₂ O
Ni	0,28	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
Zn	0,55	Zn SO ₄ .7H ₂ O

* El Mo se ha simulado con Cr.

En todos los ensayos realizados, en los que aparecen cationes metálicos, su proporción o es la misma con relación al nitrato sódico que en la disolución real o está aumentada dependiendo de las características del ensayo. Por tanto la preparación de la disolución simulada depende de la concentración inicial de nitrato sódico.

4.4.2. Método experimental

Las reacciones de reducción se realizaban de la forma siguiente: a 100 cm³ de una disolución acuosa, con la concentración de NaNO₃ fijada para el ensayo, se añadían los reactivos correspondientes así como los cationes metálicos que contienen los ILLW en las proporciones en que aparecen en los residuos reales (ver tabla 10), o bien aumentadas dichas proporciones dependiendo del tipo de ensayo. Como se verá más adelante, también se añadieron en algunos ensayos, cationes metálicos que no aparecen en dichos residuos.

En el equipo experimental se llevaban a ebullición estos residuos simulados midiéndose el caudal de gases generados, en la reacción.

4.4.3. Toma de muestras

Cabe destacar que la toma de muestras de los gases generados, para su análisis, es la operación que más dificultades presenta debido a que, como se detallará más adelante, es necesario que durante esta operación no se produzca entrada de aire en el muestreador. Si así ocurriera, se falsearían los resultados obtenidos, al disminuir la proporción de

monóxido de nitrógeno, por reacción con el oxígeno y al aumentar la proporción de nitrógeno por adición del nitrógeno del aire.

Por todo ello se procedía de la siguiente manera: el aparato muestreador de vidrio con una capacidad de unos 250 ml, estaba provisto de dos llaves de vacío; a través de una de las llaves (A) se conectaba al recipiente que contiene el gas, que a su vez está aislado, mediante un sistema de válvulas, del resto del sistema y a través de la otra (B) a la línea de vacío. La primera operación era, cerrada la llave A se hacía el vacío en el muestreador, abriendo la llave B. Luego cerrada B y abierta A se permitía el paso de los gases desde la trampa hasta el muestreador. Una vez concluida esta operación se procede a abrir B y cerrar A, con lo que los gases generados son arrastrados al exterior del sistema. Estas operaciones se repetían hasta cinco veces, siendo la quinta la definitiva. Al tomar la muestra definitiva se sometía el sistema a una sobrepresión. De esta forma se evita la posible entrada de aire en la muestra gaseosa a analizar.

Los productos líquidos finales se analizaban también, determinando su contenido final en ácido oxálico, nitrato sódico y acidez libre.

4.4.4. Métodos de análisis

Los gases generados se analizaban mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo 3920, provisto de detectores de conductividad térmica, con una columna de 2 m. de longitud de tamiz molecular de 5 A^o, y utilizando como gas por-

tador He. El programa de temperatura utilizado fué: temperatura inicial 40°C, temperatura final 300°C con una velocidad de subida de 16°C/min. Se analizaron los gases en algunos ensayos utilizándose como gas portador Ar, no encontrándose en ningún caso cantidades significativas de hidrógeno.

En los productos líquidos finales se analizaban los nitratos y el oxálico mediante nitrón y volumetría redox con permanganato potásico, respectivamente.

4.5. RESULTADOS.

Los ensayos realizados con el aparato y las técnicas experimentales descritas hasta ahora, pueden agruparse en cuatro bloques: ensayos sin adición de cationes metálicos, ensayos con los cationes metálicos que contienen los residuos reales en las mismas proporciones que en ellos, ensayos con proporciones mayores de cationes metálicos que los que aparecen en los residuos reales y, por último adición de cationes que no aparecen en los residuos reales.

4.5.1. Ensayos sin adición de cationes metálicos

Se llevaron a cabo varios ensayos en estas condiciones, variando las concentraciones de reactivos en márgenes análogos a los que se exponen en los siguientes apartados. El resultado fué negativo, pues la reacción o no se producía o era muy lenta e incompleta.

4.5.2. Ensayos con adición de los cationes metálicos en la misma proporción en que aparecen en los residuos reales

Se preparó un diseño de experimentos, considerando las siguientes variables:

- Concentración de nitrato sódico.
- Relación molar ácido oxálico/nitrato sódico.
- Adición de ácido bórico y ácido fosfórico.

En la tabla 11 se presenta el resumen de los ensayos que resultan.

En la tabla 12 se recogen los resultados de los análisis cromatográficos, cuyas proporciones son estimadas, pues no se contaba en el momento en que se realizaron, con un "patrón" que permitiera su cálculo exacto.

A pesar de las limitaciones de estos resultados, pueden hacerse los comentarios siguientes:

- a) En la reacción de la mezcla oxálico-bórico-nitrato (ensayos 1 a 4) la mayor concentración de NO_3^- da lugar a mayor generación de NO.
- b) Por su parte, en la reacción de la mezcla oxálico-nitrato (ensayos 5 a 8), no aparece NO en ningún caso.
- c) Cuando la mezcla es oxálico-fosfórico-nitrato pasa a ser la relación molar oxálico/nitrato la que parece influir en la generación de NO, siendo la proporción de este gas mayor cuando disminuye aquella.

TABLA 11.- ENSAYOS PREVIOS DE REDUCCION DE NaNO_3 .

ENSAYO	NaNO_3 (g/l)	RELACION MOLAR $\text{OxH}_2/\text{NaNO}_3$	ACIDO BORICO	ACIDO FOSFORICO
1	+	+	+	-
2	-	+	+	-
3	+	-	+	-
4	-	-	+	-
5	+	+	-	-
6	-	+	-	-
7	+	-	-	-
8	-	-	-	-
9	+	+	-	+
10	-	+	-	+
11	+	-	-	+
12	-	-	-	+

CLAVE	NaNO_3 (g/l)	RELACION MOLAR $\text{OxH}_2/\text{NaNO}_3$	ACIDO BORICO	ACIDO FOSFORICO
+	200	3	SI	SI
-	100	2,5	NO	NO

TABLA 12.- COMPOSICIONES DE LOS GASES GENERADOS EN LOS ENSAYOS PREVIOS DE REDUCCION.

Ensayo nº (ver tabla 12)	Composición gaseosa %			
	N ₂	NO	N ₂ O	CO ₂
1	7,8	6,8	4,1	81,2
2	4,0	---	5,9	86,2
3	11,6	2,3	4,3	80,6
4	17,4	---	4,4	77,6
5	9,4	---	8,8	81,8
6	6,8	---	9,7	83,5
7	8,9	---	7,9	83,2
8	6,8	---	10,3	82,9
9	11,5	---	5,9	83,4
10	2,2	0,2	8,2	81,8
11	8,2	2,5	6,0	83,2
12	2,5	2,3	11,0	84,2

- d) Respecto a los gases N_2 y N_2O , salvo en el ensayo 4, para la concentración máxima de $NaNO_3$ se genera mayor proporción de N_2 y la menor de N_2O .
- e) Por último, cabe destacar que, comparando los volúmenes totales de los gases desprendidos con los que teóricamente debieran haberse generado, según las reacciones A, B y C (ver apartado 4.2) queda de manifiesto que el proceso progresa siguiendo las 3 reacciones simultáneamente. Además los tiempos de reacción son muy altos pues, en todos los casos, superan las cuatro horas.

4.5.3. Ensayos con adición de los cationes metálicos en mayor proporción de la que aparecen en los residuos reales

Se realizaron una serie de ensayos en los que se añadía uno de los cationes en una cantidad diez veces mayor a la que aparece en los ILLW, quedando los restantes en la misma proporción que en ellos. Esto se llevó a cabo para todos y cada uno de los cationes, así como para los tres sistemas ensayados, es decir, nitrato sódico-ácido oxálico y el mismo más ácido bórico y ácido fosfórico. Como el total de cationes es siete, resultaron 21 ensayos.

El procedimiento operatorio se modificó respecto al utilizado en los ensayos previos, de forma que se redujo el volumen de disolución a 100 cc manteniendo las concentraciones. Así las cantidades de líquidos y gases a manejar se reducían considerablemente.

En la tabla 13 se resumen las condiciones de trabajo utilizadas. Las relaciones molares oxálico/nitrato se fijaron estimando, a partir de los análisis de gases, la proporción real según la cual habían progresado las reacciones en los ensayos previos.

TABLA 13.- CONDICIONES DE TRABAJO EN LOS ENSAYOS DEL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE CATIONES METÁLICOS.

Sistema reaccionante	Relaciones molares			Concentración de NaNO_3 g/l
	Oxálico/ NO_3^-	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{O}$	
Oxálico-nitrato	2'3	—	—	200
Oxálico-nitrato-bórico	2'2	3,0	—	200
Oxálico-nitrato-fosfórico	2'0	—	1/3	200

Los valores de conversión se calcularon a partir de los datos obtenidos al analizar, químicamente, los productos de reacción; los tiempos corresponden al momento en que prácticamente finalizó el desprendimiento gaseoso. (Tabla 14).

Los resultados obtenidos permiten confirmar lo siguiente:

- a) La presencia de ciertos cationes metálicos es la reducción del nitrato sódico, en fase acuosa, favorecen

TABLA 14.- RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DEL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS CATIONES METALICOS.

SISTEMA REACCIONANTE	CATION (PROPORCION REAL x 10)	CONVERSION %		TIEMPO DE REACCION (min)
		NITRATO	OXALICO	
Oxálico-nitrato	Mn	73	62	10
	Ni	67	61	41
	Fe	74	66	51
	Cr	73	73	70
	Zn	68	65	80
	Cu	73	86	57
Oxálico-nitrato-bórico	Al	61	73	70
	Mn	80	72	39
	Ni	59	42	404
	Fe	25	24	369
	Cr	8	17	439
	Zn	23	18	468
Oxálico-nitrato-fosfórico	Cu	30	25	311
	Al	8	13	439
	Mn	97	87	12
	Ni	84	98	48
	Fe	82	82	40
	Cr	88	94	56
	Zn	84	96	39
	Cu	81	95	57
	AL	89	88	69

la velocidad con que transcurre la reacción como queda de manifiesto en la tabla 14.

- b) Con el sistema oxálico-nitrato fosfórico se consiguen conversiones suficientemente altas, cualquiera que sea el catión cuya proporción se aumenta.

Por su parte en el sistema oxálico-nitrato las conversiones obtenidas para los dos reactivos son análogas entre sí, aunque algo inferiores a cuando se añade fosfórico.

Por último para el sistema oxálico-nitrato-bórico, solo con catión manganeso se consiguen conversiones de magnitudes aceptables.

4.5.4. Ensayos con adición de cationes metálicos que no aparecen en los residuos reales

La reducción de nitratos, y particularmente del ácido nítrico, es un tema que, con objetivos diversos, viene estudiándose desde hace años (ver apartado 3). Como catalizadores se han estudiado, además de algunos de los cationes metálicos contenidos en los ILLW como, por ejemplo, el hierro y el manganeso, el cobalto, el titanio y el vanadio con objeto de completar, el estudio de la influencia de los cationes que contienen los residuos reales (ver tabla 15). Las cantidades añadidas de cada uno de los cationes (Ti, V y Co) fué de 5'5 mg por cada gramo de NaNO_3 contenido en la disolución simulada, proporción diez veces superior a la que contienen los residuos reales en cobre y zinc.

En la tabla 15 se recogen los resultados obtenidos,

mediante el análisis de los productos de reacción, en estos ensayos.

TABLA 15.- ENSAYOS DE REDUCCION DE NaNO_3 CON ADICION DE VANADIO, COBALTO Y TITANIO.

SISTEMA REACCIONANTE	CATION	CONVERSIONES (%)		TIEMPO DE REACC. (MIN)
		NITRATO	OXALICO	
Oxálico-nitrato	V	94,37	89,24	15
	Co	0	0	--
Oxálico-nitrato-bórico	V	96,31	83,57	17
	Co	0	0	--
	Ti	1,72	13,01	30
Oxálico-nitrato-fosfórico	V	97,60	88,76	12
	Co	0	0	--

Puede observarse que de los tres compuestos probados sólo el vanadio da resultados satisfactorios, mientras que el cobalto y el titanio no ejercen ningún tipo de efecto, o muy bajo, sobre la reducción.

4.6. SISTEMA MAS IDONEO DE REACCION.

Con la experiencia adquirida en los ensayos realizados hasta el momento se eligió como reacción a estudiar la correspondiente al sistema oxálico-nitrato-fosfórico, por ser con el que se consiguen mejores rendimientos de reducción. La presencia de fosfórico, además de permitir que la reacción progrese hasta la reducción prácticamente total

del nitrato, puede ser interesante con vista a la posible vitrificación posterior del residuo pues el fosfato es un formador típico de red y además las temperaturas necesarias para formar vidrios al fosfato son inferiores a las correspondientes a los vidrios al borosilicato, con lo que podría jugtificarse la vitrificación de residuos de actividad intermedia.

Por otro lado, y bajo el punto de vista del catión metálico que más favorece la reacción, es el manganeso con el que mejores rendimientos se obtuvieron. Aunque con el vanadio se consiguieron rendimientos similares a los obtenidos con manganeso, debido a que éste aparece en los residuos reales parece más lógico elegirlo para este estudio.

5. ESTUDIO CINETICO

Una vez elegido el sistema de reacción, se pasó a su estudio desde el punto de vista físico-químico. Mediante este estudio se determinaron los parámetros cinéticos de la reacción, es decir, el orden y la constante de velocidad de reacción así como el valor de la energía de activación, datos fundamentales para el diseño de futuras instalaciones.

La reacción considerada es homogénea en fase líquida, con una variación de volumen despreciable.

5.1. VARIABLES CONSIDERADAS.

Generalmente, el transcurso de este tipo de reacciones depende de la composición de las sustancias en la fase considerada, así como de la temperatura y presión del sistema (38). Por el contrario, no deben influir sobre la velocidad de la reacción la forma del recipiente, las superficies sólidas en contacto con la fase, y las características difusionales del fluido. Por todo ello, la velocidad de reacción del componente A, puede escribirse como:

$$A = f(\text{estado del sistema})$$

y por tanto

$$A = f(\text{composición, temperatura, presión}).$$

Como los ensayos se han realizado a presión constante, resulta finalmente:

$$A = f(\text{composición, temperatura}).$$

Luego es por ello, por lo que el estudio cinético que a continuación se describe se centra en la influencia de estas dos variables sobre la velocidad de reacción.

5.1.1. Influencia de la composición

Las variables consideradas en el estudio fueron:

- Concentración de manganeso.
- Concentración de nitrato sódico.
- Relación molar ácido oxálico/nitrato sódico, manteniendo constante la concentración inicial de nitrato, con lo que únicamente se modificaba la concentración inicial de oxálico.
- Relación atómica sodio/fósforo.

Los niveles de variación de las variables se eligieron de acuerdo con la experiencia adquirida en los ensayos previos. En las tablas (16, 17, 18, 19) se resumen las condiciones de trabajo para realizar los ensayos, incluyéndose, además, el número de orden con que se realizaron.

TABLA 16.- DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ION MANGANESO.

ENSAYO	1	2	3	4	5
CONCENTRACION NaNO_3 gr/l	111	111	111	111	111
CONCENTRACION $\text{O}_x\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gr/l	393,58	393,58	393,58	393,58	393,58
CONCENTRACION Mn gr/l	3,06	1,52	0,61	0,31	0,03
CONCENTRACION H_3PO_4 gr/l	31	31	31	31	31

TABLA 17.- DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO OXALICO.

ENSAYO	6	7	8
CONC. NaNO_3 gr/l	111	111	111
CONC. $\text{O}_x\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gr/l	360,75	295,13	262,65
CONC. Mn gr/l	0,61	0,61	0,61
CONC. PO_4H_3 gr/l	31	31	31

TABLA 18.- DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE NITRATO SODICO.

ENSAYO	9	10
CONC. NaNO_3 gr/l	100,71	89,93
CONC. $\text{O}_x\text{H}_2\text{2H}_2\text{O}$	358,26	319,84
CONC. Mn gr/l	0,55	0,49
CONC. PO_4H_3 gr/l	28,13	25,12

TABLA 19.- DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO FOSFORICO.

ENSAYO	11	12	13
CONC. NaNO_3 gr/l	111	111	111
CONC. $\text{O}_x\text{H}_2\text{.2H}_2\text{O}$ gr/l	393,58	393,58	393,58
CONC. Mn gr/l	0,61	0,61	0,61
CONC. PO_4H_3 gr/l	65,78	46,11	24,18

La primera variable estudiada fué la concentración de manganeso, para poder así fijar el valor más adecuado a adicionar en los siguientes ensayos. Una vez fijado éste valor se pasó a determinar la influencia de la concentración de ión nitrato. A continuación se estudió la influencia de la relación molar oxálico/nitrato y por último la de la relación atómica sodio/fósforo. Todos los ensayos se realizaron a la temperatura de ebullición.

5.1.2. Influencia de la temperatura

Con objeto de completar el estudio cinético de la reacción se llevaron a cabo una serie de ensayos orientados a la determinación de la energía de activación y del factor preexponencial del sistema estudiado.

Las condiciones de estos ensayos se recogen en la tabla 20. Como puede apreciarse las condiciones de concentración de manganeso y nitrato sódico, de relación molar oxálico/nitrato y la relación atómica sodio/fósforo, son las mismas que las de un ensayo realizado con anterioridad (nº 9), la diferencia entre estos ensayos radica en que las temperaturas a que se lleva a cabo la reacción son distintas.

5.2. EQUIPO EXPERIMENTAL.

5.2.1. Equipo utilizado para la determinación de la influencia de las composiciones

La instalación se representa esquemáticamente en la figura 7 y consta de las siguientes partes, un matraz de 100 ml de capacidad, una manta calefactora, un condensador de

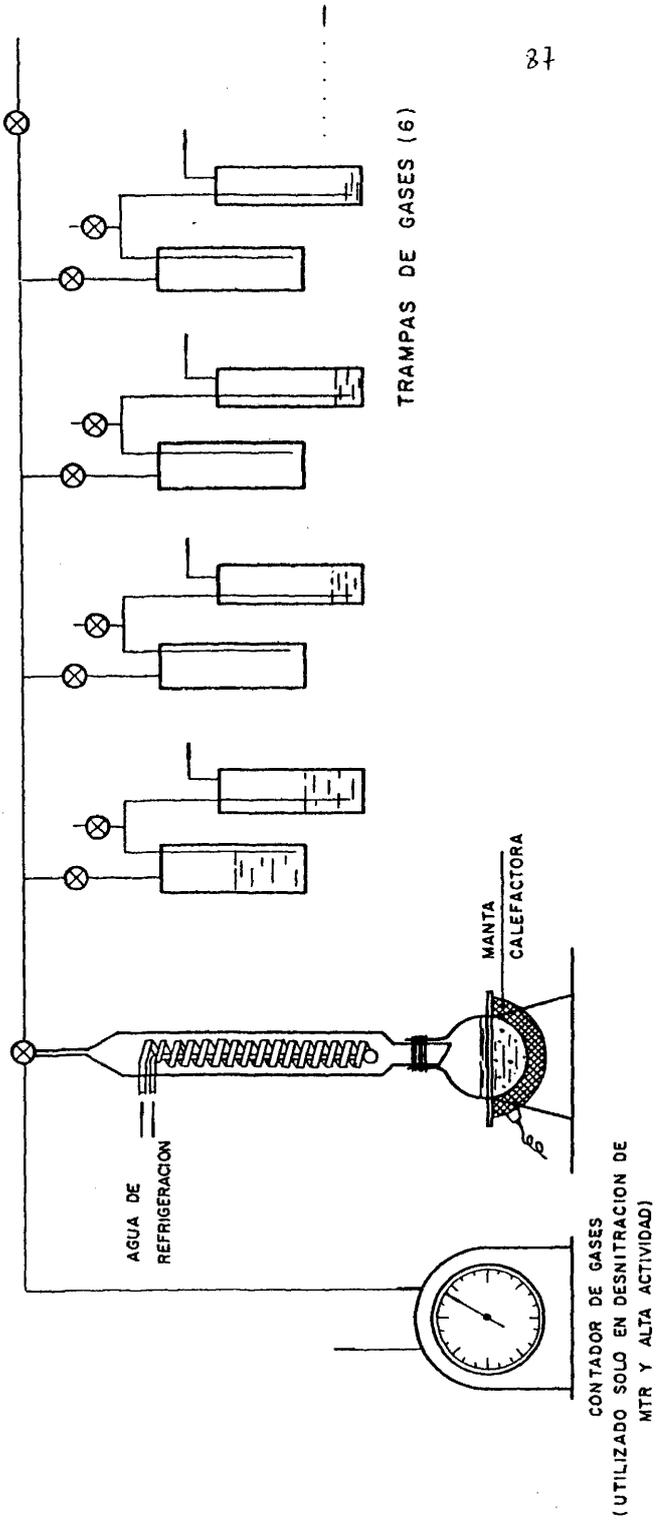


FIG. 7.- ESQUEMA DEL APARATO UTILIZADO EN LOS ENSAYOS DE DESNITRACION A EBULLICION

reflujo y seis trampas de medida y recogida de gases con una capacidad unitaria de 600 cc rellenas con una disolución de las mismas características que la descrita anteriormente, es decir, una disolución saturada de ClNa y de CO_2 , para evitar la absorción de los gases generados en la reacción.

TABLA 20.- CONDICIONES DE LOS ENSAYOS PARA LA DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION.

ENSAYO	9	14	15
CONCENTRACION DE NaNO_3 gr/l	100,71	101,00	100,00
CONCENTRACION DE $\text{O}_x\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gr/l	358,26	358,26	358,26
CONCENTRACION DE Mn (como $\text{SO}_4 \text{ Mn H}_2\text{O}$) gr/l	0,55	0,55	0,55
CONCENTRACION DE H_3PO_4 gr/l	28,13	28,13	28,13
TEMPERATURA °C	101,00	88,50	76,00

5.2.2. Equipo utilizado para la determinación de la influencia de la temperatura

Estos ensayos se llevaron a cabo en un matraz reactor esférico de 2000 ml. de capacidad con una manta calefactora regulada mediante un termostato y con condensador de reflujo, Fig. 8. Los gases generados no se recogieron para su análisis siguiéndose la evolución de la reacción a

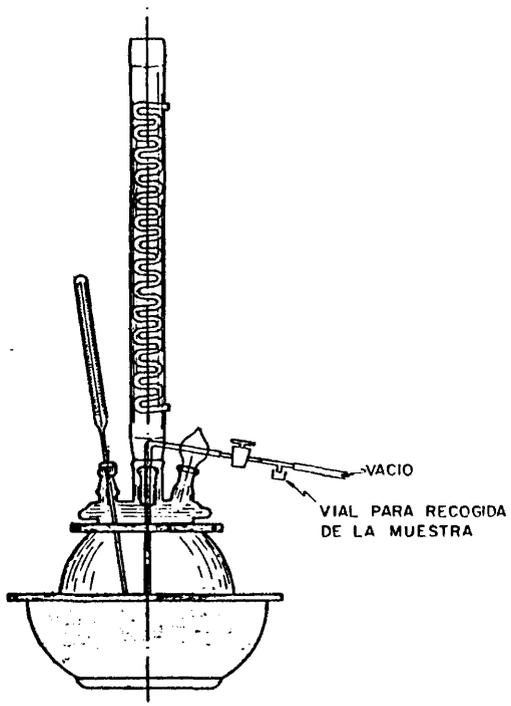


FIG. 8 - EQUIPO UTILIZADO PARA LA DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

través de las muestras líquidas obtenidas mediante el sistema de muestreo que aparece en dicha figura.

5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.3.1. Determinación de la influencia de la composición

Los experimentos se realizaron en la instalación descrita en el apartado 5.2.1., el procedimiento operativo era el siguiente: la disolución de residuos simulada se calentaba en el matraz a ebullición. Previamente se realizaba un lavado del sistema mediante una corriente de gas inerte (He). El lavado tenía como fin el eliminar el aire presente en el sistema que interfiere con los gases generados en la reacción (ver apartado 4.4.3), se utilizó He por ser el gas portador empleado en el análisis cromatográfico. La totalidad de los gases generados se recogían en seis trampas preparadas al efecto, midiendo el tiempo transcurrido entre el comienzo del ensayo (comienzo de la ebullición) y el fin de llenado de cada una de las trampas. El gas de cada trampa se analizaba por cromatografía gaseosa, en las mismas condiciones descritas en el apartado 4.4.4., refiriendo su composición al tiempo que resulta de sumar al tiempo medio transcurrido entre el comienzo y el fin de llenado de la trampa, el tiempo transcurrido desde el comienzo del ensayo hasta que se empezó a llenar la trampa considerada. En el líquido que quedaba después de realizar el ensayo se analizaba el contenido final en nitrato total y ácido oxálico, según los procedimientos descritos en el apartado citado más arriba.

5.3.2. Determinación de la influencia de la temperatura

En este caso se partió de una disolución simulada de residuos de volumen superior a los casos anteriores, 1.250 ml, con el fin de que al tomarse pequeñas muestras líquidas, para analizar químicamente, la variación de volumen no fuera significativa. En este caso no se tomaron muestras gaseosas.

El procedimiento operatorio difiere del seguido en ca sos anteriores. La disolución simulada de residuos sin ácido oxálico, es decir, la disolución de nitrato sódico con los cationes metálicos que la acompañan en las proporciones reales excepto el manganeso, que se aumenta, se calienta hasta una temperatura próxima a la que se va a llevar a cabo el en sayo, momento en el que se añadía la disolución de ácido oxálico caliente. Así se consigue que en el momento de iniciarse la reacción la temperatura del sistema sea la elegida.

El control del calor suministrado a través de la man-ta calefactora, se realizaba mediante un reostato.

5.3.2.1. Toma de muestra.

En este caso los gases generados en la reacción no se recogieron pues la evolución de la reacción se siguió a través de muestras líquidas.

Para la obtención de estas muestras el sistema utilizado consistía en la extracción, mediante vacío, de pequeños volúmenes de disolución ($\sim 1,5$ ml) en tiempos muy cortos. La muestra así obtenida se introducía inmediatamente en un

recipiente a baja temperatura $\sim 0^{\circ}\text{C}$, con el fin de congelar la reacción y que no continuara evolucionando una vez extraída.

El método de análisis químico seguido para la determinación de nitratos y de ácido oxálico es el mismo que en casos anteriores, es decir, método del nitrón para los primeros y volumetría redox con permanganato potásico para el segundo.

5.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

5.4.1. Composición de los gases generados

En la tabla 21 se resumen los resultados de la composición gaseosa para cada muestra considerada en los distintos ensayos, obtenidos, como ya se ha comentado, mediante cromatografía gaseosa, y en la tabla 22 la composición media en tanto por ciento para cada ensayo.

La tabla 22, pone de manifiesto que aunque hay en algunos casos ciertas variaciones, en general, los valores de la composición media de cada uno de los gases generados están comprendidas en intervalos de concentración relativamente estrechos.

TABLA 21.- COMPOSICION DE LOS GASES GENERADOS OBTENIDA POR ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LAS DISTINTAS MUESTRAS DE LOS ENSAYOS (%).

ENSAYO	MUESTRA	N ₂	NO	N ₂ O	CO ₂
1	1	2,91	11,57	2,86	82,66
	2	1,16	12,36	3,25	83,23
	3	2,00	10,11	5,05	82,76
	4	4,01	3,14	6,03	86,82
	5	4,85	6,38	5,06	83,72
2	1	8,28	9,64	5,73	76,35
	2	1,28	12,34	3,60	82,89
	3	0,82	10,93	4,31	83,93
	4	2,11	13,12	4,38	80,39
	5	1,51	9,02	4,81	84,66
	6	2,97	6,80	6,10	84,13
3	1	5,11	0,00	4,77	90,12
	2	0,74	8,33	4,96	85,97
	3	1,47	8,38	4,71	84,99
	4	4,45	6,07	5,15	84,32
	5	4,55	4,37	5,27	85,81
	6	5,57	2,76	5,99	85,68
4	1	2,04	6,95	4,33	86,68
	2	5,64	8,03	4,41	81,92
	3	3,41	7,80	4,28	84,51
	4	4,91	5,24	5,28	84,57
	5	2,15	5,42	5,42	87,01
5	1	5,18	10,89	2,87	81,07
	2	3,55	12,18	4,03	80,23
	3	3,45	10,01	4,69	81,86
	4	4,03	4,96	7,17	83,85
6	1	5,81	0,00	5,96	88,23
	2	4,94	0,00	6,83	88,23
	3	2,07	2,41	6,66	88,86
	4	4,26	1,61	6,85	87,28
	5	4,22	0,86	6,80	88,13
7	1	2,74	7,49	5,03	84,74
	2	3,25	7,65	5,44	83,66
	3	1,27	6,80	5,87	86,06
	4	1,34	8,03	6,20	84,43
	5	2,64	4,56	6,30	86,50

TABLA 21, CONT.- COMPOSICION DE LOS GASES GENERADOS OBTENIDA POR ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LAS DISTINTAS MUESTRAS DE LOS ENSAYOS (%).

ENSAYO	MUESTRA	N ₂	NO	N ₂ O	CO ₂
8	1	2,68	4,78	6,68	85,86
	2	3,98	5,44	5,03	85,55
	3	1,94	7,57	5,85	84,64
	4	1,94	7,53	5,85	84,68
	5	2,30	3,89	6,03	87,78
9	1	1,74	10,84	5,17	82,26
	2	1,59	10,90	5,26	82,25
	3	0,44	9,93	5,85	83,78
	4	0,80	8,00	6,37	84,83
	5	2,63	6,55	6,95	83,87
10	1	1,96	8,86	6,00	83,20
	2	2,17	9,92	4,82	83,09
	3	0,35	10,43	5,08	84,14
	4	0,32	11,17	6,03	82,42
	5	1,55	9,97	5,29	83,19
	6	1,64	4,45	6,64	87,27
11	1	0,49	11,28	4,59	83,64
	2	3,60	8,59	5,27	82,55
	3	0,63	10,09	6,48	82,79
	4	0,89	9,34	6,78	83,00
	5	2,00	7,62	7,78	82,60
	6	2,09	3,90	10,10	83,90
12	1	4,47	8,78	5,45	81,31
	2	0,94	10,49	5,22	83,35
	3	0,75	10,18	6,73	86,54
	4	0,65	8,37	7,28	83,71
	5	0,98	7,48	7,59	83,96
13	1	1,14	3,25	4,55	91,06
	2	0,56	9,25	5,81	84,38
	3	0,11	9,01	6,47	84,40
	4	0,17	6,21	6,53	87,40
	5	0,20	8,18	7,98	83,64
	6	0,59	4,95	9,86	84,61

TABLA 22.- COMPOSICION MEDIA PORCENTUAL DE LOS GASES
GENERADOS EN LOS ENSAYOS.

ENSAYO	N ₂	NO	N ₂ O	CO ₂
1	2,96	8,99	4,33	83,72
2	2,18	10,10	4,82	82,90
3	3,52	5,67	5,19	85,62
4	3,81	5,73	4,94	85,52
5	3,91	9,18	4,96	81,95
6	4,15	1,05	6,70	88,10
7	2,34	6,90	5,76	85,00
8	2,18	5,63	5,88	85,97
9	1,42	9,21	5,92	83,44
10	1,33	11,02	5,62	82,03
11	1,51	8,50	6,59	81,88
12	1,54	8,95	6,38	83,13
13	0,47	6,70	7,01	85,82

5.4.2. Composición del líquido reaccionado

En todos los ensayos se determinó la composición del líquido una vez finalizada la reacción, los resultados se resumen en la tabla 23.

TABLA 23.- RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO DE LOS LIQUIDOS.

ENSAYO	Cantidad absoluta NO ₃ ⁻ gr		Cantidad absoluta OxH ₂ gr	
	inicial	final	inicial	final
1	2,19	0,25	7,50	2,33
2	2,19	0,27	7,50	2,29
3	2,19	0,42	7,50	2,90
4	2,19	0,24	7,50	2,10
5	2,19	0,37	7,50	1,94
6	2,19	0,44	6,87	2,09
7	2,19	0,67	5,62	0,91
8	2,19	0,75	5,00	1,04
9	2,19	0,53	7,50	3,00
10	2,19	0,45	7,50	2,70
11	2,19	0,25	7,50	2,29
12	2,19	0,39	7,50	2,75
13	2,19	0,48	7,50	2,70

5.4.3. Conversiones

Los datos de la conversión del nitrato sódico y del ácido oxálico, para las diferentes reacciones, se obtuvieron mediante análisis de los gases generados y de los líquidos finales una vez transcurrida la reacción. En la tabla 24 se recogen estos valores. Cabe señalar a la vista de la tabla que los valores más altos que generalmente resultan del análisis de líquidos se deben a que se finalizaba la toma de muestras de gases cuando la velocidad de desprendimiento de éstos era baja. Sin embargo se continuaba calentando la

disolución un cierto tiempo, con lo que todavía progresaba algo la reacción:

Por otra parte, hay que añadir que se consiguen mayores conversiones, cuando se utilizan concentraciones de nitrato sódico más altas que las utilizadas en el estudio cinético, como quedó de manifiesto en los ensayos previos. Sin embargo se ha preferido trabajar con concentraciones menores en nitrato, para alejarse suficientemente aquellas mayores en las que permanecía algo de fase sólida sin disolver, con lo que se hubiera tenido un sistema en fase heterogénea, con las dificultades inherentes, desde el punto de vista cinético.

TABLA 24.- CONVERSION DE NITRATO Y DE ACIDO OXALICO.

ENSAYO	CONVERSION NO_3^- %		CONVERSION $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ %	
	ANAL. GASES	ANAL. LIQUIDOS	ANAL. GASES	ANAL. LIQUIDOS
1	88,59	88,81	65,57	69,36
2	84,91	87,90	61,17	70,01
3	86,46	80,71	66,79	70,24
4	80,31	89,04	61,68	70,49
5	56,66	84,02	35,96	74,56
6	75,27	80,12	66,38	68,89
7	64,41	69,41	65,86	84,16
8	66,93	65,98	80,13	88,12
9	71,00	75,80	51,70	59,31
10	80,63	79,56	55,36	64,57
11	88,25	88,47	60,62	69,88
12	68,28	82,19	47,71	63,91
13	74,79	78,08	61,64	64,67

5.4.4. Relación molar experimental

En la tabla 25 se resumen las relaciones molares ácido oxálico/nitrato sódico reaccionados, obtenidos tanto mediante análisis de gases como de líquidos.

TABLA 25.- RELACION MOLAR OxH_2/NO_3^- TEORICA Y EXPERIMENTAL.

ENSAYO	RELACION MOLAR OxH_2/NO_3^- REACCIONADOS		
	según los reactivos añadidos	según análisis de los gases	según análisis del líquido
1	2,4	1,87	1,78
2	2,4	1,73	1,91
3	2,4	1,85	1,75
4	2,4	1,84	1,94
5	2,4	1,52	1,46
6	2,2	1,94	2,00
7	1,8	1,80	2,67
8	1,6	1,92	1,92
9	2,4	1,75	1,87
10	2,4	1,65	1,95
11	2,4	1,66	1,89
12	2,4	1,68	1,86
13	2,4	1,98	1,98

El valor medio de la relación molar obtenida mediante análisis cromatográfico de los gases es 1,75 y su desviación típica 0,098, y para los valores obtenidos mediante análisis químico es 1,90 y su desviación típica 0,074.

Para el total de los valores resulta una relación molar media de 1,835 con una desviación típica de 0,120.

Luego en el rango de variables estudiado se puede afirmar que la reacción se lleva a cabo con alrededor de 1,835 moles de ácido oxálico por mol de nitrato reducido.

5.4.5. Variación de la composición de los reactivos con el tiempo

En la tabla 26 se presentan los datos obtenidos mediante el análisis cromatográfico de los gases de cada una de las muestras tomadas en cada ensayo. Así mismo, se recoge en la tabla 27 el ajuste a una curva del tipo exponencial de los valores de la tabla anterior.

5.4.6. Ideas sobre el mecanismo de la reacción

Con los datos obtenidos mediante el análisis cromatográfico de las muestras que se tomaron a lo largo del transcurso de la reacción, se intentó el estudio de la cinética de las reacciones independientes que generan el N_2 , el N_2O y el NO . Ahora bien esto no se pudo realizar debido fundamentalmente a que los errores inherentes al método de análisis impiden poder determinar con fiabilidad dichas ecuaciones cinéticas. Se intentó para varios casos no dando resultados positivos.

La reacción aunque elemental, como se verá más adelante, puede transcurrir a través de un mecanismo de radicales libres. Mecanismo por el cual transcurren otras reacciones

TABLA 26.- VARIACION DE LA CONCENTRACION DE NITRATO Y OXALICO CON EL TIEMPO.

ENSAYO	SEGUIMIENTO DE LA REACCION MEDIANTE ANALISIS CROMATOGRAFICO DE GASES		
	Tiempo min	NO ₃ ⁻ mol/l	CxH ₂ mol/l
1	0,0	1,3019	3,1237
	0,8	1,1677	2,8838
	1,7	0,9289	2,4382
	2,6	0,7105	2,0383
2	0,0	1,3019	3,1237
	0,4	1,2609	3,0822
	1,0	1,1322	2,8769
	1,4	0,9727	2,5715
	1,8	0,7872	2,2544
	3,7	0,5823	1,9012
3	0,0	1,3019	3,1237
	0,3	1,2533	3,0544
	1,0	1,1151	2,8172
	2,0	0,9520	2,4463
	2,8	0,8297	2,0357
4	0,0	1,3019	3,1237
	0,4	1,2532	3,0163
	1,4	1,1047	2,7638
	2,6	0,9154	2,4553
	4,6	0,6390	1,9836
5	0,0	1,3019	3,1237
	2,0	1,2419	3,0336
	6,0	1,0964	2,8213
	10,2	0,8973	2,5154
6	0,0	1,3019	2,8631
	0,4	1,2472	2,7600
	1,6	1,0977	2,4797
	2,4	0,9226	2,1225
	3,3	0,7345	1,7456

TABLA 26. CONT.- VARIACION DE LA CONCENTRACION DE NITRATO Y OXALICO CON EL TIEMPO.

ENSAYO	SEGUIMIENTO DE LA REACCION MEDIANTE ANALISIS CROMATOGRAFICO DE GASES		
	Tiempo min	NO ₃ ⁻ mol/l	OxH ₂ mol/l
7	0,0	1,3019	2,3423
	0,5	1,2165	2,1852
	1,6	1,0273	1,8546
	2,5	0,8704	1,5711
	3,6	0,7419	1,3014
8	0,0	1,3019	2,0845
	0,4	1,2362	1,9646
	1,4	1,0924	1,7020
	2,3	0,9391	1,4165
	3,3	0,7702	1,1132
9	0,0	1,1848	2,8433
	0,3	1,0888	2,6831
	1,1	0,9172	2,3970
	2,0	0,7708	2,1383
	3,4	0,6063	1,8290
10	0,0	1,0580	2,5384
	0,3	1,0020	2,4444
	1,1	0,8932	2,2587
	1,9	0,7920	2,0713
	2,8	0,6843	1,8738
11	0,0	1,1964	2,8706
	0,3	1,1055	2,6934
	1,2	0,9250	2,3757
	2,0	0,7506	2,0911
	12	0,0	1,2560
0,3		1,1610	2,8756
1,0		0,9860	2,5986
1,9		0,8190	2,3026
13	0,0	1,3264	3,1728
	0,4	1,2717	3,0015
	1,2	1,1368	2,6854
	2,0	0,9788	2,3838

TABLA 27.- AJUSTE EXPONENCIAL DE LA VARIACION DE LA CONCENTRACION DE NITRATO Y DE OXALICO CON EL TIEMPO ($y = Ae^{-Bt}$) Y DERIVADA DE LA PRIMERA RESPECTO AL TIEMPO.

ENSAYO	PARAMETROS DE LAS CURVAS	$C_{NO_3^-}$	$-\frac{d C_{NO_3^-}}{dt}$	CO_xH_2
1	A B coef. corr.	1,3519 -0,2351 0,9885	0,3178 -0,2351	3,1619 -0,1447 0,9880
2	A B coef. corr.	1,3382 0,2337 0,9811	0,3127 0,2337	3,1744 -0,1460 0,9744
3	A B coef. corr.	1,3089 -0,1650 0,9998	0,2130 -0,1627	3,1970 -0,1513 0,9888
4	A B coef. corr.	1,3161 -0,1352 0,9973	0,1779 -0,1352	3,1292 -0,0916 0,9997
5	A B coef. corr.	1,3253 -0,0366 0,9906	0,0486 -0,0366	3,1543 -0,0213 0,9919
6	A B coef. corr.	1,3304 -0,1644 0,9775	0,2187 -0,1644	2,9461 -0,1455 0,9793

TABLA 27 (CONT.).- AJUSTE EXPONENCIAL DE LA VARIACION DE LA CONCENTRACION DE NITRATO Y DE OXALICO CON EL TIEMPO ($y = A_e^{-Bt}$) Y DERIVADA DE LA PRIMERA RESPECTO AL TIEMPO.

ENSAYO	PARAMETROS DE LAS CURVAS	CNO_3^-	$-\frac{d CNO_3^-}{dt}$	CO_xH_2
7	A B coef. corr.	1,3145 -0,1582 0,9991	0,2080 -0,1582	2,3760 -0,1634 0,9986
8	A B coef. corr.	1,3398 -0,1681 0,9974	0,2252 -0,1681	2,2032 -0,2180 0,9928
9	A B coef. corr.	1,1152 -0,1579 0,9893	0,1761 -0,1579	2,8026 -0,1289 0,9976
10	A B coef. corr.	1,0579 -0,1557 0,9996	0,1647 -0,1557	2,5380 -0,1088 0,9998
11	A B coef. corr.	1,2000 -0,2367 0,9990	0,2840 -0,2367	2,8579 -0,1604 0,9995
12	A B coef. corr.	1,2484 -0,2256 0,9996	0,2817 -0,2256	3,0075 -0,1452 0,9998
13	A B coef. corr.	1,3441 -0,1526 0,9939	0,2051 -0,1526	2,1810 -0,1430 0,9997

de desnitración con compuestos orgánicos diversos (14) (15). Habrá, pues, unas etapas de formación de radicales, en la iniciación de la reacción. Estos radicales en una segunda etapa de propagación darían lugar a algunos productos de la reacción y en una última por reacción entre los propios radicales a otros productos.

5.4.7. Orden de reacción

En cuanto al orden de reacción, cabe destacar que en todas las ensayadas el valor respecto al ácido oxálico fué cero y respecto al nitrato sódico fué la unidad.

5.4.7.1. Ejemplo del método de cálculo.

A continuación se desarrollan las bases teóricas del método de cálculo utilizado y su aplicación directa a un ensayo cualquiera de los realizados.

La técnica es el método de mínimos cuadrados (39), siendo la ecuación ensayada del tipo:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K C_A^a C_B^b \dots\dots C_J^j \quad (1)$$

donde C_A , C_B , C_J , son grupos dimensionales, que representan la concentración de los distintos compuestos que intervienen en la reacción y K , a , b , ... j , son constantes, siendo K la constante de velocidad de reacción, y a , b , ... j , representan el orden de la reacción respecto a dichos compuestos.

Tomando logaritmos:

$$\begin{aligned} a_0 N + a \sum (x_1) + b \sum (x_2) &= \sum (y) \\ a_0 \sum x_1 + a \sum (x_1^2) + b \sum (x_1 x_2) &= \sum (x_1 y) \\ a_0 \sum x_2 + a \sum (x_1 x_2) + b \sum (x_2^2) &= \sum (x_2 y) \end{aligned} \quad (8)$$

- Desarrollo matemático completo aplicado al ensayo 11.

En la tabla 28 se especifican las condiciones del ensayo.

TABLA 28.- CONDICIONES DEL ENSAYO ESTUDIADO (nº 11).

CONCENTRACION INICIAL gr/l	NO ₃ Na	111,00
	C ₂ O ₄ H ₂	393,50
Relación Oxálico/nitrato		2,40
Conc. Mn gr/l		0,61
Conc. PO ₄ H ₃ gr/l		65,78
Temperatura °C		101,00

Los distintos pasos que se realizaron para cada ensayo se recogen a continuación detalladamente:

1 - Análisis cuantitativo de las muestras gaseosas (40).

Se procedió a la medida del área de los picos cromatográficos mediante la utilización de un planímetro. Los valores obtenidos se recogen en la tabla 29.

TABLA 29.- VALORES DE LAS AREAS DE LOS PICOS CROMATOGRÁFICOS PARA EL ENSAYO 11 (AREA EN UNIDADES ARBITRARIAS).

nº muestra	1	2	3	4	5	6
N ₂	0,044	0,350	0,060	0,080	0,165	0,199
NO	0,705	0,585	0,670	0,585	0,440	0,260
N ₂ O	0,320	0,400	0,480	0,480	0,500	0,750
CO ₂	5,880	6,320	6,180	5,930	6,080	6,280

2 - Mediante una mezcla patrón, de todos estos gases, de composición conocida se determinaba un factor, con el que se calculaba la composición cuantitativa de la mezcla gaseosa generada en los ensayos.

TABLA 30.- FACTOR CONSIDERADO PARA LA DETERMINACION DE LA COMPOSICIÓN CUANTITATIVA DE LOS GASES GENERADOS EN EL ENSAYO 11.

El factor está medido en ml/unidades arbitrarias de superficie).

GAS	FACTOR
N ₂	0,0995
NO	0,1421
N ₂ O	0,1275
CO ₂	0,1264

3 - Multiplicando el valor del área obtenida en 1, por el factor para cada gas, se obtiene el volúmen generado de cada uno de ellos en las distintas muestras, valores que se recogen en la tabla 31.

TABLA 31.- COMPOSICION % DE LOS GASES GENERADOS EN EL ENSAYO.

nº muestra	1	2	3	4	5	6
N ₂	0,4952	3,5962	0,6359	0,8870	1,7998	2,0928
NO	11,2762	8,5874	10,0890	9,3518	6,8591	3,9002
N ₂ O	4,5912	5,2702	6,4858	6,7857	7,0018	10,1046
CO ₂	83,6372	82,5462	82,7893	83,1134	84,3393	83,9023

4 - Considerando el volumen de cada muestra

nº muestra	1	2	3	4	5	6
Volumen ml	560	450	460	470	450	434

y el valor de la composición recogida en la tabla 31, se determina el volumen de cada gas; en la tabla 32 se recogen los valores que resultan en ml, y en la tabla 33 los moles de gases generados para cada una de las seis muestras analizadas.

TABLA 32.- VOLUMEN, EN ml, DE CADA UNO DE LOS GASES EN LAS DISTINTAS MUESTRAS.

MUESTRA \ GAS	N ₂	NO	N ₂ O	CO ₂
1	2,7731	63,1467	25,7124	468,3683
2	16,1829	38,6433	23,7159	371,4579
3	2,9251	46,4094	29,8347	380,8308
4	4,1689	43,9535	31,8927	390,6330
5	8,0991	30,8660	31,5081	334,5269
6	9,0828	16,9269	43,8540	364,1360

TABLA 33.- MOLES DE GASES GENERADOS, EN CADA MUESTRA (ENSAYO 11).

MUESTRA \ GAS	N ₂ mol.10 ⁵	NO mol.10 ⁵	N ₂ O mol.10 ⁵	CO ₂ mol.10 ⁵
1	12,3799	281,9049	114,7875	2090,9299
2	72,2451	172,5147	105,8746	1658,2942
3	13,0585	207,1848	133,1906	1700,1375
4	18,6112	196,2210	142,3781	1743,8973
5	36,1567	137,7946	140,6612	1493,4237
6	40,5482	75,5665	195,7768	1625,6071

5 - Las composiciones referidas a un tiempo medio, considerado de toma de muestra, serían:

TABLA 34.- COMPOSICIONES REFERIDAS AL TIEMPO MEDIO.

Tiempo medio min. \ GAS	N ₂ mol.10 ⁵	NO mol.10 ⁵	N ₂ O mol.10 ⁵	CO ₂ mol.10 ⁵
0,3	6,1899	140,9525	57,3938	1045,4650
1,2	48,5025	368,1623	167,7248	2920,0770
2,0	91,1543	558,0120	287,2574	4599,2929
3,3	106,9891	759,7149	425,0418	6321,3103
4,2	134,3731	926,7227	566,5614	7939,9708
16,0	172,7255	1033,4033	734,7804	9499,4862

6 - Una vez determinados los moles de los gases generados, se pasó a su transformación en moles/l de nitrato y de ácido oxálico que habían reaccionado.

El volumen de la disolución era 29,5 ml. luego se obtienen los valores resumidos en la tabla 35.

TABLA 35.- MOLES DE NITRATO Y DE ACIDO OXALICO QUE HAN REACCIONADO EN CADA TIEMPO CONSIDERADO.

Tiempo medio min	NO ₃ ⁻ mol/l (N ₂)	NO ₃ ⁻ mol/l (NO)	NO ₃ ⁻ mol/l (N ₂ O)	NO ₃ ⁻ mol/l	Oxal ₂ mol/l (CO ₂)
0,3	0,0042	0,0478	0,0389	0,0909	0,1772
1,2	0,0329	0,1248	0,1137	0,2714	0,4949
2,0	0,0618	0,1892	0,1948	0,4458	0,7795
3,3	0,0725	0,2575	0,2882	0,6182	1,0714
4,2	0,0911	0,3141	0,3841	0,7893	1,3458
16,0	0,1171	0,3503	0,4982	0,9656	1,6101

7 - Las concentraciones iniciales de nitrato y de oxálico, según se desprende de la tabla 28, son:

$$(C_{NO_3^-})_0 = 1,1964 \text{ mol/l}$$

$$(CO_xH_2)_0 = 2,8706 \quad "$$

luego para los tiempos en que se tomaron muestras la composición de la disolución era:

TABLA 36.- COMPOSICION DE LA DISOLUCION.-

Tiempo min	$C_{NO_3^-}$ mol/l	CO_xH_2 mol/l
0,0	1,1964	2,8706
0,3	1,1055	2,6934
1,2	0,9250	2,3757
2,0	0,7506	2,0911
3,3	0,5782	1,7992
4,2	0,4071	1,5248
16,0	0,2308	1,2605

8 - Se procedía en esta etapa, a realizar el ajuste de la variación de la concentración del nitrato y del ácido oxálico con el tiempo, a algún tipo de curvas. En todos los casos la curva exponencial, era la que se ajustaba con un coeficiente de correlación mejor. Las ecuaciones correspondientes, para todos los ensayos, se recogen en la tabla

Para el caso estudiado dichas ecuaciones son:



$$C_{NO_3^-} = 1,1903 e^{-0,2237t} \quad (9)$$

coeficiente de correlación experimental = 0,9988

$$-\frac{dC_{NO_3^-}}{dt} = 0,2663 e^{-0,2237t} \quad (10)$$

$$C_{OxH_2} = 2,8265 e^{-0,1427t} \quad (11)$$

Coeficiente de correlación experimental = 0,9961

9 - En todos los ensayos se tomaron cinco valores del tiempo (1, 2, 3, 4 y 5 min), y considerando:

$$x_1 = \log C_{NO_3^-} \quad (12)$$

$$y = \log \left(\frac{C_{NO_3^-}}{dt} \right) \quad (13)$$

$$x_2 = \log CO_{xH_2} \quad (14)$$

los valores que resultan se recogen en la tabla 37.

TABLA 37.

Tiempo min	x_1	y	x_2
1	-0,0215	- 0,6718	0,3893
2	-0,1186	- 0,7690	0,3273
3	-0,2158	- 0,8661	0,2653
4	-0,3130	- 0,9633	0,2034
5	-0,4101	- 1,0604	0,1414

Los valores de los sumatorios se recogen en la tabla 38.

TABLA 38.

Σx_1	$\Sigma(x_1)^2$	Σx_2	$\Sigma(x_2)^2$	Σy	Σx_1y	Σx_2y	Σx_1x_2
-1,0790	0,3272	1,3267	0,3904	-4,3306	1,0289	1,0889	-0,22 61

10 - Sustituyendo estos valores en la ecuación (8), resulta:

$$\begin{aligned}
 5b_0 - 1,0790 a + 1,3267b &= 4,3306 \\
 -1,0790ba + 0,3272a - 0,2261b &= 1,0289 \quad (15) \\
 1,3267b_0 - 0,2261 a + 0,3904b &= -1,0889
 \end{aligned}$$

y operando

$$\begin{aligned}
 0,0944a + 0,0602b &= 0,0944 \\
 0,0602a + 0,0384b &= 0,0602 \quad (16)
 \end{aligned}$$

De esta ecuación, se obtienen a y b, valores del orden de reacción respecto al nitrato al ácido oxálico respectivamente.

Como ya se ha comentado, en todos los ensayos realizados, el valor de a resultó igual a la unidad y el valor de b igual a cero. Luego la ecuación cinética general será del tipo:

$$-r_{\text{CNO}_3} = K \text{CNO}_3 \quad (17)$$

5.4.8.. Constante de velocidad de reacción.

De la resolución de la ecuación (15) es posible determinar b, o lo que es lo mismo $\log. K$.

En el caso concreto del ensayo 11, resultaría:

$$K = \text{antilog} \frac{-4,3306 + 1,0790.1}{5}$$

$$K = 0,2237 \text{ min}^{-1}$$

Para los ensayos realizados los valores de K obtenidos se recogen en la tabla 39.

TABLA 39.- VALORES DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION.

ENSAYO	K min ⁻¹
1	0,2351
2	0,2337
3	0,1650
4	0,1352
5	0,0366
6	0,1644
7	0,1582
8	0,1681
9	0,1579
10	0,1557
11	0,2367
12	0,2256
13	0,1526

5.4.8.1. Comprobación de la ecuación cinética.

Para comprobar la expresión cinética deducida se ajustaba a los valores experimentales y si el valor de la constante de velocidad de reacción no sufre variaciones con

el tiempo, se procedió de la manera siguiente:

Al ser la ecuación del tipo:

$$- r_{\text{NO}_3^-} = K \text{ CNO}_3^- \quad (18)$$

$$K = \frac{- r_{\text{NO}_3^-}}{\text{CNO}_3^-} \quad (19)$$

Para cada ensayo, con sus condiciones características, los valores de K obtenidos utilizando la ec. (19) no han de presentar ninguna tendencia marcada, ni a disminuir ni a aumentar.

Los resultados se resumen en la tabla 40.

En la tabla 41 se presentan los valores de K , obtenidos aplicando el método de cálculo de los mínimos cuadrados, tal como se ha expuesto en el ejemplo y aplicando el método integral.

TABLA 40.

	Tiempo min.	$C_{NO_3^-}$ mol/ml	$-r_{NO_3^-}$	K min^{-1}	\overline{K}	S
1	0,0	1,3019	0,3178	0,2441	0,2353	0,0083
	0,8	1,1677	0,2638	0,2259		
	1,7	0,9289	0,2118	0,2280		
	2,6	0,7105	0,1725	0,2428		
2	0,0	1,3019	0,3127	0,2402	0,2340	0,0132
	0,4	1,2609	0,2865	0,2272		
	1,0	1,1322	0,2475	0,2186		
	1,4	0,9727	0,2246	0,2309		
	1,8	0,7872	0,2045	0,2598		
	3,7	0,5823	0,1325	0,2275		
3	0,0	1,3019	0,2130	0,1636	0,1627	0,0005
	0,3	1,2533	0,2031	0,1621		
	1,0	1,1151	0,1810	0,1623		
	2,0	0,9520	0,1549	0,1627		
	2,8	0,8297	0,1352	0,1630		
4	0,0	1,3019	0,1554	0,1194	0,1346	0,0096
	0,4	1,2532	0,1685	0,1345		
	1,4	1,1047	0,1472	0,1333		
	2,6	0,9154	0,1248	0,1363		
	4,6	0,6390	0,0956	0,1496		
5	0,0	1,3019	0,0469	0,0360	0,0363	0,0006
	2,0	1,2419	0,0451	0,0363		
	6,0	1,0964	0,0391	0,0356		
	10,2	0,8973	0,0335	0,0373		
6	0,0	1,3019	0,2187	0,1680	0,1637	0,0068
	0,4	1,2472	0,2052	0,1645		
	1,6	1,0977	0,1686	0,1536		
	2,4	0,9226	0,1470	0,1593		
	3,3	0,7345	0,1273	0,1733		

TABLA 40. (CONT.).

	Tiempo min.	$C_{NO_3^-}$ mol/ml	$-r_{NO_3^-}$	K min ⁻¹	\bar{K}	S
7	0,0	1,3019	0,1776	0,1364	0,1538	0,0088
	0,5	1,2165	0,1909	0,1582		
	1,6	1,0273	0,1608	0,1566		
	2,5	0,8704	0,1391	0,1599		
	3,6	0,7419	0,1172	0,1580		
8	0,0	1,3019	0,1904	0,1462	0,1638	0,0084
	0,4	1,2362	0,2091	0,1691		
	1,4	1,0924	0,1792	0,1641		
	2,3	0,9391	0,1532	0,1631		
	3,3	0,7702	0,1299	0,1687		
	5,1	0,5567	0,0954	0,1714		
9	0,0	1,1848	0,1504	0,1269	0,1526	0,0126
	0,3	1,0888	0,1671	0,1534		
	1,1	0,9172	0,1484	0,1618		
	2,0	0,7708	0,1274	0,1653		
	3,4	0,6063	0,0961	0,1586		
	6,5	0,4227	0,0631	0,1493		
10	0,0	1,0580	0,1647	0,1557	0,1557	0,0007
	0,3	1,0020	0,1564	0,1561		
	1,1	0,8932	0,1391	0,1557		
	1,9	0,7920	0,1224	0,1545		
	2,8	0,6843	0,1071	0,1565		
11	0,0	1,1964	0,2636	0,2378	0,2268	0,0062
	0,3	3,3055	0,2472	0,2236		
	1,2	0,9250	0,2055	0,2222		
	2,0	0,7506	0,1722	0,2294		
	3,3	0,5782	0,1278	0,2210		
12	0,0	1,2560	0,2248	0,1790	0,2144	0,0204
	0,3	1,1610	0,2638	0,2272		
	1,0	0,9860	0,2277	0,2259		
	1,9	0,8190	0,1845	0,2253		
13	0,0	1,3264	0,1761	0,1327	0,1472	0,0085
	0,4	1,2717	0,1925	0,1513		
	1,2	1,1368	0,1706	0,1501		
	2,0	0,9788	0,1512	0,1545		

TABLA 41.- VALORES DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION.

ENSAYO	K, calculada por mínimos cuadrados	K, calculada por el método integral.	\bar{K}	s
1	0,2351	0,2353	0,2352	0,0001
2	0,2373	0,2340	0,2339	0,0012
3	0,1650	0,1627	0,1639	0,0012
4	0,1352	0,1346	0,1349	0,0003
5	0,0366	0,0363	0,0365	0,0002
6	0,1644	0,1637	0,1641	0,0004
7	0,1582	0,1538	0,1560	0,0022
8	0,1681	0,1638	0,1660	0,0022
9	0,1579	0,1526	0,1553	0,0027
10	0,1557	0,1557	0,1557	0,0000
11	0,2367	0,2268	0,2318	0,0050
12	0,2256	0,2144	0,2200	0,0056
13	0,1526	0,1472	0,1499	0,0027

5.4.9. Estudio de la reacción a diferentes temperaturas

Además de llevar a cabo la reacción a 101°C como en el caso de todo el estudio anterior, se realizaron otros ensayos a distintas temperaturas, con el fin de determinar el valor de la energía de activación de la reacción.

Dichas temperaturas fueron 76° y 88,5%, y las condiciones del ensayo las siguientes:

Concentración manganeso (en forma de $\text{SO}_4\text{Mn H}_2\text{O}$)	0,55 gr/l
Relación Na/P	1,3
Concentración NaNO_3	100 gr/l
relación molar $\frac{\text{O}_x\text{H}_2}{\text{NO}_3^-}$	2,0
Densidad aproximada de la disolución	1,18 gr/ml.

Estas condiciones son iguales a las del ensayo nº 9 del estudio anterior.

5.4.9.1. Ensayo a 76°C.

En la siguiente tabla se recoge el resultado analítico de las muestras tomadas durante la reacción, así como el volumen de cada una de las muestras.

El volumen inicial era de 1240,60 ml.

TABLA 42.- ANALISIS DEL LIQUIDO DE LA REACCION A 76°C.

MUESTRA	Tiempo de reacción min	Volumen de muestra ml	Concentración de NO ₃ ⁻ mol/l	Concentración de OxH ₂ mol/l
1	0,0	1,1970	0,8676	1,7850
2	2,5	0,9357	0,8076	1,6631
3	9,3	1,0732	0,6942	1,4292
4	17,3	1,8160	0,5924	1,2265

La variación de la concentración con el tiempo se puede representar mediante las siguientes ecuaciones:

$$C_{NO_3^-} = 0,8585e^{-0,0218t} \quad (24)$$

coeficiente de correlación = 0,9983

$$-dC_{NO_3^-} = 0,0187e^{-0,0218t}$$

$$C_{OxH_2} = 1,7659e^{-0,0215t}$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0,9986 \quad (25)$$

Operando con las ecuaciones 6, 8, 24, 25 y 26 de forma análoga a los casos anteriores, se obtienen los valores siguientes:

$$a = 1,0574$$

$$b = 0,0583$$

$$K = 0,0233$$

5.4.9.2. Ensayo a 88,5°C.

Los resultados analíticos de las muestras tomadas a lo largo de la reacción se resumen en la tabla 43.

TABLA 43.- COMPOSICIONES DEL LIQUIDO REACCIONADO.

MUESTRA	TIEMPO min.	VOLUMEN DE LA MUESTRA ml	NO ₃ ⁻ mol/l	OxH ₂ mol/l
1	0,0	1,5913	0,8907	1,4489
2	4,3	1,4220	0,6504	1,1590
3	7,2	1,7352	0,5648	1,0046
4	10,1	2,0568	0,5002	0,8799

Las ecuaciones que representan la variación de la concentración del nitrato y del ácido oxálico son:

$$C_{NO_3^-} = 0,8669 e^{-0,0574 t}$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0,9909$$

$$-\frac{dC_{NO_3^-}}{dt} = 0,0498 e^{-0,0574 t}$$

$$COxH_2 = 1,4430 e^{-0,0497 t}$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0,9996$$

De la resolución de las ecuaciones 6 y 8 mediante las 27, 28 y 29 se obtiene:

$$a = 1,0082$$

$$b = 0,0093$$

$$K = 0,0582$$

5.4.9.3. Cálculo de la energía de activación y del factor preexponencial.

Los valores de las constantes de velocidad de reacción a las distintas temperaturas ensayadas se recogen en la tabla 44.

TABLA 44.- VARIACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION CON LA TEMPERATURA.

Temp. °C	K (min ⁻¹)
76,0	0,0233
88,5	0,0582
101,0	0,1617

Si se considera la variación del coeficiente cinético con la temperatura como una relación del tipo de la Arrhenius,

$$K = K_0 e^{-E/RT} \quad (29)$$

conocido el valor de K para distintas temperaturas es posible determinar el factor preexponencial (K₀) y la energía de activación de la reacción.

Tomando logaritmos:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT} \quad (30)$$

ln K	1/T · 10 ⁻³
-3,7593	2,87
-2,8439	2,76
-1,8220	2,67

Representando ln K frente a 1/T · 10⁻³ se obtiene la recta de la figura 9, cuyos parámetros son:

ordenada en el origen ln Ko = 23,85
 pendiente $-\frac{E}{R} = -9,64 \cdot 10^3$
 Coeficiente de correlación r = 1,000

Luego el valor del factor preexponencial y de energía de activación son:

$$K_0 = 2,28 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$$

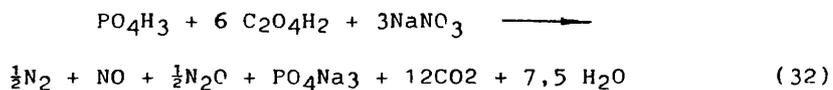
$$E = 19,16 \text{ Kcal.}$$

que sustituidos en la ec (29):

$$K = 2,29 \times 10^{10} e^{-19157/RT} \quad (31)$$

5.4.10. Tonalidad térmica de la reacción

La reacción estudiada se puede esquematizar de la manera siguiente:



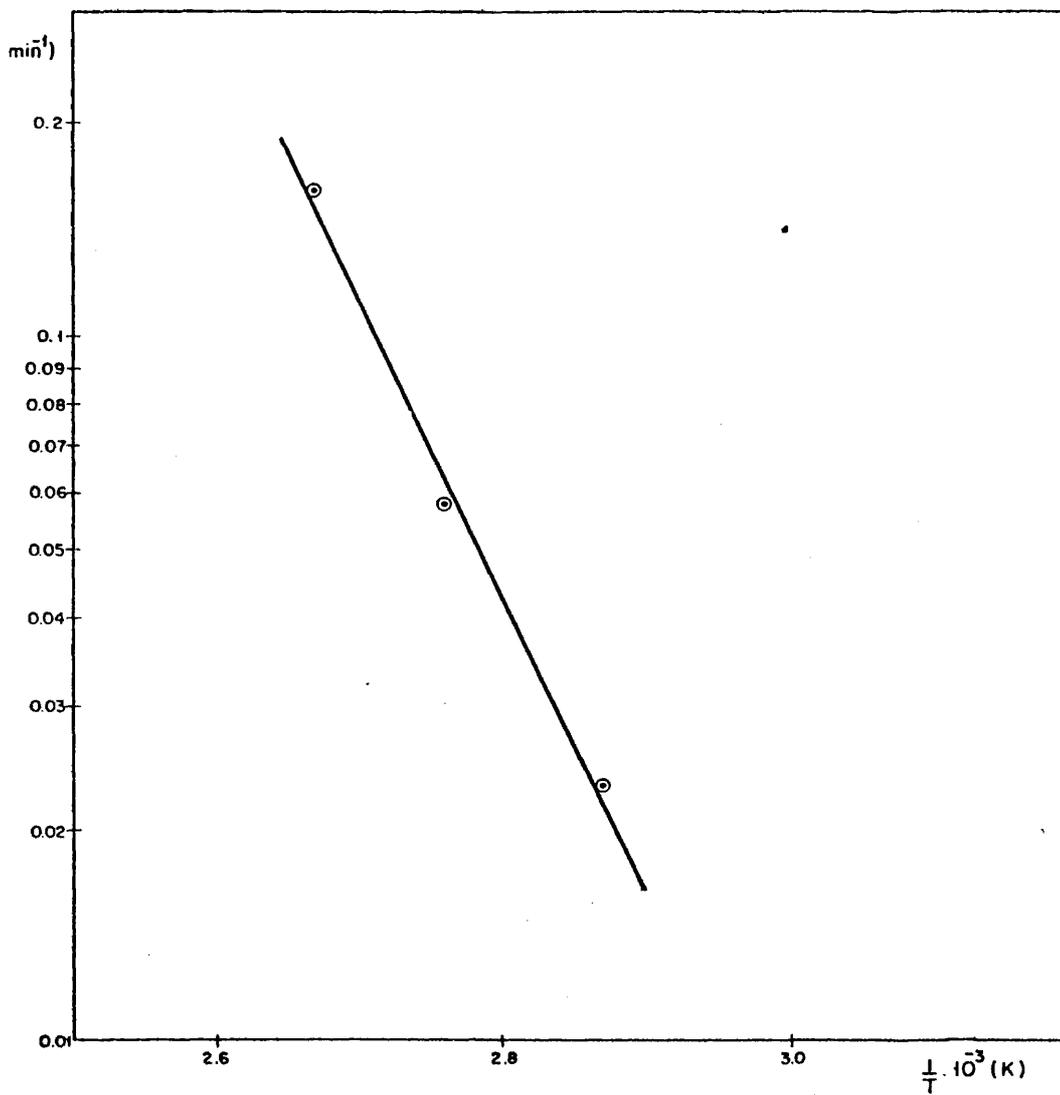


FIG. 9 - VARIACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION CON LA TEMPERATURA.

Mediante la ecuación de Van't Hoff es posible determinar el calor de la reacción a la temperatura a la que se han llevado a cabo los ensayos.

$$\Delta H^{374} = \Delta H^0 + \int_{298}^{374} \Delta C_p dt \quad (33)$$

Donde, H es el calor de la reacción a 101°C y ΔH^0 el calor de reacción a 25°C.

Luego para poder determinar ΔH^{374} es necesario conocer ΔH^0 y ΔC_p .

1. Determinación ΔH^0 .

Los calores de formación standar de los distintos compuestos que intervienen en la reacción se resumen en la tabla 45 (41, 42, 43).

TABLA 45.- CALORES DE FORMACION STANDAR. (cal/mol).

COMPUESTO	$\Delta H_{25}^{\circ}C$
PO_4H_3	-306,20
$C_2O_4H_2$	-197,60
$NaNO_3$	-106,65
NO	21,60
N_2O	19,49
PO_4Na_3	-460,00
CO_2	- 94,05
H_2O	- 57,80

Sustituyendo estos valores en:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= H^{\circ} \text{ final} - H^{\circ} \text{ inicial} = \\ &= \sum \Delta_f H_f - \sum \Delta_i H_i \end{aligned} \quad (34)$$

$$\text{Se obtiene } \Delta H^{\circ} = -179,00 \text{ kcal/mol} \quad (35)$$

2º Determinación ΔC_p .

Los datos que se resumen a continuación son los calores molares de formación de los compuestos que intervienen en la reacción (42) (43), tabla 46.

TABLA 46.- VALORES DE C_p (cal/molº)

COMPUESTO	C_p
NaNO ₃	4,56 + 0,058T
C ₂ O ₄ H ₂	21,50
H ₃ PO ₃ (P ₂ O ₅)	8,37 + 5,40.10 ⁻³ T
Na ₃ PO ₄	22,10
NO	6,46 + 2,36.10 ⁻³ T
N ₂ O	5,76 + 0,14.10 ⁻³ T
CO ₂	10,34 + 2,70.10 ⁻³ T - 19559 T ⁻²
H ₂ O	8,22 + 0,15. 10 ⁻³ T
N ₂	6,50 + 1,00 T

$$\Delta C_p^{374} = - 0,22 \text{ Kcal/mol} \quad (36)$$

Con (35) y (36) sustituidos en la ec. (33)

$$\Delta H^{374} = -179,00 - \int_{298}^{374} 0,22 \text{ dT} \quad (37)$$

$$\Delta H^{374} = -162,17 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \quad (38)$$

Por ello la reacción estudiada tiene carácter exotérmico.

5.5. INTERPRETACION DE RESULTADOS.

5.5.1. Influencia de las distintas variables sobre la constante de velocidad de reacción.

5.5.1.1. Concentración de Nitrato sódico.

Para el intervalo de concentración ensayado 90,00-110,66 gr/l, no existe variación de la constante de velocidad.

Según esto el valor de la concentración de nitrato no influye sobre dicho parámetro cinético. Por ello, la disolución de residuos radiactivos, puede en principio, ser tratada cualquiera que sea su concentración, sin que por ello, exista modificación en el coeficiente cinético. La concentración inicial de nitrato será pues determinada en función de la economía del proceso de concentración a que son sometidos los residuos antes de ser tratados y de la manejabilidad de la disolución.

5.5.1.2. Concentración de ácido oxálico.

En la figura 10 se representa el valor de la constante

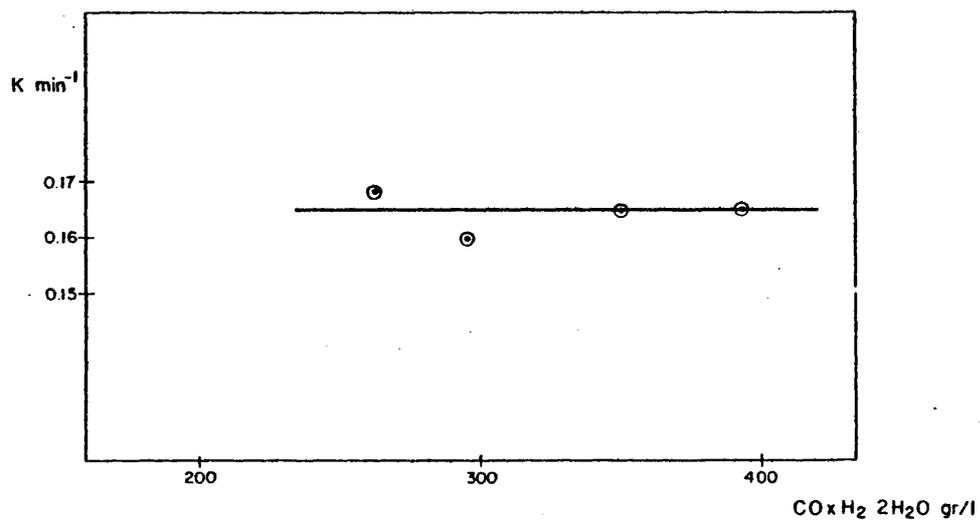


FIG. 10- VARIACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION CON LA CONCENTRACION DE ACIDO OXALICO.

de velocidad de reacción en función de la concentración de ácido oxálico manteniéndose constantes la temperatura, la concentración de manganeso y la relación molar Na/p

Tampoco en este caso varía la constante de velocidad de reacción con la concentración de ácido oxálico. Por ello, la cantidad de este compuesto añadida se determinará en función de la cantidad de nitrato a reducir, utilizando la relación molar ácido oxálico-nitrato sódico calculada experimentalmente. Un exceso de ácido oxálico resultaría engorroso, desde el punto de vista del aumento de volumen que se procuraría al ser añadido a la disolución, de la posible reacción de competencia entre la reacción del fosfato trisódico y del oxalato sódico, este último compuesto no deseado, y de la manejabilidad del producto líquido de la reacción. Además encajearía el proceso.

5.5.1.3. Concentración de Manganeso.

La variación de la constante de velocidad de reacción con la concentración de manganeso, que actúa como catalizador de la reacción, se recoge en la tabla 47.

Dicha variación se ajusta, pues, a una curva del tipo (fig. 11)

$$K = 0,2026 e^{-\frac{0,0533}{C_{Mn}}} \quad (32)$$

coeficiente de correlación 0,9726

Este tipo de variación es frecuente y coincide con el descrito para otras reacciones por distintos autores. (39)

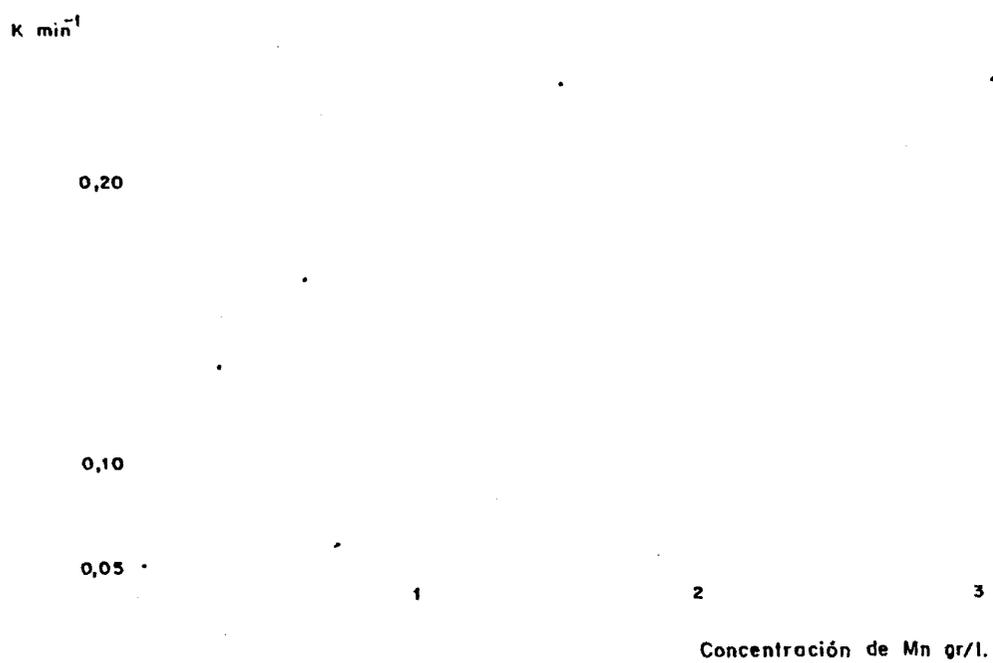


FIG. 11 - VARIACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION CON LA CONCENTRACION DE MANGANESO

TABLA 47.- VARIACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION
CON LA CONCENTRACION DE MANGANESO.

K	ln K	C _{Mn} (gr/l)	i/C _{Mn}
0,2351	- 1,4477	3,0589	0,3268
0,2337	- 1,4537	1,5200	0,6579
0,1650	- 1,8018	0,6118	1,6393
0,1352	- 2,0010	0,3059	3,2690
0,0366	- 3,3077	0,0306	32,6797

La constante de velocidad de reacción aumenta exponencialmente con la concentración de manganeso. Se alcanza un umbral de dicha constante a partir de una cierta cantidad de catalizador, esto es, con valores superiores a 1,52 gr/l de Mn, se obtiene un valor constante de la velocidad de reacción, como queda de manifiesto en la figura 11.

Parecería lógico pues trabajar con una concentración de manganeso de alrededor de 1,52 gr/l, que es un factor de 50 respecto a la cantidad que aparece en los residuos líquidos estudiados. Ahora bien, debido a que la reacción se producía excesivamente rápida, y por ello al ser el desprendimiento gaseoso violento se originan espumas, se consideró más indicado utilizar una concentración más baja de manganeso, 0,62 gr/l que equivale a una cantidad 20 mayor a la real. Con ello se evita la formación de espumas y se facilita la toma de muestra de los gases desprendidos.

Se considera entonces que añadiendo el manganeso en

estas condiciones se favorece ostensiblemente la reacción sin originar el problema de un aumento brusco del nivel de la disolución, que traería consigo la posible formación de espumas y generación de aerosoles, aspectos importantes a considerar con vistas a una instalación semi-industrial en la que se trataran disoluciones activas.

5.5.1.4. Concentración de ácido fosfórico.

La variación de la constante de velocidad de reacción, se ve modificada por la presencia de ácido fosfórico. En la tabla 48 se recogen los valores de dicha constante en función de la concentración de ácido añadida.

TABLA 48.- VARIACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION CON LA CONCENTRACION H₃PO₄.

K min ⁻¹	C _{PO₄H₃} gr/l	ln K	$\frac{1}{C_{PO_4H_3}} \times 10^3$
0,2367	65,78	-1,4537	15,2
0,2256	46,11	-1,4890	21,7
0,1650	31,00	-1,8018	32,3
0,1526	24,18	-1,8799	41,4

Estos datos se ajustan a una curva del tipo (15).

$$K = 0,3195 e^{-\frac{18,5197}{C_{PO_4H_3}}} \quad (33)$$

coeficiente de correlación 0,9723

La tendencia, pues, sería que al aumentar la concentración de fosfórico mayor es la constante de velocidad de reacción, hasta un punto en el cual aparece una tendencia saturante. Figura 12.

Por otro lado, sin olvidar, que la adición de fósforo tiene como objetivo, además del ya mencionado de favorecer la reacción, la formación de fosfatos compuestos formadores de vidrio, y en este caso el más interesante, desde el punto de vista de la cantidad de sodio que contiene, es el fosfato trisódico. Resulta interesante observar la variación de la constante de velocidad de reacción con la relación molar sodio/fósforo.

Las relaciones estudiadas fueron las siguientes:

r.m Na/p	K (min ⁻¹)
0,5638	0,2237
0,8444	0,2256
1,3024	0,1650
1,6888	0,1526

Luego desde el punto de vista de la velocidad de reacción interesaría trabajar con la relación molar sodio/fósforo baja, ahora bien, desde el punto de vista de la formación de vidrios, con proporciones Na/P menores a 1,0 no sería posible añadir gran cantidad de Al₂O₃, compuesto que interesa añadir para obtener un cierto tipo de vidrio. Esto se explica más detalladamente en el apartado 6.3.1.

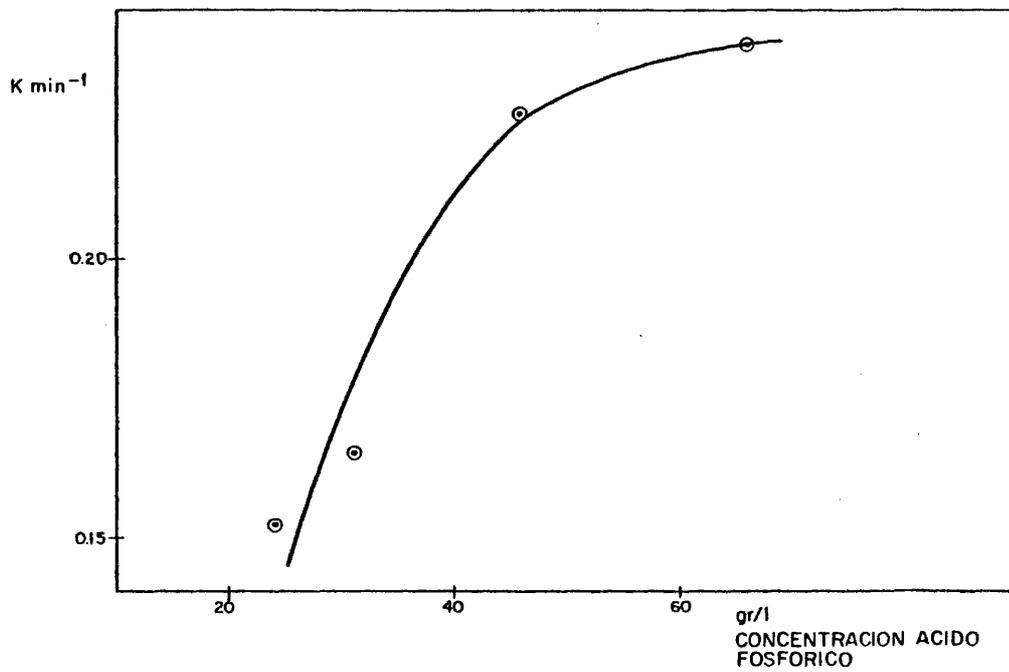


FIG. 12 - VARIACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION CON LA CONCENTRACION DE ACIDO FOSFORICO.

5.5.1.5. Temperatura.

En el apartado 5.4.8., se encuentran los resultados del estudio de la reacción a diferentes temperaturas, en él se comprobó, que la ecuación que describe dicha variación es:

$$K = 2,29 \times 10^{10} e^{-19157/RT}$$

Al ser una reacción con energía de activación grande es muy sensible a la temperatura.

5.5.1.6. Comentarios.

De las cinco variables estudiadas, concentración de nitrato sódico, ácido oxálico, ácido fosfórico, concentración de manganeso y temperatura, tres de ellas presentan influencia sobre la constante de velocidad de reacción y por ello sobre la velocidad de la reacción.

El ión manganeso actúa como catalizador de la reacción, y por ello presenta una influencia notable sobre su velocidad.

La reacción aunque elemental, puede transcurrir a través de un mecanismo de radicales libres, por el cual transcurren otras reacciones de desnitración con compuestos orgánicos.

Sobre las etapas de formación de radicales actúa el ión manganeso activándolas, evitando que se produzca un período de inducción, tras el cual se desencadenaría la reacción, como ocurre en otros casos de desnitración, como por ejemplo, cuando se utiliza ácido fórmico como

agente reductor.

Luego el ión manganeso debe actuar como catalizador de las reacciones de formación de radicales libres, en la etapa de iniciación de la reacción. Estos radicales en una segunda etapa de propagación darán lugar a algunos de los productos de la reacción, y en una etapa final de reacción entre los propios radicales a otros productos.

El aumento de la velocidad de la reacción se consigue aumentando la cantidad de manganeso añadida, pero no siempre es conveniente trabajar a concentraciones elevadas de este elemento.

Y no es así por varias razones; un desprendimiento gaseoso elevado y rápido daría lugar a un aumento de nivel de líquido, formación de espumas y desprendimiento de aerosoles, como ya se citó anteriormente. Estos fenómenos dificultan grandemente la flexibilidad del proceso y la instalación posterior de tratamiento de gases. Por ello, es necesario llegar a una situación de compromiso entre la velocidad a la que transcurre la reacción y dichos fenómenos. Se debe elegir una concentración de manganeso tal que la velocidad de reacción sea máxima para unos efectos físicos mínimos.

En base a lo expuesto es por lo que se eligió el factor de 20 veces más cantidad de Mn que la que contienen los residuos reales.

Por otro lado, y como segunda variable, que presenta influencia en la velocidad de reacción, se encuentra la concentración de fosfórico.

Como se ha venido repitiendo a lo largo de la presente Memoria, la adición de fosfórico tiene un doble objetivo de un lado mantener el equilibrio iónico de la disolución y de otro añadir un elemento formador de vidrio.

Su efecto sobre la constante de velocidad de reacción, puede deberse a que actúe como un catalizador ácido específico en la disolución (44).

En este tipo de catálisis la velocidad global de la reacción se puede considerar como la suma de la velocidad a la que se produciría la reacción sin catalizador ácido y la velocidad cuando esté ésta presente.

Por ello, y de forma general, el esquema de la contribución relativa de K_0 (constante de velocidad de reacción sin catalizador) y de K_H^+ (constante catalítica del ión H^+) sería la representada en la figura 13.

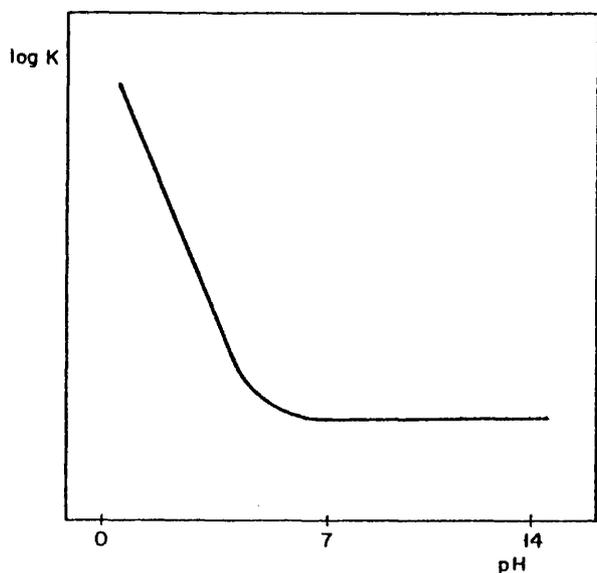


FIG. 13

Esto podría explicar el efecto catalítico del ácido fosfórico, ya que cuando la concentración de ácido aumenta, aumenta también la constante de velocidad de reacción, debido a que la K_H^+ tiene un peso mayor que la K_0 .

Como ya se ha comentado en el apartado 5.5.1.4., la concentración de fosfórico viene fijada por la formulación del vidrio que se fabricaría con los residuos. En este caso la relación atómica sodio/fosfórico elegida fué 1,3.

La última variable ensayada fué la temperatura. En el apartado 5.5.1.5. se comentó su influencia en la constante de velocidad. De todas las temperaturas ensayadas se consideró la mayor de ellas como la óptima.

5.5.2. Influencia de las distintas variables sobre la conversión de nitrato

El aumento de la concentración de ácido oxálico para una concentración constante de nitrato sódico, presenta una marcada influencia sobre la conversión de éste último, como es lógico al desplazar el equilibrio hacia el segundo miembro de la ecuación representativa de la reacción. En la figura 14 se representa el tanto por ciento de nitrato convertido frente a la concentración de dicho ácido. Los puntos se ajustan a una recta de pendiente positiva, luego, a medida que la concentración de oxálico aumenta, también lo hace la cantidad de nitrato reducida.

Por ello se puede deducir que aunque la relación molar estequiométrica ácido oxálico/nitrato sódico, deducida

140

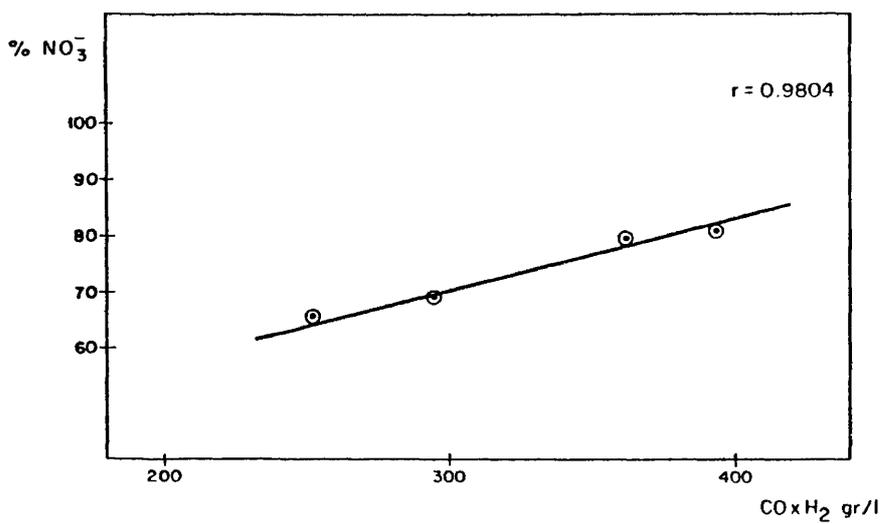


FIG. 14 - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO OXALICO SOBRE LA CONVERSION DE NITRATO.

experimentalmente, sea del orden de 1,85, en cuanto al rendimiento de la desnitración es conveniente trabajar con un exceso de ácido oxálico que sería de alrededor de medio mol más. Sin embargo hay que considerar el oxálico en exceso que quedaría con los productos de reacción que, podría ser interesante al vitrificar, facilitaría la fase de afino gracias a los gases desprendidos en su descomposición térmica.

El ácido fosfórico tiene influencia sobre la concentración de nitrato. En la figura 15, se representa el tanto por ciento de nitrato convertido frente a la concentración de ácido. Al aumentar la cantidad de ácido añadida aumenta la conversión de nitrato. La reacción experimenta un desplazamiento hacia la derecha, debido al aumento del fosfórico, que puede ser motivado porque el ácido actúe manteniendo el equilibrio iónico.

En cuanto a la temperatura, es la variable que tiene más influencia sobre la conversión. Existe una variación lineal entre el tanto por ciento de nitrato convertido y la temperatura a la que se realiza la reacción (Figura 16).

Respecto al ión manganeso, este no tiene influencia sobre la conversión. Para los distintos valores de concentración de manganeso ensayados se obtienen conversiones del mismo orden de magnitud. Como ya se ha citado, el ión manganeso presenta marcada influencia sobre la velocidad de reacción.

142

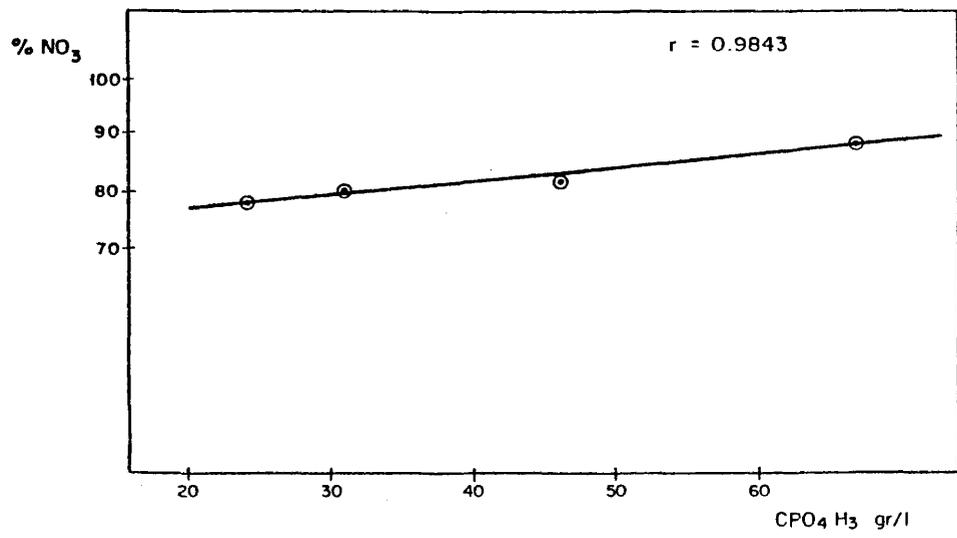


FIG. 15 - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO FOSFORICO SOBRE LA CONVERSION DE NITRATO.

143

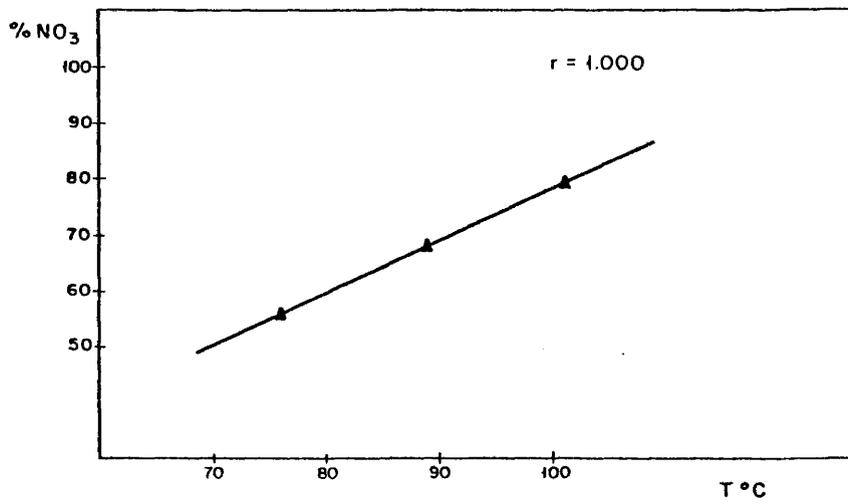


FIG. 16 - INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONVERSION DE NITRATO.

6. APLICACION PRACTICA: SOLIDIFICACION DE RESIDUOS RADIATIVOS SIMULADOS

6.1. INTRODUCCION.

Durante los últimos 25 años los residuos radiactivos de alta actividad han sido almacenados como líquidos. Ahora también, la tendencia actual es la solidificación de los residuos para su almacenamiento a largo plazo en formaciones geológicas. Las formas sólidas obtenidas han de reunir una serie de cualidades, como son: ser técnicamente posible su almacenamiento provisional y su disposición final, seguras y económicamente atractivas.

Las características de los residuos radiactivos exigen que los productos propuestos para la solidificación no solo tengan unas propiedades determinadas sino que deben mantenerlas por largos períodos de tiempo. Los cambios de dichas propiedades que se puedan producir han de ser conocidos y debe demostrarse que ellos no inducen a una alteración prematura de las características deseables. Este punto se ha discutido recientemente, planteándose la duda de cual serán

las mejores formas para la solidificación, las formas no cristalinas (vidrios) o las cristalinas (semejantes a minerales).

Los criterios para la evaluación de las formas de los residuos solidificados son su estabilidad térmica, química, mecánica y a la radiación.

En el caso que nos ocupa, los residuos cuya desnitración se ha estudiado son los denominados de actividad intermedia generados en la reelaboración de los combustibles irradiados, aunque los resultados obtenidos son aplicables también a los residuos de baja radiactividad de la misma procedencia, pues la composición química de ambos es análoga.

La solidificación de estos residuos se viene realizando por procedimientos diversos pero, últimamente, parece imponerse la incorporación en una matriz sólida de cemento u hormigón. Ya se ha comentado que la cementación no es muy adecuada debido a la solubilidad del nitrato sódico que contienen estos residuos. Sin embargo una vez desnitrados y apareciendo el sodio ligado a otro anión que disminuyera la solubilidad de comportamiento del residuo aumentado podría quizá mejorarse. En este trabajo se ha dado un paso más y se propone la incorporación del residuo desnitrado en una matriz vítrea con lo que se mejorarían mucho las condiciones de seguridad en el almacenamiento definitivo.

6.2. CARACTERISTICAS DE LAS FORMAS SOLIDAS DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS.

Los distintos constituyentes de la disolución de residuos tienen una gran influencia en la elección del tipo de

vidrio. Es sabido que la composición del residuo varía en un amplio margen debido a las distintas aplicaciones de la energía nuclear a la variedad de combustibles nucleares y a los diferentes esquemas de reproceso. Por la proliferación de la utilización de reactores de agua ligera y del proceso Purex de reelaboración, merecen especial atención, en el presente trabajo, los residuos así generados, y como ha quedado patente a lo largo de él, son este tipo de residuos el objetivo de la investigación.

La generación de calor producida por el decaimiento radiactivo y la aparición de ciertos isótopos, radiactivos o no, a causa del decaimiento de los existentes inicialmente son las características principales de los residuos radiactivos. La curva típica de decaimiento de radiactividad y de disminución de la generación de calor puede dividirse en dos regiones: una zona corta y otra larga.

En la zona corta (menos de 300 años) prevalece la desaparición de los emisores beta-gamma. Al Cs-137 y al Sr-90 se deben principalmente la radiactividad y la potencia térmica. Respecto a la primera estos dos elementos son responsables del 29 y 9,6%, respectivamente, de la total contenida en los residuos (45). En esta zona corta de la curva el efecto de la temperatura es máximo, y es cuando mayores efectos negativos pueden sufrir las establidades térmica, mecánica y química.

En la zona larga de la curva de decaimiento, la generación de calor es mucho menor y la radiactividad se debe en su mayor parte a los emisores alfa. Son pocos los radio-

nuclidos que tienen existencia durante milenios, en los residuos líquidos radiactivos de actividad baja e intermedia el principal es el Pu-239, con un período de semidesintegración de unos 25.000 años (emisor alfa). En esta zona de la curva, desde el punto de vista de seguridad, la propiedad más importante es la estabilidad química, y con ella la resistencia a la lixiviación.

De todas formas, el desprendimiento de calor de los residuos de actividad intermedia, no es muy elevada, por lo que el problema no tiene tanta transcendencia como es el caso de los vidrios que incorporan residuos de alta radiactividad.

Por otro lado, y en relación con las condiciones que deben reunir los residuos solidificados, se han de considerar las siguientes características del vidrio:

- a) Buena estabilidad química: esto comportará baja lixiviabilidad del vidrio.
- b) Buena estabilidad térmica: si el vidrio tiene alta conductividad térmica.
- c) Buena estabilidad mecánica si la estabilidad estructural es adecuada.
- d) Facilidad para ser transportados al almacenamiento, lo que obliga a que el vidrio tenga dureza y resistencia al choque.
- e) Resistencia a la radiación alfa, beta gamma y neutrónica.
- f) Técnica de fabricación simple.

- g) Temperatura máxima de preparación aceptable.
- h) Compatibilidad con el contenedor donde será almacenado.
- i) Capacidad para contener una proporción elevada de residuos que asegure un volumen mínimo a almacenar.

La flexibilidad de la composición de los vidrios respecto a la variedad de residuos nucleares, y la facilidad relativa de su fabricación y manejo remoto indujo a una aceptación universal de los vidrios como una forma final del residuo.

6.3. VIDRIOS AL FOSFATO.

Las razones por las que numerosos trabajos se basan en formulaciones de vidrios al fosfato son, principalmente, las siguientes (46, 47, 48, 49, 50).

- a) Temperatura de formación relativamente baja.
- b) Posibilidad de incorporar grandes cantidades de sulfato y molibdeno, elementos que contienen algunos residuos.
- c) Buena durabilidad.

Los problemas que pueden aparecer cuando se utilizan vidrios al fosfato son:

- a) Corrosividad del recipiente que los contenga.
- b) Desvitrificación.
- c) Durabilidad en el período largo de la curva de decaimiento.

Ahora bien, el primer punto no presenta problema utilizando contenedores metálicos forrados de mezcla refractaria. Por otro lado la tendencia del vidrio al fosfato a desvitrificarse se supera, de una parte mediante un tratamiento térmico adecuado y de otra no alcanzando nunca la temperatura de desvitrificación. Esto, que es difícil asegurar con los residuos de alta radiactividad, es fácilmente alcanzable con los residuos de radiactividad intermedia.

6.3.1. Características de los vidrios al fosfato con alto contenido en aluminio y sodio

Se ha estudiado a distintas temperaturas la región de formación del vidrio del sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ (51). La figura 17 muestra la cantidad de Al_2O_3 que se puede añadir a un vidrio como función de la relación sodio a fósforo en átomos-gramo a distintas temperaturas de fusión. Para baja o moderada temperatura de fusión, el rango de la relación Na a P para la incorporación de gran cantidad de Al_2O_3 es de 1,0 a 1,3. La cantidad de Al_2O_3 que puede añadirse crece con la temperatura, para valores constantes de la relación Na a P. A 1400-1500°C, se pueden obtener vidrios con el 40% en peso de Al_2O_3 . Ahora bien, estas temperaturas dificultan el manejo remoto de la operación. El problema radica en que los vidrios con mejores propiedades requieren temperaturas de fusión altas, que complican las operaciones de manejo y el equipo utilizado. Por ello, se ha considerado, como temperatura adecuada de formación unos 1000°C, y este es el criterio que se ha utilizado para seleccionar la composición del vidrio que se ensaya para incorporar los residuos.

150

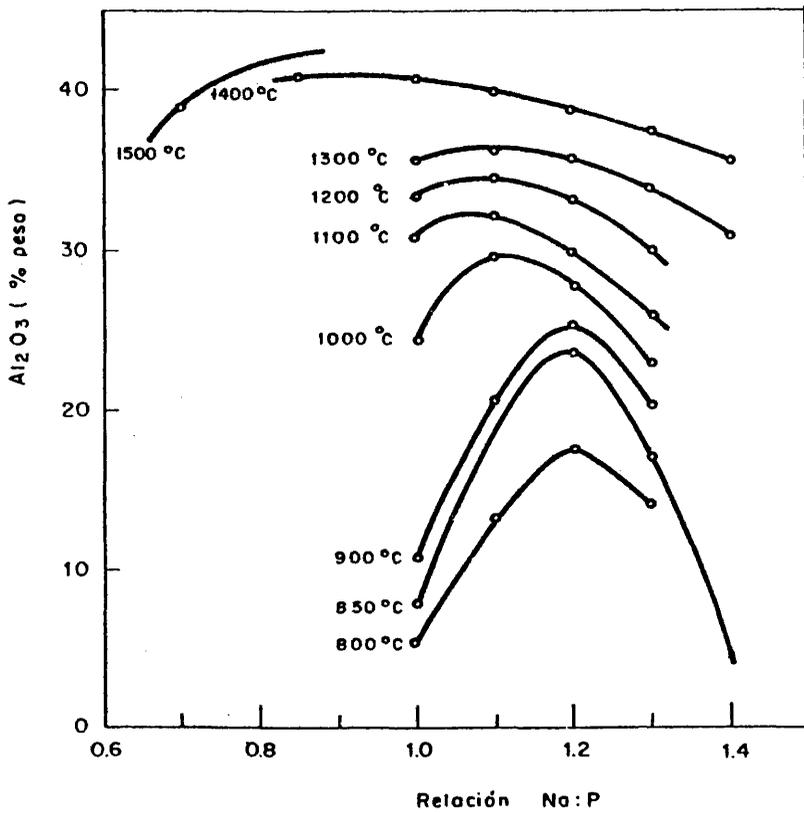


FIG. 17.- CAPACIDAD DE INCORPORACION DEL Al_2O_3 EN SISTEMAS $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ EN FUNCION DE LA RELACION Na:P Y DE LA TEMPERATURA DE FORMACION.

A esta temperatura, se puede incorporar más del 50% en peso de óxidos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$). El rango de composición óptimo es de 21 a 30% de Na_2O , 7 a 16% de Al_2O_3 y 55 a 72% de P_2O_5 . Los óxidos de los productos de corrosión Fe, Cr, Ni, se pueden incorporar fácilmente en este tipo de vidrios.

Estos vidrios presentan dos ventajas importantes: la menor temperatura de formación y la posibilidad de añadir uno de los componentes del vidrio (P_2O_5) como líquido, H_3PO_4 , al residuo.

6.3.2. Preparación de vidrios aluminio-fosfato-sódicos

6.3.2.1. Composición de los vidrios.

En la primera fase del presente estudio de selección de un vidrio adecuado a las características de los residuos a solidificar, se eligieron tres composiciones básicas de la bibliografía (51). En la tabla 49 se resumen las composiciones de los tres vidrios considerados. La temperatura de formación era, según los autores, de 850°C .

TABLA 49.- COMPOSICION DE LOS VIDRIOS SERIE 1

DESIGNACION DEL VIDRIO	Na_2O %	P_2O_5 %	Al_2O_3 %
A	20,9	71,8	7,3
B	26,1	49,9	24,0
C	30,2	54,7	16,1

6.3.2.2. Método operativo

Para preparar las probetas de vidrio se procedía de la siguiente forma:

- 1.- Se pesaban las cantidades establecidas de los productos fosfato sódico, ácido fosfórico y óxido de aluminio para conseguir la composición deseada y se introducía en un crisol de alúmina tabular. A continuación en un horno se llevaba la mezcla a la temperatura de formación.
- 2.- Se mantenía a esta temperatura una hora aproximadamente, para colarlo a continuación en un crisol de grafito de 10 mm de diámetro interior, por 40 a 50 mm de altura que había sido calentado previamente en el mismo horno. En este crisol se le mantenía a la temperatura de formación, 900°C, durante 1 hr. para conseguir su afinado. Después se sometía al tratamiento térmico previsto.

Los tratamientos térmicos elegidos fueron los siguientes:

- 1.- Enfriar a 700°C a una velocidad de 100°C/h. Una vez alcanzados apagar el horno y abrir la puerta para producir un enfriamiento rápido.
- 2.- Enfriar desde 900°C a 100°C a una velocidad de 100°C/h.
- 3.- Enfriar a 500°C a una velocidad de 100°C/h. Mantener a esta temperatura unas 15 horas. Apagar el horno y abrir la puerta para conseguir un enfriamiento rápido.

4.- Enfriar a 500°C a una velocidad de 100°C/h. Mantener a esta temperatura unas 15 horas. Enfriar hasta 100°C a una velocidad de 100°C/h.

Las probetas se desmoldeaban cuando llegaban a temperatura ambiente y se pulían superficialmente para eliminar las oclusiones de grafito que solían quedarles. Por último se dividían en tres trozos cilíndricos de 10 a 15 mm de altura, mediante un disco de corte.

El paso siguiente, y para comprobar la estabilidad frente al agua de los vidrios así obtenidos, se sometió a algunas de las probetas a ensayos de lixiviación en un aparato Soxhiet comercial con algunas modificaciones, que tienen como misión alcanzar y mantener la temperatura deseada. Figura 18.

Las muestras se introducían en dicho aparato de 125 cc de capacidad sometiéndola a lixiviación durante distintos períodos de tiempo a temperaturas comprendidas entre 83 y 95°C. Cada día se paraba el aparato unos minutos para determinar la pérdida en peso de la probeta. Además se analizaba en el agua el contenido en sodio, para determinar la velocidad de disolución de este componente.

157

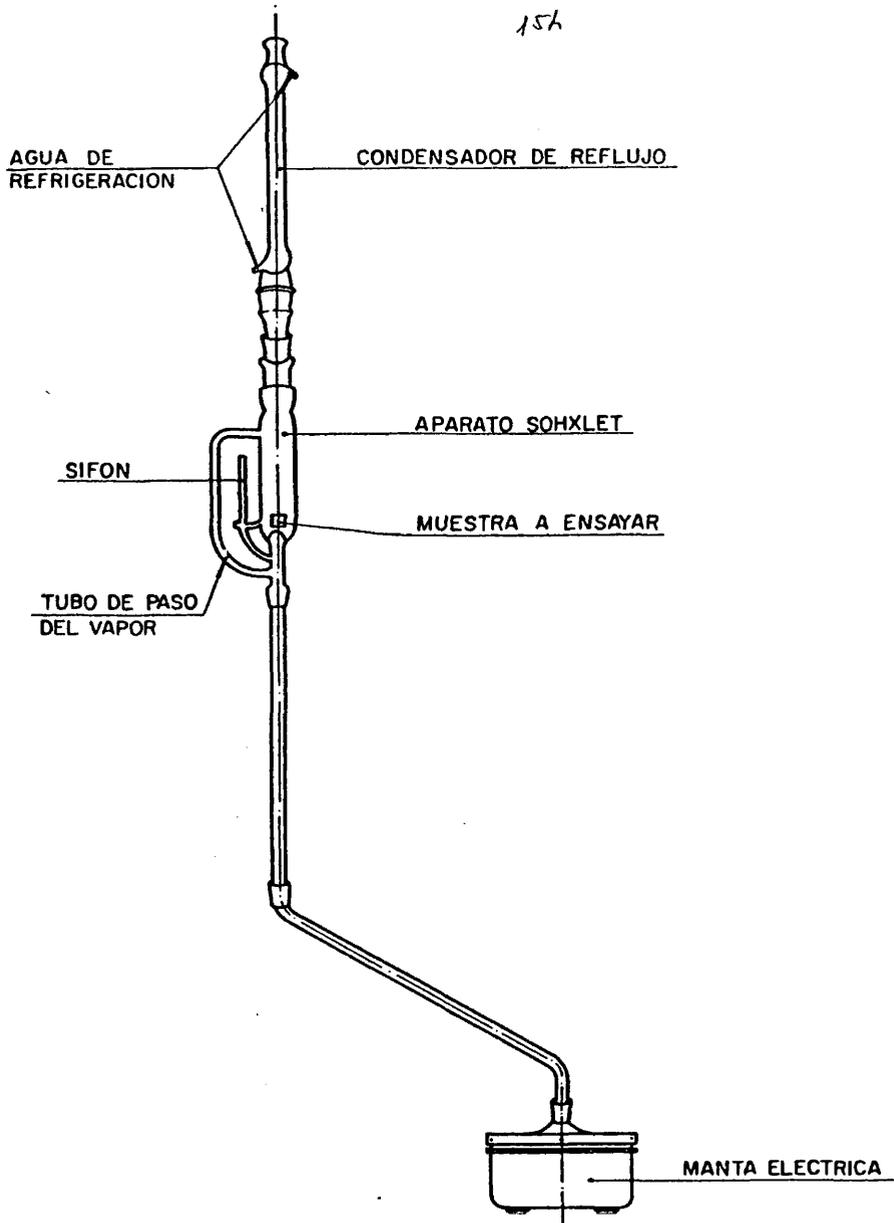


FIG. 48 - APARATO DE LIXIVIACION

6.3.2.3. Resultados experimentales

En la Tabla 50 se resumen las propiedades organolépticas de las probetas obtenidas en la primera serie de ensayos.

TABLA 50.- PROPIEDADES ORGANOLEPTICAS DE LOS VIDRIOS. SERIE 1

TRATAMIENTO TERMICO VIDRIO epig. 6. 3.2.2. (Tabla 49)	1	2	3	4
A	Transparencia Buen aspecto Precipitado lechoso en el fondo.	Transparente Roto por tensiones.	Transparente Buen aspecto	Transparente Roto por el fondo por tensiones y con precipi- tado lecho- so.
B	Opaco. Roto por tensiones	Opaco. Roto por tensiones	Opaco Buen aspecto	Blanco. Buen aspecto.
C	Transparente Buen aspecto	Transparente Roto por ten- siones.	Opaco. Buen aspecto	Mitad supe- rior lechosa y rota. La inferior blanca y sin roturas.

Por otro lado en cuanto a los resultados de la prueba de lixiviación a la que se sometió la probeta B-4, en la Figura 19, se recoge la evolución de la variable medida, que es la pérdida de peso de la muestra, que comenzó a romperse en pequeños trozos al cabo de 12 días de comenzado el ensayo. En cuanto a la muestra A-1, la lixiviación se interrumpió a los

dos días ya que el vidrio comenzó a esfoliarse en capas. Con el resto de los vidrios no se realizaron ensayos.

6.3.2.4. Comentarios.

Estos resultados de los ensayos de lixiviación indicaron la existencia de dos problemas.

En relación a la probeta B-4, se observó que las líneas de ruptura se desarrollaban en las proximidades de unas líneas algo translúcidas que aparecían en el vidrio alrededor de las zonas de color blanco más opacas. Como al comparar la pérdida de peso total con la de sodio, queda patente que este elemento se disuelve en mayor proporción, respecto a los otros dos componentes, que en la que tienen realmente en el vidrio, se supone que esas líneas más claras deben tener una mayor proporción de sodio y por eso serían más fácilmente atacables por el agua.

Respecto a la probeta A-1, el tipo de esfoliación en capas parece indicar la existencia de tensiones entre capas superpuestas debidas, quizás, a diferencia en las velocidades de enfriamiento.

El problema que aparece en el caso del vidrio A-1 es debido, seguramente, a su mayor velocidad de enfriamiento. En cuanto a la probeta B-4, es evidente que existe una anisotropía de composiciones; lo que no está tan claro es si esto es la estructura normal de ese vidrio o puede corregirse, hasta conseguir isotropía de la composición, por tratamientos térmicos.

b.3.2.5. Determinación de la influencia del tratamiento térmico sobre las características de los vidrios

Para tratar de establecer la variación de las características de los vidrios con el tratamiento térmico a que se les ha sometido se planearon unos ensayos en los que se varió el tiempo (1, 2 y 7 días) y la temperatura de recocido (400 y 600°C), lo que constituyó la segunda serie de ensayos. Esto se llevó a cabo con los vidrios señalados como B y C, en la tabla 49 por ser los que contienen en mayor proporción el ión sodio.

Del aspecto exterior de los vidrios obtenidos se puede decir que a temperaturas de recocido de 600°C los vidrios son opacos o blancos con numerosas roturas internas, además, según aumenta el tiempo de recocido toman aspecto granular que podría asimilarse a una cristalización (desvitrificación). Estos comentarios son válidos para ambos tipos de vidrio B y C.

Por su parte, los especímenes recocidos 1 y 2 días a 400°C muestran buen aspecto, que empeora para los recocidos 7 días. Mientras que los vidrios C de 1 y 2 días de recocido son totalmente transparentes, los correspondientes del vidrio B presentan pequeñas zonas opacas.

Se realizaron pruebas de lixiviación con el vidrio C de 1 y 2 días de recocido a 400°C, en condiciones análogas a las realizadas con la serie anterior de vidrios.

Los resultados de estas pruebas no fueron satisfactorias, pues, ambas muestras después de tres días sometidas a lixiviación se exfoliaron.

6.3.3. Adición de óxido de cinc como estabilizador de la red.

Al comprobar que el tratamiento térmico al que se sometieron los distintos vidrios no dió resultados positivos desde el punto de vista de la resistencia química, es decir de lixiviabilidad, se pensó en la posibilidad de añadir a la formulación vítrea algún otro óxido que le confiera las propiedades deseadas.

Consultada la bibliografía (52) (53), se comprobó que algunos autores mejoraron la estabilidad química por saturación de quinto ión oxígeno del P^{5+} que no está dentro de la combinación (PO_4) añadiendo óxido de cinc.

Por otro lado la adición de cinc resulta también beneficiosa desde el punto de vista de la dureza al rayado y de la resistencia al choque, así como de la reducción del coeficiente de dilatación y del volumen molar.

Por todo ello, se realizaron una serie de ensayos con distintos vidrios aluminofosfato-sódicos a los que se añadió óxido de cinc en diferentes proporciones.

En la tabla 51 se resumen las composiciones de las dos series de vidrios realizados. La primera, serie B, corresponde a una relación Na/P igual a 1,2 y la segunda, serie C, a una relación Na/P de 1,3 al igual que en los casos de los primeros ensayos que se llevaron a cabo en ausencia de ZnO . La composición se consiguió mezclando las cantidades necesarias de óxido de aluminio, fosfato disódico anhidro, ácido fosfórico y sulfato de cinc.

TABLA 51.- COMPOSICION DE LOS VIDRIOS SERIE 3

Nuestra	Al ₂ O ₃ gr	PO ₄ HNa ₂ gr	PO ₄ H ₃ ml	SO ₄ Zn.7H ₂ O gr
B-(1)	6,00	14,96	4,70	0,60
B-(2)	6,00	14,96	4,70	3,00
B-(3)	6,00	14,96	4,70	6,00
C-(1)	4,03	17,40	4,40	0,60
C-(2)	4,03	17,40	4,40	3,00
C-(3)	4,03	17,40	4,40	6,00

6.3.3.1. Método operatorio

El método operatorio seguido es el mismo que el descrito en el apartado 6.3.2.2., puntos 1 y 2. En cuanto al tratamiento térmico, fué en estos casos distinto al utilizado en los anteriores. Se procedía a enfriar el horno hasta 500°C, temperatura que se mantenía durante aproximadamente seis horas, enfriándose seguidamente hasta temperatura ambiente, a una velocidad de 100°C/h.

De algunos vidrios se tomó muestra también sin tratamiento térmico posterior al afinado. En estos casos una vez colado el vidrio se pasaba a temperatura ambiente bruscamente.

Las siguientes operaciones desmoldeado, pulido y corte son semejantes a las realizadas en los otros ensayos.

Así mismo se sometió a los vidrios a pruebas de lixiviación en un aparato Soxhlet comercial, con agua desmineralizada a una temperatura entre 83 y 95°C, midiéndose la pér-

dida de peso diariamente.

6.3.3.2. Resultados experimentales.

Las propiedades organolépticas de las probetas obtenidas se recogen en la tabla 52.

TABLA 52.- PROPIEDADES ORGANOLEPTICAS DE LOS VIDRIOS SERIE 3

MUESTRA	CON TRATAMIENTO TERMICO	SIN TRATAMIENTO TERMICO
B-(1)	Grietas superficiales Poros internos Blanco opaco	Transparente Buen aspecto
B-(2)	Transparente Homogéneo Buen aspecto	Roto por tensiones
B-(3)	Homogéneo Opaco Buen aspecto	Roto por tensiones
C-(1)	Roto por tensiones Interior transparente Exterior opaco	Transparente Alguna burbuja interior Buen aspecto
C-(2)	Grietas interiores Interior transparente Exterior Opaco	Transparente Buen aspecto
C-(3)	Homogéneo Elanco Opaco Buen aspecto	Agrietado interior y exteriormente. Blanco traslúcido

En la tabla 53 se encuentran las características principales de las muestras sometidas a lixiviación. En ella se han agregado las correspondientes a la muestra B-4 de la primera serie de ensayos.

TABLA 53.- CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS LIXIVIADAS.

MUESTRA	PESO Gr	SUPERFICIE cm ²	VOLUMEN cm ³	DENSIDAD gr/cm ³	TRATAMIENTO TERMICO
B-4	4,24	8,10	1,67	2,53	Recocido
B-(1)	2,12	5,19	0,84	2,53	Recocido
B-(2)	5,48	9,42	2,18	2,51	Recocido
B-(3)	4,54	7,87	1,68	2,71	Recocido
C-(1)	3,25	6,46	1,28	2,53	Sin recocer
C-(2)	4,25	7,50	1,68	2,53	Sin recocer

Se sometieron a lixiviación con agua desionizada las probetas que presentaban mejor aspecto físico.

Los datos de pérdida de peso total se resumen en las tablas 54-59. En ellas se incluyen las muestras que mantuvieron su integridad estructural una vez realizado el ensayo y que son, según las referencias indicadas en la tabla 53: B-(2), B-(3) con recocido y C(1), C(2) sin recocido.

Los valores se han obtenido utilizando la expresión normalizada (54) para este tipo de ensayos.

$$R_n = \frac{a_n/A_0}{(F/V) \cdot t_n}$$

Siendo R_n la fracción de peso lixiviada por unidad de tiempo y por unidad de superficie de la muestra.

a_n = peso perdido durante el período de lixiviación considerado.

A_0 = peso inicial de la muestra.

TABLA 54 .- VIDRIO B-4, sin Zn.

DIAS	PERDIDA PESO Kg/d.10 ³	Rn $\frac{m}{s}$	$\int P.Rn \frac{Kg}{m^2s}$
1	0,1550	8,7405.10 ⁻¹⁰	1,4289.10 ⁻⁵
2	0,1465	8,2104.10 ⁻¹⁰	2,0805.10 ⁻⁶
3	0,0953	5,374.10 ⁻¹⁰	1,3618.10 ⁻⁶
4	0,0582	3,2819.10 ⁻¹⁰	8,6163.10 ⁻⁷
5	0,0441	2,4868.10 ⁻¹⁰	6,3016.10 ⁻⁷
6	0,0441	"	"
7	0,0441	"	"
8	0,0310	1,7481.10 ⁻¹⁰	4,4297.10 ⁻⁷
9	0,0570	3,2142.10 ⁻¹⁰	8,1449.10 ⁻⁷
10	0,0087	4,9059.10 ⁻¹¹	1,2432.10 ⁻⁷
11	0,0256	1,4436.10 ⁻¹⁰	3,6580.10 ⁻⁷
12			
13			
14			
15			

TABLA 55.- VIDRIO B-(1) 1% Zn

DIAS	PERDIDA PESO Kg/d.10 ³	Rn $\frac{m}{s}$	$\int P.Rn \frac{Kg}{m^2s}$
1	2,87.10 ⁻²	2,5263.10 ⁻¹⁰	6,4017.10 ⁻⁷
2	4,32.10 ⁻²	3,8027.10 ⁻¹⁰	9,6360.10 ⁻⁷
3	1,33.10 ⁻²	1,1707.10 ⁻¹⁰	2,9666.10 ⁻⁷
4	1,01.10 ⁻²	8,8905.10 ⁻¹¹	2,2529.10 ⁻⁷
5	0,75.10 ⁻²	6,6018.10 ⁻¹¹	1,6729.10 ⁻⁷
6	"	"	"
7	"	"	"
8	9,00.10 ⁻³	7,9222.10 ⁻¹¹	2,0075.10 ⁻⁷
9	6,00.10 ⁻³	5,2815.10 ⁻¹¹	1,3383.10 ⁻⁷
10	5,60.10 ⁻³	4,9294.10 ⁻¹¹	1,2491.10 ⁻⁷
11	5,70.10 ⁻³	5,0174.10 ⁻¹¹	1,2714.10 ⁻⁷
12	5,04.10 ⁻³	4,4364.10 ⁻¹¹	1,1242.10 ⁻⁷
13	"	"	"
14	"	"	"
15	"	"	"

TABLA 56.- VIDRIO B-(2) 5% Zn.

DIAS	PERDIDA PESO Kg/d.10 ⁶	Rn $\frac{m}{s}$	$\rho \cdot Rn \cdot \frac{Kg}{m^2s}$
1	3,00	$1,4681 \cdot 10^{-11}$	$3,6860 \cdot 10^{-8}$
2	1,50	$7,3403 \cdot 10^{-12}$	$1,8430 \cdot 10^{-8}$
3	1,00	$4,8035 \cdot 10^{-12}$	$1,2287 \cdot 10^{-8}$
4	1,50	$7,3403 \cdot 10^{-12}$	$1,8430 \cdot 10^{-8}$
5	"	"	"
6	"	"	"
7	1,30	$6,3616 \cdot 10^{-12}$	$1,5973 \cdot 10^{-8}$
8	1,00	$4,8935 \cdot 10^{-12}$	$1,2287 \cdot 10^{-8}$
9	0,70	$3,4255 \cdot 10^{-12}$	$8,6007 \cdot 10^{-9}$
10	0,12	$5,8722 \cdot 10^{-12}$	$1,4744 \cdot 10^{-8}$
11	1,27	$6,2148 \cdot 10^{-12}$	$1,5604 \cdot 10^{-8}$
12	"	"	"
13	"	"	"
14	0,20	$9,7871 \cdot 10^{-13}$	$2,4573 \cdot 10^{-9}$
15	0,20	"	"

TABLA 57.- VIDRIO B-(3) 10% Zn.

DIAS	PERDIDA PESO Kg/d 10 ⁶	Rn $\frac{m}{s}$	$\rho \cdot Rn \cdot \frac{Kg}{m^2s}$
1	1,20	$6,5228 \cdot 10^{-12}$	$1,7657 \cdot 10^{-8}$
2	0,97	$5,2726 \cdot 10^{-12}$	$1,4273 \cdot 10^{-8}$
3	"	"	"
4	"	"	"
5	1,30	$7,0663 \cdot 10^{-12}$	$1,9129 \cdot 10^{-8}$
6	"	"	"
7	0,20	$1,0871 \cdot 10^{-12}$	$2,9428 \cdot 10^{-9}$
8	0,30	$1,6307 \cdot 10^{-12}$	$4,4143 \cdot 10^{-9}$
9	"	"	"
10	"	"	"
11	0,40	$2,1743 \cdot 10^{-12}$	$5,8857 \cdot 10^{-9}$
12	0,10	$5,4356 \cdot 10^{-13}$	$1,4714 \cdot 10^{-9}$
13	0,20	$1,0871 \cdot 10^{-13}$	$2,9428 \cdot 10^{-9}$
14	0,37	$2,0112 \cdot 10^{-12}$	$5,4443 \cdot 10^{-9}$
15	0,37	"	"
16	0,37	"	"

TABLA 58.- VIDRIO C-(1)1% Zn

DIAS	PERDIDA PESO Kg/d 10 ⁶	Rn $\frac{m}{s}$	$\beta \cdot Rn \frac{Kg}{m^2 s}$
1	1,40	9,9015 10 ⁻¹²	2,5091 10 ⁻⁸
2	0,80	5,6580 10 ⁻¹²	1,4337 10 ⁻⁸
3	0,20	1,4145 10 ⁻¹²	3,5841 10 ⁻⁹
4	0,52	3,7131 10 ⁻¹²	9,4091 10 ⁻⁹
5	"	"	"
6	"	"	"
7	"	"	"
8	0,40	2,8291 10 ⁻¹²	7,1688 10 ⁻⁹
9	0,60	4,2436 10 ⁻¹²	1,0753 10 ⁻⁸
10	0,70	4,9508 10 ⁻¹²	1,2545 10 ⁻⁸
11	0,57	4,0313 10 ⁻¹²	1,0215 10 ⁻⁸
12	"	"	"
13	"	"	"
14	0,30	2,1218 10 ⁻¹²	5,3765 10 ⁻⁹
15	<0,10	<7,0725 10 ⁻¹³	<1,7922 10 ⁻⁹

TABLA 59.- VIDRIO C-(2) 5%

DIAS	PERDIDA PESO Kg/d 10 ⁶	Rn $\frac{m}{s}$	$\beta \cdot Rn \frac{Kg}{m^2 s}$
1	1,4	8,2560 10 ⁻¹²	2,1605 10 ⁻⁸
2	0,70	4,2630 10 ⁻¹²	1,0802 10 ⁻⁸
3	1,03	6,2727 10 ⁻¹²	1,5895 10 ⁻⁸
4	"	"	"
5	"	"	"
6	1,20	7,3080 10 ⁻¹²	1,8519 10 ⁻⁸
7	1,00	6,0900 10 ⁻¹²	1,5432 10 ⁻⁸
8			
9			
10	0,87	5,2983 10 ⁻¹²	1,3426 10 ⁻⁸
11	"	"	"
12	"	"	"
13	0,11	6,6990 10 ⁻¹²	1,6975 10 ⁻⁸
14	0,30	1,8270 10 ⁻¹²	4,6296 10 ⁻⁹
15	<0,10	<6,0900 10 ⁻¹³	<1,5432 10 ⁻⁹

F = superficie expuesta de la muestra.

V = volúmen de la muestra.

tn= duración del período de lixiviación.

En la figura 19 se representan las tasas de lixiviación de las muestras B-4, B-(1), B-(2) y B-(3), en función del tiempo, y en la figura 20 las mismas variables para las muestras C-(1) y C-(2).

También se llevó a cabo la prueba para el vidrio C-3 sin recocido siendo negativos los resultados obtenidos pues, después de tan solo tres días de lixiviación su superficie se exfolió en pequeños fragmentos.

6.3.3.3. Comentarios.

La adición de sales de cinc, durante la preparación de vidrios al fosfato, mejora el aspecto físico de éstos cuando se comparan vidrios de la misma composición y tratamiento térmico; además disminuyen las tasas de lixiviación en agua, según aumenta la proporción de cinc, como queda de manifiesto en la figura 19, en la que se representan los valores de las tasas de lixiviación de las muestras de vidrio sometidos a recocido.

En el caso de las probetas C-(1) y C-(2), sin recocido, se observa que la tasa de lixiviación es del mismo orden para las dos, e incluso mayor para la muestra con mayor proporción de Zn.

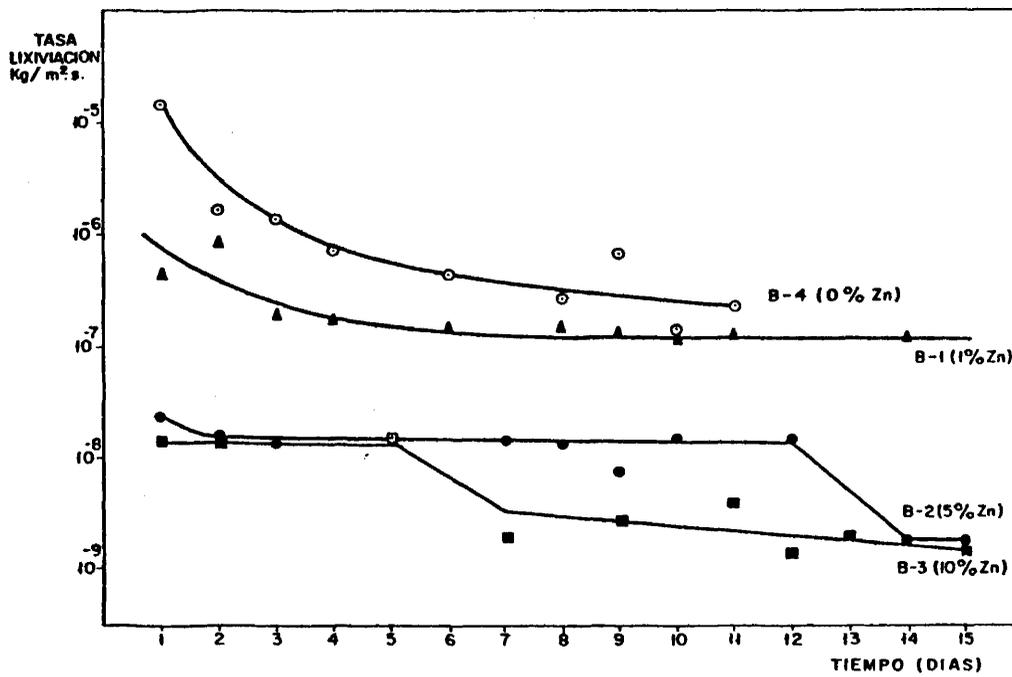


FIG. 19 - VARIACION DE LA TASA DE LIXIVIACION CON LA PROPORCION DE Zn Y CON EL TIEMPO. (Na / P = 1,2)

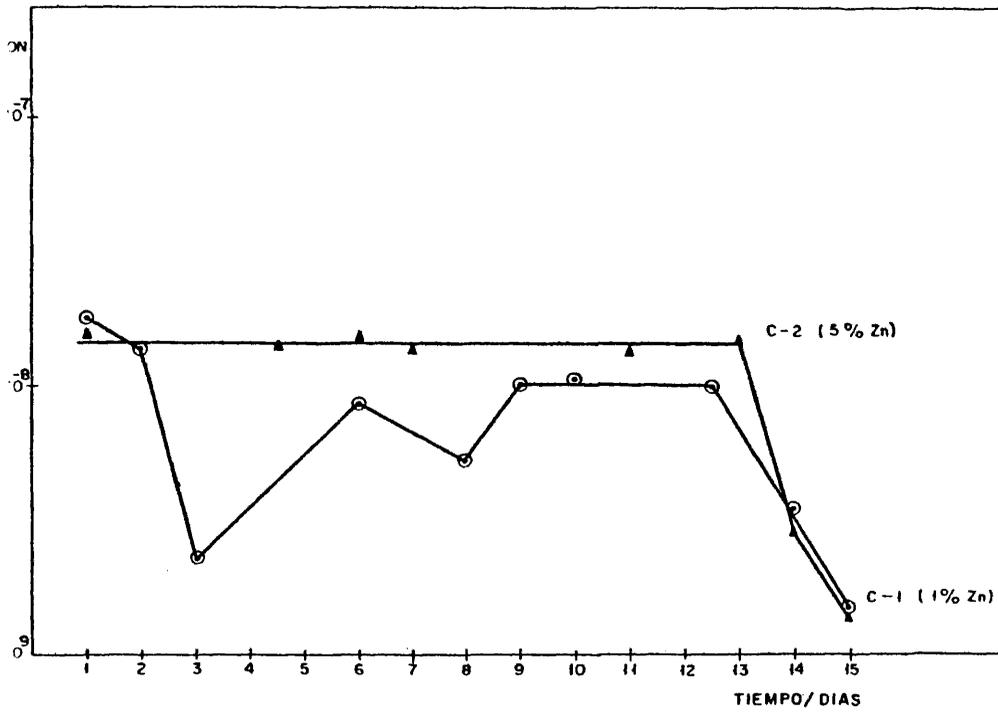


FIG. 20- VARIACION DE LA TASA DE LIXIVIACION CON LA PROPORCION DE Zn Y CON EL TIEMPO ($N_a/P = 1,3$)

7. RESUMEN Y CONCLUSIONES

7.1. RESUMEN.

En el reproceso de los combustibles irradiados de los reactores nucleares de producción de energía se generan grandes volúmenes de residuos radiactivos líquidos en los que la mayor parte de los compuestos químicos que contienen están en forma nitrato, ya que para disolver las pastillas de dióxido de uranio se utiliza ácido nítrico. Convencionalmente estos residuos se dividen en tres categorías, de acuerdo con su radiactividad específica, que son alta, intermedia y baja radiactividad.

Los primeros están constituidos únicamente por el refinado del primer ciclo de extracción al que se somete a la disolución del combustible para purificar los elementos fisionables de los productos de fisión y activación que le acompañan. Por su parte los residuos de intermedia y baja radiactividad provienen de los lavados de la fase orgánica, utilizada como disolvente específico, y de fugas, limpiezas de recintos, descontaminación de equipos, etc., en los que también se utiliza el ácido nítrico como compuesto fundamental.

El problema que se presenta en la solidificación de los residuos de las dos últimas categorías estriba, de una parte, en las características de las matrices propuestas para su inmovilización, y de otra en el compuesto que éstos contienen en alta proporción, que es el nitrato sódico. En efecto este compuesto es muy soluble, por lo que pueden incorporarse cantidades bajas de residuos en cemento, al ser éste accesible

al ataque del agua. Este problema se evita utilizando el asfalto como matriz de inmovilización pero aparece el de la combustibilidad de este producto agravada por el hecho de que el ión nitrato aporta el oxígeno necesario para la combustión, por lo que el conjunto puede arder en ausencia de aire. Además las matrices orgánicas generan hidrógeno por efecto de la radiación generada en el decaimiento radiactivo de los radionucleidos que contienen los residuos.

Por todo lo expuesto se planteó el estudio de un nuevo concepto de tratamiento de los residuos de radiactividad intermedia, que podría ser ampliable a los de baja radiactividad, consistente en desarrollar una matriz vítrea, de baja temperatura de formación para encarecer lo menos posible la economía del proceso. Con ello se conseguirían ventajas, desde el punto de vista de seguridad, ya que las tasas de lixiviación del vidrio podrían ser muy inferiores a las de las matrices propuestas para la inmovilización de estos residuos.

Un aspecto muy importante a tener en cuenta, es que la descomposición térmica del nitrato sódico tiene lugar a temperaturas inferiores a las normales de formación de los vidrios. Además los gases generados son óxidos de nitrógeno, con concentraciones máximas admisibles de emisión muy bajas, que se desprenden de forma irregular a lo largo de la desnitración con lo que su caudal y composición varía con el tiempo, dificultando su absorción.

Para resolver este problema se comenzó estudiando la desnitración del nitrato sódico, contenido en disoluciones simuladas de residuos de actividad intermedia, con ácido oxálico a temperatura de ebullición con lo que una gran parte

de los gases generados resultaron nitrógeno y óxido de dinitrógeno, compuesto éste último cuya concentración máxima admisible es alta. Además se consigue un desprendimiento de gases regular en el tiempo, lo que facilita la absorción del monóxido de nitrógeno que los acompaña.

En los ensayos preliminares se comprobó la necesidad de salinizar la disolución simulada ya que quedaba parte del oxálico en forma de oxalato sódico, no completándose la desnitración. Como aniones posibles a adicionar se eligieron el borato, silicato y fosfato que son tres formadores de vidrios típicos. Asimismo se comprobó que la reacción progresaba lentamente, por lo que se ensayaron adiciones suplementarias de cationes metálicos que actuaron como catalizadores acelerando la reacción.

De estos ensayos preliminares se escogió como sistema reaccionante más adecuado el resultante de la adición de ácido fosfórico a la disolución de residuos simulada y de ión manganeso como catalizador de la reacción.

A continuación se realizó un plan de ensayos con cuyos resultados se estableció la ecuación cinética representativa del proceso, en el rango de variables estudiado, así como la influencia que dichas variables tenían sobre la constante de velocidad de reacción. Las variables consideradas en el estudio y los rangos de variación fueron los siguientes:

Concentración de nitrato sódico	90 a 111 g/l
" " ácido oxálico	262 a 394 "
" " ácido fosfórico	24 a 65 "

Concentración ión manganeso 0,03 a 3,05 g/l
Temperatura de reacción 76 a 101 °C

Para determinar el orden de la reacción se utilizó el método de los mínimos cuadrados propuesto por Levenspiel, resultando de primer orden respecto al nitrato sódico y de orden cero respecto al oxálico. Además se comprobó que la concentración de ión manganeso y de ácido fosfórico tenía influencia sobre la constante de velocidad de reacción.

Las constantes de velocidad de reacción resultaron ser 0,023, 0,058 y 0,162 min^{-1} para 76, 88,5 y 101°C, respectivamente.

Es importante resaltar que la desnitración de los residuos de actividad intermedia se viene realizando actualmente, pero particularizada al ácido nítrico que contiene a la disolución pues, hasta el momento no existían procedimientos de desnitración de nitrato sódico en disolución. Como reductores se utilizan el ácido fórmico, el formaldehído, la sacarosa, etc. El proceso estudiado en este trabajo los sustituye con ventaja, ya que es capaz de desnitrar no solo el nitrato sódico sino también, como se ha comprobado en ensayos no incluidos en este trabajo, el ácido nítrico. Así mismo, se comprobó que se desnitraban los residuos líquidos de alta radiactividad.

La aplicación de este proceso, en el marco de la gestión actual de residuos líquidos de radiactividad intermedia, es inmediata ya que eligiendo convenientemente el anión salinizante de la disolución, durante la desnitración, puede obtenerse un producto final cuyo comportamiento al inmovili-

zarlo en matrices de cemento y asfalto, eliminaría los problemas derivados de la presencia de nitrato sódico, como son: su solubilidad que limita su proporción en el bloque cementado y el aporte de oxígeno para la combustión, en ausencia de aire, para el caso de la inmovilización en asfalto.

Por último se estudiaron diferentes formulaciones de vidrios al fosfato, sometiéndolas a varios tratamientos térmicos para conseguir vidrios estables desde los puntos de vista mecánico y de estabilidad a la lixiviación con agua, llegándose finalmente al siguiente rango de composiciones, más adecuada desde ambos puntos de vista:

Na ₂ O	26 a 30%	en peso
P ₂ O ₅	50 a 55%	" "
Al ₂ O ₃	16 a 24%	" "
ZnO	1 a 10%	" "

en la que el óxido de cinc juega el papel de estabilizador ya que sin su adición al vidrio presenta tensiones mecánicas, que se traducen en rotura al enfriar, o cuando éste no ocurre se disuelve con relativa facilidad en agua. Asimismo, cuando está presente este óxido, el vidrio no tiene tendencia a desvitrificar.

Las tasas de lixiviación de los vidrios obtenidos con esta formulación, determinadas mediante un equipo Soxhlet a 85°C resultaron comprendidas entre 10^{-7} y 10^{-9} Kg. m⁻².s⁻¹ Es importante señalar que estos valores son del orden de magnitud, e incluso menores, que los conseguidos para formulaciones vítreas, al borosilicato, con temperaturas de formación, al menos 200°C superiores a las de los vidrios

desarrollados en este trabajo; y cuyo objetivo es inmovilizar residuos de alta radiactividad.

7.2. CONCLUSIONES.

El trabajo realizado permite establecer las conclusiones siguientes:

- 1ª.- Se ha desarrollado un nuevo procedimiento para desnitrary los residuos líquidos radiactivos de actividades baja e intermedia con alto contenido en iones nitrato a temperatura de ebullición.
- 2ª.- Se demuestra que el sistema de reacción nitrato sódico-ácido oxálico-ácido fosfórico, catalizado por iones manganeso, permite desnitrary el nitrato sódico, consiguiéndose rendimientos elevados de reacción, siendo el tiempo necesario relativamente corto y sin que exista período de inducción.
- 3ª.- La ecuación cinética que describe dicha reacción, en el intervalo de variables estudiadas, es del tipo:

$$-r_{\text{NO}_3^-} = K \cdot C_{\text{NO}_3^-}$$

es decir, es una reacción de primer orden respecto al nitrato sódico y de orden cero respecto al ácido oxálico.

- 4ª.- Aunque según la bibliografía ha de transcurrir a través de un mecanismo complicado de radicales libres, la ecuación cinética global es elemental. Se supone que tienen lugar tres reacciones de desni-

tracción en paralelo, cada una de las cuales da lugar a productos de reacción diferentes ya que en los gases generados aparecen N_2 , NO y N_2O , en distintas proporciones.

5º.- El mecanismo de la reacción es semejante para todos los ensayos realizados; esto se pone de manifiesto al permanecer prácticamente constante la composición de los gases generados en todos los ensayos.

6º.- La relación molar según la cual progresa la reacción ácido oxálico y el nitrato sódico, se mantiene prácticamente constante, igual a 1,83 para todos los ensayos.

7º.- La influencia de las distintas variables sobre la constante de velocidad de la reacción se puede resumir de la manera siguiente:

a) Las concentraciones de nitrato sódico y de ácido oxálico no tienen influencia sobre el valor de dicho parámetro.

b) La concentración de ión manganeso tiene una gran influencia sobre la constante de velocidad de reacción. La adición de manganeso aumenta su valor al actuar como catalizador de la reacción. El valor de dicha constante crece, exponencialmente, con el valor de la concentración del catalizador, según la siguiente ecuación:

$$K = 0,2026 \cdot e^{-\frac{0,0533}{C_{Mn}}} \text{ min}^{-1}$$

c) Por su parte, la presencia de ácido fosfórico también influye sobre el valor del parámetro cinético estudiado siguiendo la siguiente ecuación:

$$K = 0,3195 \cdot e^{-\frac{18,5197}{C_{\text{PO}_4\text{H}_3}}} \text{ min}^{-1}$$

d) Por último, se comprobó que la dependencia con la temperatura, de la constante de velocidad de reacción, sigue la ley de Arrhenius:

$$K = 2,29 \times 10^{10} \cdot e^{-19157/RT} \text{ min}^{-1}$$

8ª.- Se ha comprobado que el rendimiento de la desnitración está influido por la concentración de ácido oxálico, por la de ácido fosfórico y por la temperatura, aumentando dicho rendimiento según crecen estas variables. La concentración de nitrato sódico y de ión manganeso no tiene influencia sobre el rendimiento de la conversión del ión nitrato.

9ª.- Se desarrolla una serie de nuevas formulaciones vítreas, así como las condiciones prácticas de su formación, que resultan adecuadas para la incorporación de residuos líquidos radiactivos de actividades baja e intermedia.

La composición básica desarrollada es la siguiente:

Na ₂ O	26 - 30%
P ₂ O ₅	50 - 55%
Al ₂ O ₃	16 - 24%
ZnO	10 - 1 %

10ª.- Se ha comprobado el efecto positivo que sobre la estabilidad mecánica y química del vidrio al fosfato

ejerce la adición de óxido de cinc en pequeñas cantidades y un tiempo de recocido corto, en algunos casos, e incluso nulo en otros.

11º.- El método propuesto resulta ventajoso respecto a los métodos empleados actualmente, destacando las siguientes razones:

- a) En relación con los métodos de desnitración a baja temperatura el procedimiento estudiado en este trabajo presenta las ventajas siguientes:
- Rendimiento comparable en unos casos y superior en otros de los métodos utilizados en la actualidad.
 - Eliminación de los iones nitrato cualquiera que sea su origen, frente a los otros métodos que solo eliminan el ión nitrato del ácido nítrico.
 - La reacción se produce sin período de inducción y en un corto espacio de tiempo.
 - No se forman residuos carbonosos que dificulten el manejo de la disolución una vez desnitrada y originen la aparición de compuestos orgánicos incontrolados que pueden crear problemas de combustibilidad, explosión, etc.
- b) En cuanto a los métodos a alta temperatura tienen rendimientos comparables con el obtenido con el método estudiado, sin requerir el alto consumo de energía de aquellos. El equipo utilizado en las operaciones de alta temperatura

es más complejo que el necesario para los de baja temperatura, siendo además los problemas de corrosión menores.

c) Por su parte, respecto a la solidificación propuesta, mediante la incorporación de los residuos una vez desnitrados a una matriz vítrea, se pueden hacer las consideraciones siguientes:

- La solidificación en la matriz vítrea desarrollada permite la incorporación del 26 al 30% de Na_2O , mientras que con la tecnología utilizada actualmente en la incorporación de residuos a cemento y asfalto solo es posible incorporar alrededor del 4% y del 16% respectivamente.
- No existen problemas de combustibilidad como en el caso del asfalto.
- No se generan gases por radiolisis, eliminándose las dificultades actuales del hidrógeno con el bitumen y del oxígeno con el cemento.
- Reducción del volumen de residuos solidificados al aumentar la actividad específica del bloque final ya que la matriz es capaz de soportar cargas térmicas y de radiación mayores y presentar menor solubilidad en agua.
- Las tasas de lixiviación para los vidrios obtenidos son del orden de 10^{-7} a 10^{-9} $\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$ del mismo orden de magnitud que los obtenidos por otros autores para vidrios de borosilicatos,

- 179 -

con temperaturas de formación de al menos
200°C superiores a los ensayados, para resi-
duos de alta actividad.

ANEXO I.- ESTUDIO ECONOMICO.

A.1- INTRODUCCION.

Aunque los aspectos de seguridad tienen carácter prioritario en el tratamiento de los residuos radiactivos, las cuestiones económicas en relación con esta actividad no están exentas de interés.

Por ello, parece oportuno analizar la incidencia de las distintas partidas sobre el coste final de las operaciones de tratamiento de residuos radiactivos líquidos de actividad intermedia, objeto del presente estudio y comparar los resultados obtenidos con los de otros métodos, que se utilizan a escala industrial actualmente, tal es el caso de la desnitración con ácido fórmico e incorporación de los residuos una vez desnitrados en cemento.

A.2- MODELOS DE COSTE.

El cálculo de costes se realizará por valoración de las operaciones unitarias comprendidas en los diferentes procesos de tratamiento y acondicionamiento utilizados. Esta valoración puede realizarse por aplicación de diversos modelos de formación de precios, que presentan entre si diferencias significativas. Se ha utilizado el propuesto por la OIEA (55), entre otras razones, por ser el que presenta una estructura particularmente adecuada a la aplicación presente, dado su carácter específico.

Este modelo distingue entre costes directos e indirectos. Entre los primeros formula los conceptos siguientes:

- a) Mano de obra, incluyendo salarios brutos, seguros y otras cargas.
- b) Consumo de materiales y servicios, tanto procedentes del propio organismo que trata los residuos, como adquiridos del exterior.
- c) Mantenimiento de la instalación, sin incluir los costes de reposición de equipos.
- d) Amortización de las instalaciones, comprendiendo, en su caso, la reposición de equipo
- e) Gastos generales, correspondientes tanto a la explotación como a los de estructura.

Como costes indirectos a valorar, el modelo indicado propone lo siguiente:

- a) Costes financieros, relativos a los intereses de amortización de la instalación de tratamiento, adquisición de materiales, etc.
- b) Costes de actividades de investigación y desarrollo relacionados con la gestión de los residuos.

El modelo propone que los costes indirectos sean expresados en porcentaje de los directos. Así mismo, recomienda la utilización de un cómputo anual de costes, asignándolos a las distintas operaciones unitarias, para llegar primero a

costes globales y, posteriormente, a costes unitarios.

Las operaciones unitarias, antes citadas, que intervienen en el tipo de proceso de acondicionamiento estudiado son:

- Recepción.
- Tratamiento.
- Inmovilización.
- Colada en el contenedor final y tratamiento térmico.
- Tratamiento de gases.
- Descarga de efluentes.
- Almacenamiento transitorio.
- Transporte y almacenamiento definitivo.

En la figura A.1 se esquematizan estas operaciones para el caso concreto del nuevo método de acondicionamiento descrito en el presente trabajo.

En el estudio económico no se pretende obtener los costes globales del proceso, ni siquiera los costes unitarios de todas las partidas, sino realizar una comparación de los costes de aquellas operaciones unitarias que se considera que presentan una innovación frente a las ya utilizadas.

Se diferencian tres partes en el método de acondicionamiento, a saber: (1) tratamiento, en este caso desnitración con ácido oxálico y ácido fórmico, (2) inmovilización en vidrio y en cemento y (3) almacenamiento definitivo del bloque.

A.3.- BASE DE CALCULO.

En el proceso de reelaboración de 1.400 T/año de combustible irradiado se generan 2.000 m³ de disolución de resiu

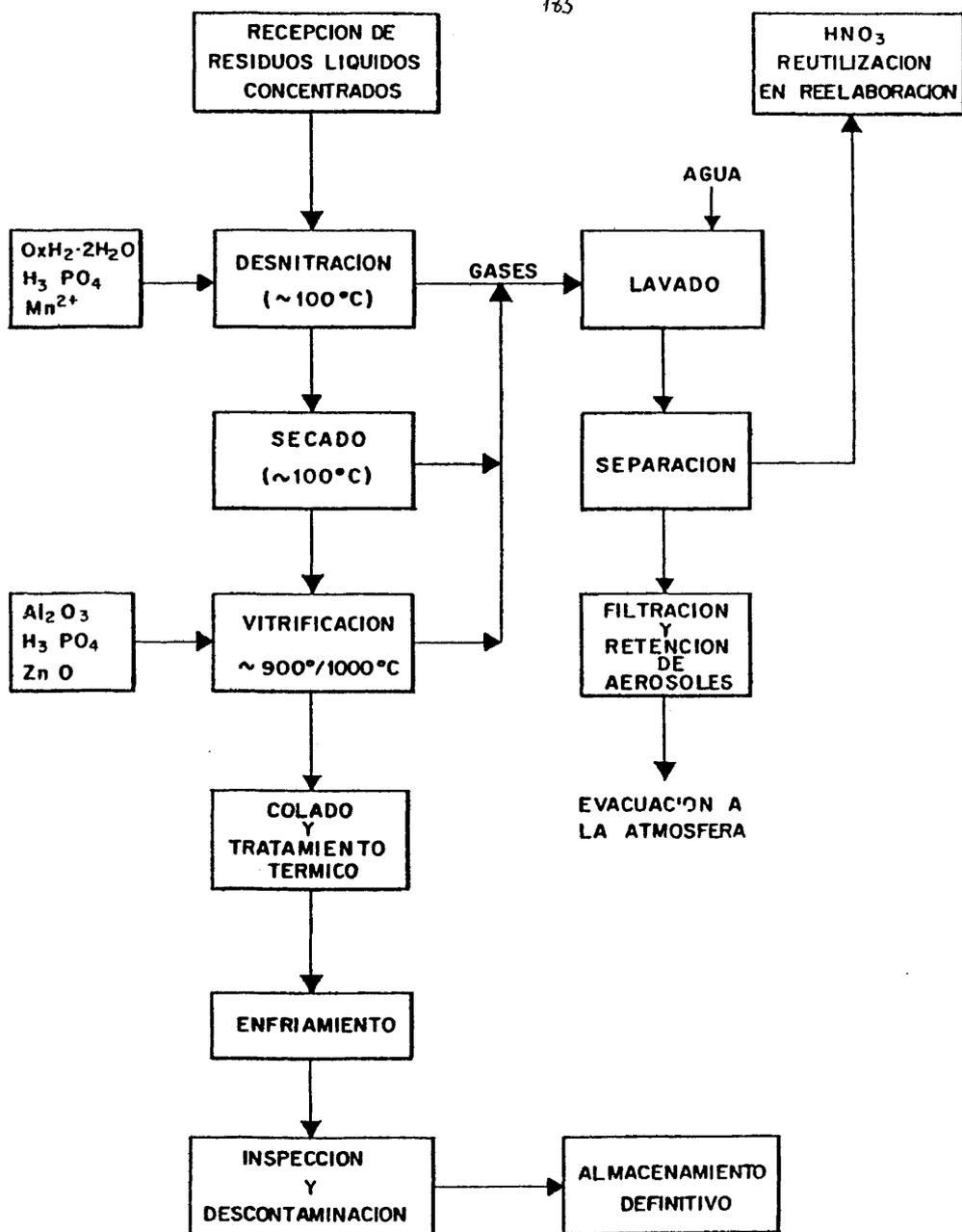


FIG. A-1- DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO INDUSTRIAL

duos de media actividad ya concentrados, que contienen 1 M de HNO_3 y 340 gr/l de NaNO_3 .

El estudio se ha realizado sobre la base de cálculo de 1 Kg de Na_2O incorporado en sólido. Se considera efectuado el tratamiento de 100 m^3 de disolución, con un contenido en NaNO_3 de $34 \cdot 10^3$ Kg y de $31 \cdot 10^3$ Kg de NO_3^- procedentes tanto del ácido nítrico como del nitrato sódico.

A.4.- TRATAMIENTO DE DESNITRACION.

Dentro del tratamiento de desnitración la única diferencia apreciable de costes entre los métodos comparados, se produce en la partida de materias primas, (ver epígrafe A.2), de los costes directos del método propuesto por la OIEA. Las demás partidas son semejantes tanto para la desnitración con ácido oxálico como con ácido fórmico.

A.4.1.- Desnitración con ácido oxálico.

El agente reductor propuesto en este nuevo proceso es el ácido oxálico y el agente catalizador el ión manganeso en forma de sulfato de manganeso monohidratado.

Respecto al primero, aunque la relación molar ácido oxálico/nitrato sódico determinada experimentalmente es 1,85, por las razones expuestas en el Apartado 5.5.2 de la Memoria se toma el valor 2,35 para el presente estudio.

Con este valor y el del ión nitrato, citado anteriormente se calcula la cantidad de ácido oxálico anhidro, $105,75 \cdot 10^3$ Kg. En forma comercial este ácido aparece con dos moléculas de

agua, por ello la cantidad añadida será $148,05 \cdot 10^3$ Kg.

Por su parte, respecto al ión manganeso, los residuos reales, contienen 0,025 gr por cada 100 gramos de soluto. Por ello, de los solutos presentes en 100 m^3 de disolución 8,95 Kg son de ión manganeso.

Si como se recoge en la memoria en el Apartado 5.5.1.3, se utiliza un factor de 20 respecto a la cantidad inicial en los residuos, sería preciso añadir 522,36 Kg de $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$ por cada 100 m^3 de residuos tratados.

En la tabla siguiente se resumen las cantidades y los costes en el mercado actual español de las materias primas citadas:

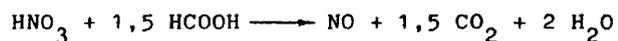
PRODUCTO	CANTIDAD Kg/ 100 m^3 de resid.	PRECIO ptas/kg	PRECIO TOTAL ptas
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$148,05 \cdot 10^3$	120	17.766.000
$\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$	522,36	105	54.848
TOTAL.....			17.820.848

El coste del tratamiento con ácido oxálico por Kg de Na_2O incorporado resulta

$$\frac{17.820.848 \text{ ptas}}{12,4 \cdot 10^3 \text{ Kg Na}_2\text{O}} = 1.437 \text{ ptas/Kg Na}_2\text{O}$$

A.4.2.- Desnitración con ácido fórmico.

Según se ha citado en el Apartado 3.2.4., el ácido fórmico reduce unicamente el ión nitrato procedente del ácido nítrico y a bajas concentraciones de este ($< 2M$), la reacción transcurre, principalmente, según la ecuación:



Luego la cantidad de ión nitrato a eliminar es $62 \cdot 10^2 \text{ Kg}$, que según la ecuación anterior consumirían $3,68 \cdot 10^3 \text{ l}$ de ácido fórmico ($f = 1,22 \text{ Kg/l}$), el precio actual de este ácido son 1.111 pts/l, luego el coste de la materia prima, se eleva en este caso a 4.089.185 ptas.

De la misma manera el precio de la materia prima por Kg de Na_2O incorporado, es en este caso:

$$\frac{4.089.185 \text{ pta}}{12,4 \cdot 10^3 \text{ Kg Na}_2\text{O}} = 330 \text{ ptas/Kg Na}_2\text{O}$$

Respecto a los costes indirectos, la partida de costes financieros, relativos a los intereses de amortización de la instalación de tratamiento, sería semejante para ambos métodos; por su parte la incidencia sobre el tratamiento de las actividades de investigación y desarrollo, sobre la producción valorada, no se considera en este estudio, por ser el tratamiento de residuos, en este caso equiparado a un servicio.

A.5.- SECADO

En el caso de la incorporación en vidrio del residuo, es necesario proceder a su secado antes de su inmovilización.

El coste de la operación de secado se determina a continuación:

- Densidad aproximada de la disolución $1,22 \text{ T/m}^3$.
- Los 100 m^3 considerados pesan pues, 122 T de ellas 34 T aproximadamente son de solutos. Luego el volumen a evaporar de agua resulta ser 88 T.

$$Q = 88 \cdot 540.000 = 47,52 \cdot 10^6 \text{ Kcal.}$$

Para un rendimiento calorífico del 35%

$$Q = 1,35 \cdot 10^8 \text{ Kcal}$$

que suponen una energía de:

$$W = 1,35 \cdot 10^8 \cdot 0,00116 = 157.495 \text{ Kw.h}$$

El precio del Kw.h actual es 3,5 ptas/Kwh, por ello el precio para secar los 100 m^3 resulta 551.232 ptas, por Kg de Na_2O incorporado resulta 45 ptas.

A.6.- INMOVILIZACION.

Respecto a esta operación unitaria, existen diferencias en un mayor número de partidas, dependiendo que el método uti

lizado sea la incorporación en vidrios o en cementos.

El método propuesto, objeto de este trabajo, propugna la desnitración con ácido oxálico seguida de la incorporación en vidrio, una vez el residuo está seco. Mientras que el método, más comúnmente utilizado en la actualidad, propone la desnitración con ácido fórmico seguida de cementación.

Del modelo propuesto por la OIEA, y dentro de los costes directos, los conceptos a) y c) se pueden considerar del mismo orden de magnitud para los dos métodos de solidificación. Por ello en este caso, se comparan, además de las materias primas, los costes de amortización y gastos generales.

Por su parte, los costes indirectos, principalmente los costes de financiación, referidos a la amortización, son también distintos, por tanto también se comparan en este caso. Para los costes de investigación y desarrollo, se sigue el mismo razonamiento que en el caso anterior.

A.6.1. Incorporación en vidrio.

A.6.1.1.- Consumo de materiales y servicios.

A.6.1.1.1.- Costes de materias primas.

El método propuesto en la Memoria, describe la reacción de desnitración con ácido oxálico en presencia de ácido fosfórico, formador típico de red.

La cantidad de este ácido añadida es $26,32 \cdot 10^3$ Kg de H_3PO_4 (85%), para una relación atómica Na/P igual a 1,3, como la estudiada.

Por su parte, y dentro de las formulaciones vítreas estudiadas, se considera para estimar el coste de las materias primas, la referenciada C-2, de la tabla 51, del Capítulo 6:

Al_2O_3	15,16%
P_2O_5	51,67%
Na_2O	29,43%
ZnO	3,29%

En la tabla siguiente se resumen las cantidades necesarias y sus costes para el volumen de residuos considerados en el estudio.

PRODUCTO	CANTIDAD Kg	COSTE ptas/Kg	COSTE TOTAL ptas
H_3PO_4	$26,32 \cdot 10^3$	195	2.500.400
Al_2O_3	$19,56 \cdot 10^3$	130	2.542.800
ZnO	$14,56 \cdot 10^3$	160	2.329.793
TOTAL.....			7.372.993

Por Kg de Na_2O incorporado resulta 595 ptas.

Dicho volumen de residuo, como ya se ha citado contie-

ne 340.10^2 Kg de NaNO_3 que equivale a 124.102 Kg de Na_2O ; forma en la que se encuentra el sodio en el vidrio de la formulación propuesta.

El porcentaje de sodio en dicho vidrio es el 29,43%, luego la cantidad de vidrio que resultaría de incorporar los 124.10^2 Kg de Na_2O es $42,13.10^3$ Kg de vidrio.

Si como se vienen realizando en la actualidad, con los residuos de alta actividad, cada unidad es de 200 Kg, se producirán 211 unidades que equivalen, considerando la densidad del vidrio igual $2,53$ Kg/l a un volumen de vidrio unitario igual a $0,08$ m³, y el volumen total después de vitrificados los 100 m³ iniciales sería $16,85$ m³.

Luego, el factor de reducción del volumen inicial es 6 veces.

A.6.1.1.2.- Costes de servicios

Entre los servicios generales es el consumo de energía eléctrica el que presenta una repercusión mayor.

La fusión de vidrios se suele realizar en hornos eléctricos. El calor necesario teóricamente para la fusión es la suma de las calorías que se precisan para calentar las materias primas hasta aquella temperatura y de los calores de reacción necesarios para que tengan lugar las reacciones entre dichas materias primas.

Los calores específicos de los vidrios se obtienen, según Sharp y Ginther (56) a partir de los calores específicos

($c_1, c_2, \text{etc.}$) de los óxidos que forman el vidrio y de los porcentajes ($x_1, x_2, \text{etc.}$) en que intervienen.

$$c_p = x_1 c_1 + x_2 c_2 + x_3 c_3 \dots$$

Para los óxidos que componen el vidrio estudiado el valor de c_p resulta 0,21 Kcal/Kg °C.

Por su parte, de un modo semejante propuesto por Schwie_{te} y Ziegler (57), con las etalpías de formación de los óxidos que componen los vidrios y el porcentaje en que estos aparecen en el vidrio se puede determinar la entalpía de reacción, que resulta 27.000 cal/100 gr.

Para una masa de vidrio de 200 Kg, el calor necesario teórico sería:

$$Q = 200 \cdot 0,21(1.000 - 20) + 200 \cdot 27 \cdot 10$$

$$Q = 95.160,00 \text{ Kcal.}$$

Si se considera un rendimiento del horno del 25%. El calor real necesario es:

$$Q = 380.640 \text{ Kcal.}$$

Lo que equivale a una energía de:

$$W = 380.640 \cdot 0,00116 = 441,54 \text{ Kwh}$$

$$W = 441,54 \text{ Kwh}$$

El precio actual de kilovatio h. es de 3,5 ptas. Luego el coste de energía eléctrica asciende a 1.545 ptas/h. Se consideró que el horno tarda dos horas en ponerse a régimen y una hora el tratamiento a temperatura de 1.000°C. Luego, en estas tres horas el coste es de 5.408 ptas/bloque.

Después del proceso de formación del vidrio se somete a un tratamiento térmico a 500 °C durante 6 h para recocerlo. Esto se podría llevar a cabo en otro horno, que se mantuviese a dicha temperatura. El calor que sería necesario aportar en este caso sería:

$$Q = 200.0,21(500 - 20)$$

$$Q = 20.160 \text{ Kcal}$$

que considerando un rendimiento del horno del 25% se transforman en 80.640 Kcal que equivalen a una energía de 93,54 Kwh que significan un consumo de 327,40 ptas/h si el horno alcanza el régimen en una hora y el tratamiento dura 6 horas. El coste total del proceso será 2.292 ptas/bloque.

Por último, el vidrio se enfría a una velocidad de - 100 °C/h hasta la temperatura ambiente, utilizando el mismo horno del tratamiento térmico; supuesto que la energía consumida sea el 50% de la potencia del horno en el tiempo necesario, resulta un coste de 818 ptas/bloque, el enfriamiento.

El tratamiento total supone pues:

$$C_T = 5.408 + 2.292 + 818$$

$$C_T = 8.518 \text{ ptas/bloque}$$

Para los 211 bloques que resultan de los 100 m^3 de disolución de residuos resulta 1.797.298 ptas, y por Kg de Na_2O incorporado 145 ptas.

El total de esta primera partida de materiales y servicios generales ascendería a 9.170.291 ptas para 100 m^3 de residuos de actividad intermedia incorporados en vidrio. El coste por Kg de Na_2O incorporado es 740 ptas.

A.6.1.2. Costes de amortización de la instalación para vitrificación de 2.000 m^3 de disolución/año.

La valoración de la instalación de vitrificación de residuos líquidos radiactivos de actividad intermedia, se estima en 80.000.000 ptas, de las cuales 70.000.000 corresponderían a la planta instalada y el resto a los edificios ocupados adyacentes. De acuerdo con las recomendaciones de la OIEA, el costo de la planta instalada se supone amortizado al 13,3% anual (7,5 años), mientras que, para los costes de edificios, se propone una tasa de amortización del 5% anual (20 años).

La anualidad de amortización, de acuerdo con la valoración de las instalaciones de vitrificación y las tasas anteriormente indicadas asciende a 933.333 ptas, excluidos los intereses correspondientes.

Los gastos financieros, incluidos dentro de los costes indirectos, se consideran exclusivamente aplicados a la amortización de la instalación. Para ello se estima una tasa del

11% anual como coste del dinero, que parece razonable en la situación económica actual, habida cuenta del carácter público del servicio. Para esa tasa y las condiciones de amortización anteriormente indicadas, se obtiene una anualidad de 16.271.603 ptas, lo que supone un incremento del 65,53% sobre la amortización sin interés inicialmente calculada.

La amortización supone una carga de 65 ptas por Kg de Na_2O incorporado. Luego, el total de la incorporación de un Kg de Na_2O a un vidrio de las características del descrito supone 805 ptas.

A.5.2. Incorporación en cemento.

A.5.2.1. Costes de materias primas

En cemento la cantidad de Na_2O que es posible incorporar es un 4% en peso.

Como se ha citado a lo largo del estudio los residuos líquidos de actividad intermedia que se pretenden solidificar contienen 124.10^2 Kg de Na_2O . Por ello, para su incorporación a cemento son necesarios 310.10^3 Kg de este material.

De los distintos tipos de cementos que se utilizan, uno de los más comunmente utilizados es el PORTLAND P-350, cuyo precio es de 6 pts/Kg.

Por tanto el precio del material para la cementación de 100 m^3 de residuos del tipo indicado asciende a 1.860.000 ptas. El precio por Kg de Na_2O incorporado resulta a 150 ptas.

Es interesante destacar que, la cementación se viene rea

lizando en bloques de unos 200 Kg con un peso de alrededor de 400 Kg.

Por bloque se pueden incorporar 16 Kg de Na_2O lo que hace necesarios 775 bloques para la carga inicial de Na_2O . El volumen final resulta 155 m^3 una vez cementados los residuos.

Los costes de servicios generales son en este caso poco significativos, por ello no se han considerado.

A.5.2.2. Costes de amortización de la instalación.

La valoración de la instalación de cementación de residuos líquidos radiactivos de actividad intermedia, se estima en 20.000.000 ptas de los cuales 12.000.000 ptas corresponden a la planta instalada y el resto a los edificios ocupados adyacentes.

Aplicando los mismos criterios de amortización que en el apartado 5.1.2. de este ANEXO, la anualidad de amortización asciende a 2.000.000 ptas, excluidos los intereses correspondientes.

Por su parte, los gastos financieros, incluidos dentro de los costes indirectos, se consideran como en el caso de la vitrificación referidos únicamente a la amortización de la instalación y con las mismas tasas ya citadas. La anualidad pues, asciende a 3.310.601 ptas.

En este caso la amortización supone una carga de 13,35 ptas por Kg de Na_2O incorporado en cemento.

El coste total, considerando la partida de materiales y amortizaciones es 163 ptas.

A.6.- ALMACENAMIENTO

El precio estimado por m³ de residuo almacenado, es de 30.000 ptas, en él se incluyen conceptos tales como valor del terreno, mantenimiento, control, etc.

Luego, para el vidrio el coste ascendería a 505.000 ptas. Por Kg de Na₂O almacenado resulta 41 ptas para el primero y 375 para el segundo.

A.7.- RESUMEN Y CONCLUSIONES.

En la tabla resumen que se presenta a continuación se observa que, desde el punto de vista económico, resultan equivalentes los costes de inmovilización de los residuos en un vidrio de temperatura de formación moderada y el proceso de inmovilización en cemento.

Sin embargo, hay que hacer notar que se consiguen ventajas desde el punto de vista de seguridad, ya que la tasa de lixiviación del vidrio, comparada con la del cemento, es inferior en 3 a 4 órdenes de magnitud, con lo que la posibilidad de dispersión de la radiactividad disminuye considerablemente.

Por otra parte el menor volumen de residuos solidificados precisa preveer capacidades de almacenamiento definitivo muy inferiores, siendo también menores las necesidades de transporte desde el punto de vista de fabricación al de alma

TABLA A.1.1.1.- RESUMEN DE LOS COSTES DE LOS PROCESOS ESTUDIADOS.

PROCESO		COSTE DEL PROPUESTO ptas/Kg de Na ₂ O	COSTE DEL UTILIZADO ACTUALMENTE ptas/Kg de Na ₂ O
OPERACION	METODO		
DESNITRACION	A. OXALICO	1.437	A. FORMICO 330
SECADO	ELECTRICO	45	—
INMOVILIZACION	VIDRIO	805	CEMENTO 163
ALMACENAMIENTO	VIDRIO	41	CEMENTO 375
		TOTAL...2.328	TOTAL..... 868

cenamiento.

Sin embargo también hay que señalar los aspectos negativos que aparecen en el caso de la vitrificación:

- a) Por ser un proceso a alta temperatura y con productos corrosivos presenta mayores problemas que la cementación.
- b) El producto final tiene una radiactividad específica muy superior al producto cementado, lo que presenta problemas de manejo que habrían de solucionarse.
- c) El concepto a utilizar para el almacenamiento definitivo podría ser diferente, al ser mucho mayor la radiactividad específica.

La elección de uno u otro procedimiento debería tener como base de partida un estudio profundo que tuviera en cuenta los aspectos de seguridad nuclear y protección radiológica, de las plantas de tratamiento y de los almacenamientos definitivos, que serían concluyentes, al ser ambos procesos económicamente equivalentes.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Informe emitido por la Comisión de Conservación de la Conferencia Mundial de la Energía. "World Energy: Looking ahead to 2020". IPC Science and Technology Press. London (1978).
- 2.- International Nuclear Fuel Cycle Evaluation. (INFCE). Viena (1980).
- 3.- KELM, M., KÖSTER, R.; "Law und Maw Abfallströme aus einem Referenzentsorgungszentrum zur Wiederaufarbeitung von abgebrannten LWR-Brennelementen nach dem PUREX Prozeß mit einem Durchsatz von 1.000 Jahrestonnen". Kerforschungszentrum, Karlsruhe. KFK 2880. Feb., (1980).
- 4.- LEFILATRE, G., PIERLAS, R.; "Experience acquise pour le traitement et le conditionnement des déchets radiactif des centrales nucléaires au moyen des techniques de bitumage et de bentomage. Nuclex 1978. Basilea, (1978).
- 5.- GLASSTONE, S., SESONSKEE, A.; "Ingeniería de reactores nucleares". Ed. Reverté, Barcelona, (1975).
- 6.- DAVID, F., SCHAPIRA, J.P.; "Le retraitement des combustibles nucléaires". La Recherche, nº 111. Mayo, (1980).

- 7.- BAUMGARTNER, F.; "Sicherheit und Umweltschutz bei der nuklearen Entsorgung". Der Bundesminister für Forschung und Technologie. Bonn, (1979).
- 8.- "Radiactive Waste Disposal Low and High Level". Pollution Technology Review No. 38. Noyes Data Corporation. USA, (1977).
- 9.- LOPEZ PEREZ, B.; "Gestión de los residuos radiactivos". Técnicas de defensa del medio ambiente. ETSII de Madrid. Madrid (1976).
- 10.- KILIANI, H.; Liebigs Am., 172, (1880).
- 11.- TEN HAN TONG, I., KAO, F.C.; J.Chem Eng., 6(32), (1939).
- 12.- STOKES, W.E.; U.S. Pat., 2,257, 284, Sept., (1941).
- 13.- SOLTZBERG, S.; U.S. Pat., 2,380, 196, Jul., (1945).
- 14.- HEALY, T.V.; "The Reaction of Nitric Acid with Formaldehyde and with Formic Acid and Its Application to Removal of Nitric Acid from Mixtures". J. Appl. Chem. 8,553, (1958).
- 15.- ADAMS, W.A., FOWLER, E.B., CHRISTENSON, C.W.; "A Method for Treating Radiactive Nitric Acid Wastes Using Paraformaldehyde". Ind. Eng. Chem. 52(1), 55 (1960).
- 16.- FORSMON, R.C., OBERG, G.C.; "Formaldehyde Treatment of Purex Radiactive Wastes". USAEC Report HW-79622, Hanford Atomic Products Operation, Richland, WA, (1963).

- 17.- BRAY, L.A., MARTIN, E.C.; USAEC Report HW-75565, Hanford Atomic Products Operation, Richland, WA, (1962).
- 18.- BRAY, L.A.; "Denitration of Purex Wastes with Sugar". USAEC Report HW-76973 Rev., Hanford Atomic Products Operation, Richland, WA, (1963).
- 19.- COPPINGER, E.H.; USAEC Report HW-77088, Hanford Atomic Products Operation, Richland, WA, (1963).
- 20.- MIRRINS, I.A.; Zhur. Fig. vehim, 29, 2163, (1955).
- 21.- HOARE, D.G., MATERS, W.A.; J. Chem. Soc. 965, (1962).
- 22.- FIGMAN, W.W.; Carbohydrates Chemistry Academic Press Inc. Publishers New York, (1958).
- 23.- ORTEGA, J., RAMOS, L.; "Aplicación de la Sacarosa a la Concentración de Residuos Líquidos Radiactivos y en la Recuperación de Productos de Fisión". Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quim. LXIII (E), Nº 3, Mar, (1967).
- 24.- BRADLEY, R.F., GOODLETT, C.B.; "Denitration of Nitric Acid Solutions by Formic Acid". USAEC Report DP-1299, (1972).
- 25.- OREBAUGH, E.G.; "Denitration of Savannah River Plant Waste Streams". USAEC Report DP-1417, (1976).
- 26.- LONGSTAFF, J.V.L., SINGER, K.; "The Kinetics of Oxidation by Nitrous Acid and Nitric Acid. Part II. Oxidation of Formic Acid in Aqueous Nitric Acid". J. Chem. Soc. 1954, 2619 (1954).

- 36.- WAGNER, K.H.; "Verfahren zur Verfestigung von flüssigen radiaktiven Abfällen". P2515669.4. (1976) (11.4.75 USA 567340).
- 37.- GMELIUS. Handbuch der Anorganischen. Chemie "Natrium Ergänzungsband, Lieferung 3". 8. Auflage, B.21, P. 1009. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr (1966).
- 38.- LEVENSPIEL, O.; "Ingeniería de las Reacciones Nucleares". Ed. Reverté, Barcelona, (1975).
- 39.- LEVENSPIEL, O., WEINSTEIN, N.J., JEROME, C.R.; "A numerical Solution to Dimensional Analysis". Ind. Eng. Chem. Feb. (1956).
- 40.- GASCO. L.; "Teoría y Práctica de la Cromatografía Gaseosa". Ed. JEN, (1970).
- 41.- PERRY, R.H., CHILTON, C.H.; "Chemical Engineers' Handbook". 5ª Edición. McGraw Hill Book Co., New York, (1973).
- 42.- HOUGEN, O.A., WATSON, K.M., RAGATZ, R.A.; "Principios de los Procesos Químicos". Ed. Reverté S.A. Barcelona, (1964).
- 43.- "Handbook of Chemistry and Physics". 57 Edición Chemical Rubber Co. Cleveland, (1976-1977).
- 44.- DIAZ PEÑA, M., ROIG MUNTANER, A.; "Química-Física". Volumen II. Ed. Alhambra, (1975).
- 45.- FRIEDLANDER, G., KENNEDY, J.M., MILLER, J.M.; "Nuclear and Radiochemistry". Willey International Edition.(1964).

- 46.- ELLIOT, M.N.; "Fixation of radioactive waste in glass: II. The experimental evaluation of phosphate and borosilicate glasses. Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes. (Proc. Symp. Vienna, 1962), IAEA, Vienna 381, (1963).
- 47.- LAUDE, F.; "Confinement de la radioactivité dans les verres". Management of Radioactive Wastes from Nuclear Fuel Cycle (Proc. Symp. Vienna, 1976). 2, IAEA, Vienna 37 (1976).
- 48.- VAN GEEL, J.; "Solidification of high-level liquid Wastes to phosphate glass-metal matrix blocks". *ibid.* Vol. 1, p. 341.
- 49.- BREZHNEVA, N.E.; "Propertes of phosphate and silicate glasses for the solidification of radioactive wastes". *ibid.* Vol. 2, p. 85.
- 50.- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. "Characteristics of Solidified High-Level Waste Products" Technical Reports Series Nº 187, Vienna, (1979).
- 51.- BREZHNEVA, N.E., MINAEV, A.A., OZIRAMER, S.N.; "Vitrification of High-Sodium-Aluminium Wastes: Composition ranges and properties." Scientific Basis for Nuclear Waste Management Volumen 1. Symposium on Science Underlying Radiactive Wastes Management, Boston, (1978).
- 52.- SALMANG, H. ; "Fundamentos Fisico-Químicos de la Fabricación del Vidrio". Ed. Aguilar, (1962).

- 53.- TORATA, S., MANO, T., OGUINO, N., NAGAKI, H.,
TSUNODA, N.; Power Reactor and Nuclear Fuel Develop-
ment Corp. Tokio (Japón). Semiannual progress report
of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corpora-
tion Tokai Works. PNCT-831-79-01. Feb. 1979.
- 54.- HESPE, E.D.; "Leach testing on immobilized radioactive
waste solids". Atomic Energy Review 9, 1, (1971).
- 55.- "Economics in Managing Radiactive Wastes". Tech. Rep.
Se. nº 83. International Atomic Energy Agency, VIENA,
1968.
- 56.- SHARP, D.E., y GINTHER, L.B., J. Amer. ceram. Soc., vol.
34, pag. 260, (1951).
- 57.- KRÖGER, C.; Glastechn. Ver., vol 26, pag. 206, (1953).

