
TRATAMIENTO DE RESIDUOS CONVENCIONALES Y RADIATIVOS DE BAJA ACTIVIDAD DE LA INDUSTRIA NUCLEAR

Miguel A. Blesa, Mauricio Chocrón, Marta I. Litter, Martín Paoletta y Pablo Repetto

1. INTRODUCCIÓN

En las plantas de generación nucleoelectrónica [1-4], los metales de las estructuras y equipos de los circuitos de transporte de calor se corroen generando óxidos metálicos (principalmente de Fe, Co, Ni y Cr) por acción del fluido de transporte de calor, que normalmente es agua. Los productos de corrosión permanecen, en parte, en las superficies metálicas y, en parte, se liberan al fluido como partículas coloidales o iones disueltos. Estas especies son transportadas por el fluido y redistribuidas sobre todas las superficies, incluyendo las de los elementos combustibles en el núcleo. Durante el tiempo de residencia sobre éstos, los metales se activan por el bombardeo neutrónico, y se generan radionucleidos (entre otros, ^{57}Co , ^{51}Cr , ^{59}Fe y, muy especialmente, ^{60}Co) [5-6]. La redisolución o re liberación de las partículas activadas y su transporte hacia fuera del núcleo da origen a su diseminación e incorporación en las capas de óxidos que cubren las superficies de los componentes del circuito de transporte de calor (por ejemplo, de los generadores de vapor). Estas capas de óxidos radiactivos son responsables de los campos de radiación a los que se ven expuestos los trabajadores. Para dar cumplimiento a las exigentes normas de la Comisión Internacional de Protección Radiológica sobre la exposición de los trabajadores de la industria nuclear, es muchas veces necesario remover los óxidos contaminados de componentes críticos, como los intercambiadores de calor o las bombas de circulación del fluido.

Los problemas radiológicos son específicos de los circuitos principales de transporte de calor. Los productos de corrosión causan también otros problemas operativos que son comunes a dicho circuito principal y a otros, como el circuito secundario y los circuitos auxiliares: aumento de la resistencia hidráulica, aumento de la resistencia térmica, pérdida de reactividad, corrosión localizada en zonas de altas concentraciones de depósitos, etc. [7]. Si bien el diseño de los reactores nucleares tiende a minimizar (prevenir) todos estos problemas, muchas veces se debe recurrir a medidas correctivas, especialmente en el caso de los reactores más antiguos. La remoción química de los depósitos del circuito principal se conoce como *descontaminación química*, mientras que la remoción de productos de corrosión no activados del circuito secundario (u otros) se conoce como *limpieza química*. [8-19]. Dado que el fenómeno químico básico (disolución/remoción de los óxidos) es el mismo, ambos procesos usan frecuentemente solventes similares, aunque pueden existir diferencias operativas de importancia.

Para que un proceso de descontaminación o limpieza sea exitoso, la disolución del óxido debe ser termodinámicamente factible y transcurrir a una velocidad relativamente alta. Los óxidos de Fe, Ni y Cr son prácticamente insolubles en agua neutra, y los solventes frecuentemente contienen ácidos orgánicos complejantes, como oxálico, cítrico, nitrilotriacético (NTA) y etilendiaminotetraacético (EDTA). El juego combinado de acidez y

complejación a temperaturas próximas a los 100°C provee, en algunos casos, las condiciones de agresividad adecuadamente efectiva y controlada.¹

El solvente complejante ácido contiene casi la totalidad de los iones metálicos, incluyendo los radionucleídos removidos, y el proceso aquí descrito apunta al tratamiento de estas soluciones residuales, ya sea contaminadas radiactivamente o no [20].

2. DESARROLLO DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

2.1. Estudios previos de fotodegradación de EDTA

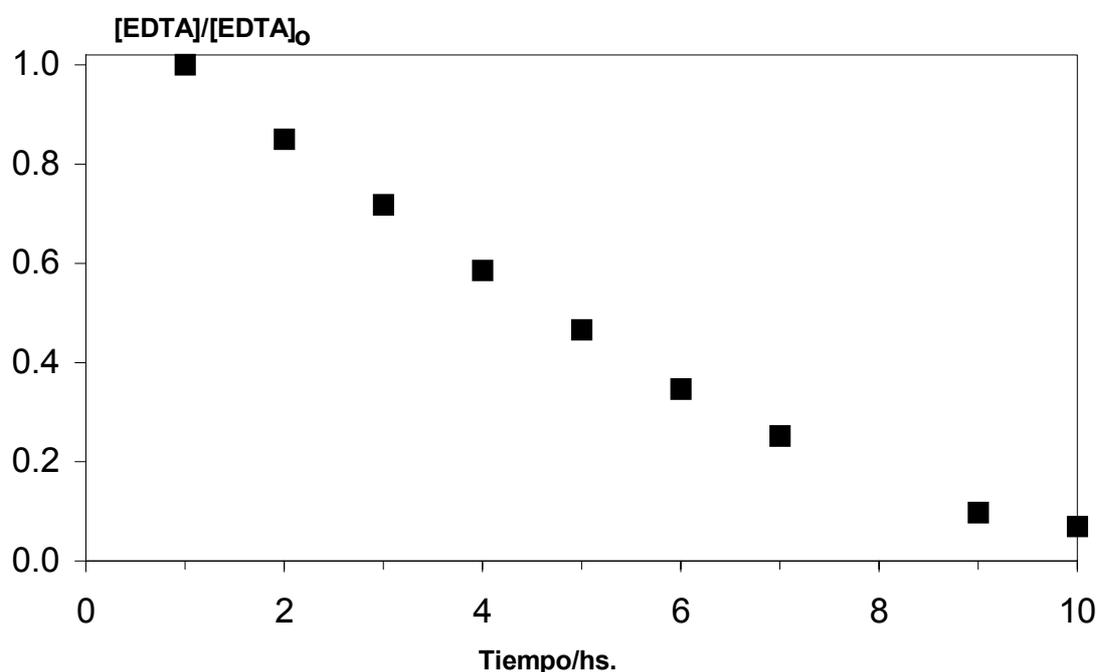


Figura 1. Perfil de degradación de EDTA por fotocatalisis heterogénea. $[TiO_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$ (Degussa P-25), $[EDTA]_0 = 10 \text{ g L}^{-1}$, $pH_0 = 3,7$, $I_0 > 7 \times 10^{18} \text{ fotones seg}^{-1}$ (366 nm), burbujeo de oxígeno a 200 mL min^{-1} , $T = 25^\circ\text{C}$.

El régimen cinético de la degradación fotocatalítica de EDTA con TiO_2 (Degussa P-25) puede describirse adecuadamente con la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, particularmente en el rango de concentraciones entre 0,3 y 5 mM a pH 3. La mineralización total tiene un complejo mecanismo que involucra numerosos intermediarios, entre los cuales se han identificado formaldehído, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido glioxílico, ácido glicólico, ácido oxámico, ácido iminodiacético (IMDA), glicina, etilendiamina (EDA) y amoníaco [21-22].

¹ Los métodos más efectivos para disolver los óxidos de cromo(III) se basan en su oxidación a Cr(VI), y los métodos más efectivos para disolver óxidos de hierro(III) se basan en su reducción a Fe(II). En consecuencia, los métodos más tradicionales emplean dos etapas, una oxidante y una reductora-complejante. La etapa oxidante emplea oxidantes como $KMnO_4$, y la etapa reductora aprovecha el poder reductor de los ácidos orgánicos complejantes como el oxálico. Eventualmente, se agregan iones en bajo estado de oxidación (como Fe(II) o V(II)), para acelerar el proceso. Mientras que la solución oxidante es de fácil tratamiento para su disposición final, la solución ácida complejante presenta dificultades mayores.

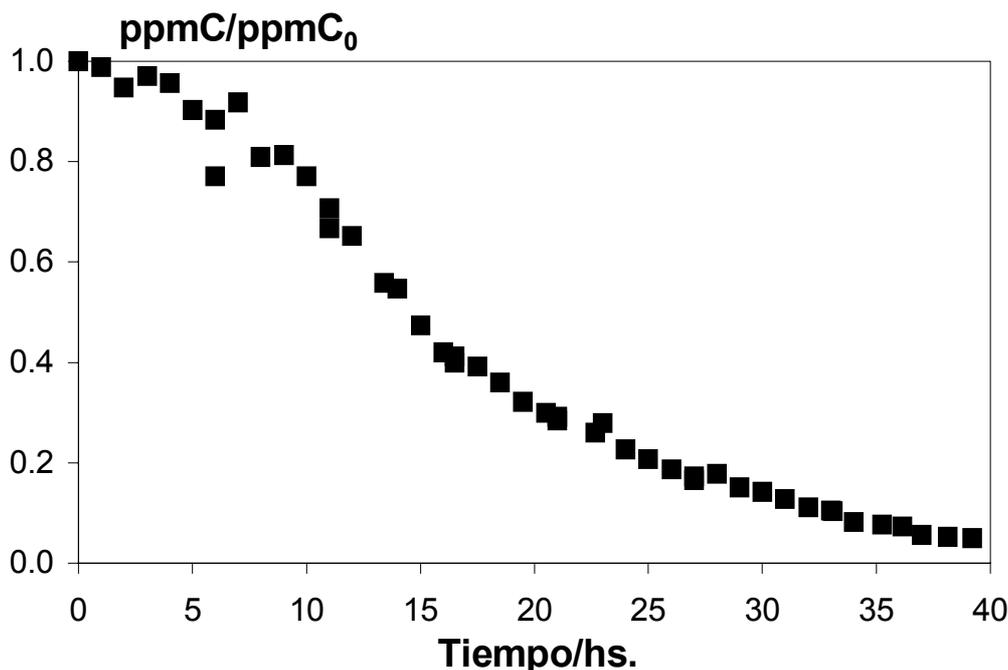


Figura 2. Perfil de disminución del COT en la degradación fotocatalítica de EDTA. Condiciones como en Figura 1.

Las Figuras 1 y 2 muestran el comportamiento típico bajo oxígeno: el EDTA se pudo degradar totalmente a las 10 horas (Figura 1), y el COT disminuyó un 95% al cabo de 39 hs. de irradiación (Figura 2). La velocidad de degradación aumenta notablemente si se mejora el contacto del oxígeno con el EDTA y el catalizador y si se reduce el volumen del fotorreactor para lograr un mayor aprovechamiento de la energía luminosa. La regulación del pH en un valor fijo permite obtener un mayor porcentaje de mineralización, y el agregado de H_2O_2 y de sales férricas aumentan la velocidad de descomposición del EDTA. En función de estos resultados previos, se encaró el diseño del reactor, que debía contemplar la posibilidad de aplicación de diversos procesos fotoquímicos.

3. DESARROLLO DEL PROCESO A ESCALA BANCO

3.1. Objetivos de diseño

- El reactor a escala de banco debe utilizar un tubo fluorescente de luz UV, y debe contemplar la posibilidad de agregar Fe^{+3} y H_2O_2 . El sistema debe garantizar la eficiencia y seguridad adecuadas para el uso de la luz UV y los agentes reactivos anteriores, principalmente el peróxido de hidrógeno. Los resultados deben permitir evaluar las ventajas comparativas de los procedimientos fotocatalítico y foto-Fenton.
- La composición del fluido a tratar (pH, EDTA, ácido cítrico, ácido oxálico) debe ser similar a la de los líquidos residuales de la descontaminación de centrales nucleares.
- El escalado posterior, para el diseño de la planta de tratamiento de volúmenes típicos reales, debe poder lograrse simplemente mediante una batería de reactores en paralelo, con tiempos de tratamiento no mayores que seis meses.

- La planta de tratamiento debe reunir los requisitos de seguridad convencional (manejo de agua oxigenada) y nuclear (manejo de efluentes radiactivos). Debe ser diseñada para ser construida y operada en la zona controlada de una central nuclear.

3.2. Equipo y procedimiento

El circuito a escala de banco se muestra en la Figura 3. Es un reactor de tipo “slurry”, que ofrece ventajas de simplicidad de operación, eficiencia y estabilidad. Por otra parte, para la disposición final del efluente de descontaminación no es necesario separar el catalizador. De requerirse esta separación, debe agregarse una etapa sencilla de decantación.

El fotocatalizador es Degussa P-25, y la fuente de luz es una lámpara fluorescente tubular (26 mm × 450 mm) a vapor de mercurio de baja presión (luz negra, irradiación principal a 366 nm), tipo B1 B/08 – Philips, de 15 W de potencia. El flujo fotónico alcanzado fue de $1,57 \times 10^{18}$ fotones seg^{-1} . Dada la baja potencia de la lámpara, la remoción del calor generado se logra simplemente con el sistema de termostatación del circuito.

El fotorreactor es un cilindro vertical de vidrio de 3,5 cm de diámetro y 41,5 cm de longitud, que aloja en su interior el tubo fluorescente de luz UV. El sello entre ellos se logra mediante tapones de poliuretano ajustados y sellador de siliconas; los extremos de la lámpara quedan libres para hacer el contacto eléctrico. El volumen del espacio anular es de 85 mL; por él circula el agua contaminada que contiene TiO_2 en suspensión. El fotorreactor y el reservorio se cubren con papel de aluminio.

El reservorio posee una tapa de teflón con perforaciones. Por ellas entra y sale el agua a tratar y burbujea aire a un caudal de 2 L min^{-1} , regulado con un caudalímetro. A través de otra perforación de la tapa, se introduce un electrodo sensor de pH. Otra perforación, no mostrada en la Figura 3, permite tomar muestras de líquido y agregar H_2O_2 y HClO_4 . La temperatura del reservorio se mantiene a 25°C por recirculación de agua por la camisa externa. El reservorio se agita mediante un buzo magnético.

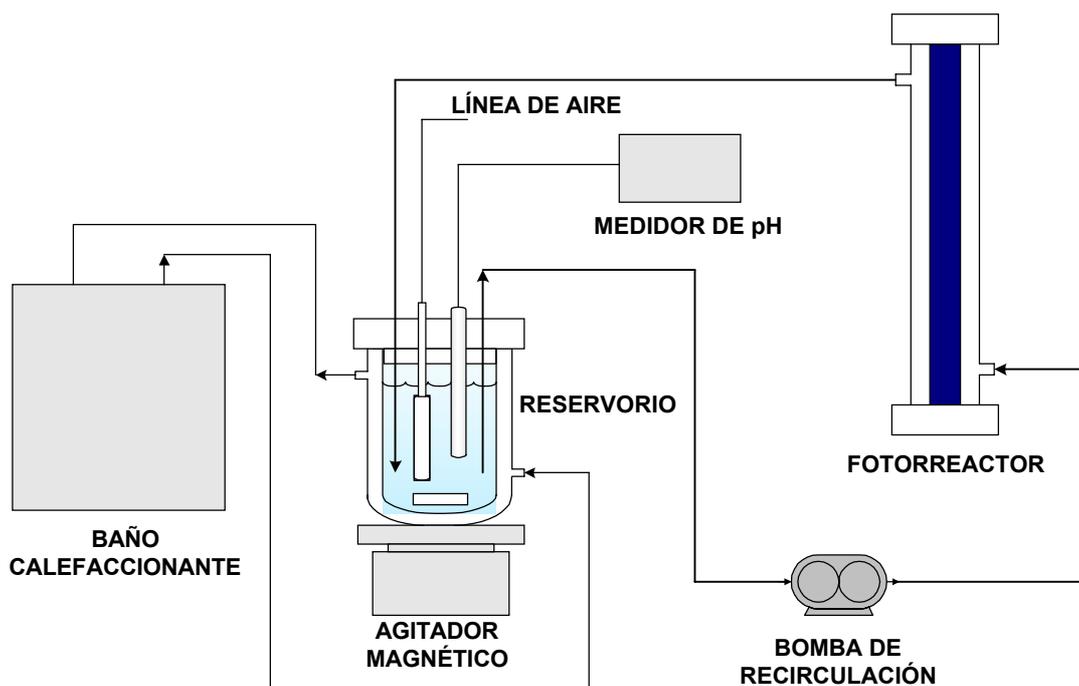


Figura 3. Diagrama del equipo experimental empleado en los ensayos fotocatalíticos.

Una bomba peristáltica *APEMA BS6*, de 50 W de potencia y 220 VCA. impulsa la recirculación de la suspensión, a un caudal igual a $1,5 \text{ L min}^{-1}$. El volumen total es de 320 mL, aproximadamente cuatro veces mayor que el volumen del fotorreactor. Todas las conexiones que cierran el circuito son de PVC, excepto las cañerías de succión y descarga de la bomba, que son de silicona.

Para la operación, se hace recircular el líquido durante unos 30 minutos antes de encender la lámpara. Cuando se enciende el tubo fluorescente, se toma la *muestra a tiempo cero*, que permite conocer la concentración inicial del EDTA o de cada uno de los ácidos a tratar, y el valor de carbono orgánico total (COT). Periódicamente, se extraen muestras de 0,5 mL desde el reservorio, y se las “extingue” con 0,5 mL de una solución de fosfato de sodio (Na_3PO_4), yoduro de potasio (KI) y sulfito de sodio (Na_2SO_3), de concentración 0,1 M en cada una de las sales, cuyo objetivo es consumir toda el agua oxigenada que pueda haber en la muestra, detener la reacción de oxidación que ésta produce, y precipitar el hierro remanente. La muestra se filtra a través de una membrana Millipore de $0,45 \mu\text{m}$ de poro, se diluye adecuadamente, y se envía para análisis químico y medición de COT.

Para mantener el valor del pH fijo en 3,7, se dosifica HClO_4 al 20%. Los niveles de agua oxigenada deben medirse frecuentemente, para reponerla cuando es necesario.

El aire burbujeado en el reservorio contribuye a la agitación del sistema reactivo y mantiene al TiO_2 en suspensión, impidiendo su precipitación dentro del circuito. Se comprobó experimentalmente que el TiO_2 no se deposita en las condiciones de trabajo durante varias horas.

3.3 Resultados

Los experimentos fueron diseñados para evaluar comparativamente la degradación de EDTA mediante fotocátalisis heterogénea y mediante foto-Fenton. En la Tabla I se detallan las condiciones que diferencian a cada uno de los ensayos. El valor de pH de trabajo (3,7) fue seleccionado por encontrarse dentro del rango típico que presentan los solventes empleados en la descontaminación. Estos valores son adecuados para lograr buenas interacciones entre los sustratos orgánicos y la superficie del TiO_2 [23-25].

Ensayo	Relación molar inicial $\text{H}_2\text{O}_2:\text{EDTA}:\text{Fe}^{3+}$	Tiempo de irradiación (hs.)	Técnica empleada
1	10:1:0,1	13	Fotocátalisis heterogénea
2	10:1:0,1	10	Fotocátalisis heterogénea
3	5:1:0,1	8,75	Fotocátalisis heterogénea
4	2.5:1:0,1	8,33	Fotocátalisis heterogénea
5	2.5:1:0,1	8,33	Fotocátalisis heterogénea
6	5:1:0,3 ($0,2 \text{ Fe}^{3+}$ y $0,1 \text{ Fe}^{2+}$)	8	Foto-Fenton

Tabla I. Condiciones experimentales de los ensayos. $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$ (Degussa P-25), $[\text{EDTA}]_0 = 10 \text{ g L}^{-1}$, pH_0 3,7, $I_0 = 1,57 \times 10^{18} \text{ fotones seg}^{-1}$ (366 nm), burbujeo de oxígeno a 200 mL min^{-1} , $T = 25^\circ\text{C}$.

Los ensayos 1 y 2, que se muestran en la Figura 4, muestran que el agregado frecuente de H_2O_2 permite una degradación más eficiente, a costa de duplicar el consumo de H_2O_2 (72 frente a 39 mL).

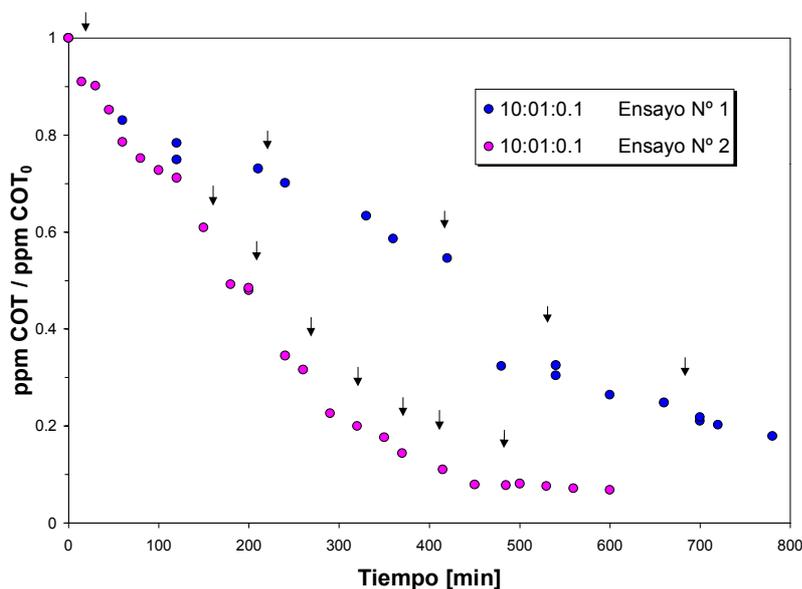


Figura 4. Perfiles de degradación del COT para los ensayos 1 y 2. Las flechas indican agregado de H_2O_2 . Se indica la relación molar $H_2O_2:EDTA:Fe^{+3}$ en cada caso. Condiciones según la Tabla I.

La Figura 5 muestra los perfiles de degradación de EDTA obtenidos en los ensayos 2, 3 y 4, que difieren en la relación de las concentraciones iniciales de sustrato y H_2O_2 . Es posible alcanzar una degradación completa del EDTA en mucho menos tiempo, alrededor de 2 horas, usando una menor relación entre las cantidades de agua oxigenada y EDTA. Es conveniente entonces mantener baja la concentración de agua oxigenada y asegurar una tasa de reposición alta.

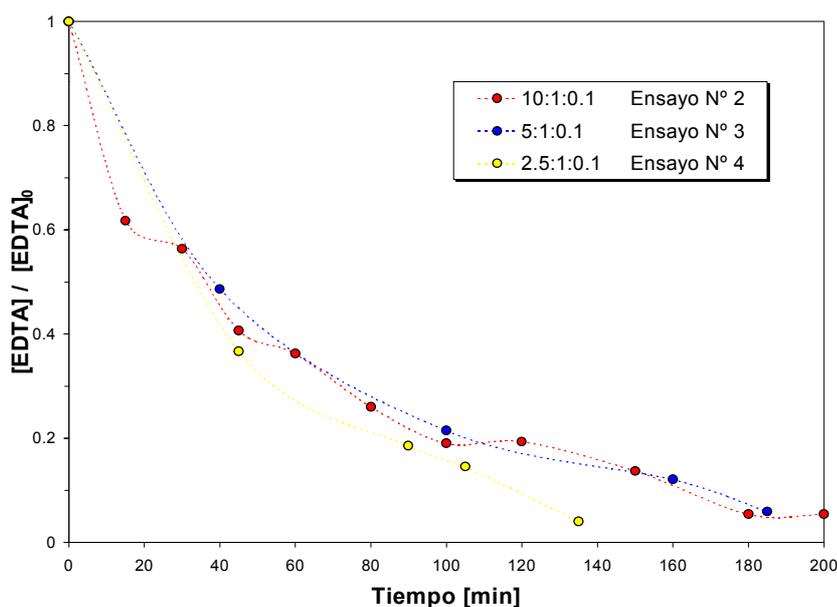


Figura 5. Perfiles de degradación del EDTA para distintas relaciones molares $H_2O_2:EDTA$. Condiciones según la Tabla I.

La Figura 6 muestra la cantidad total de agua oxigenada empleada en cada uno de estos tres ensayos. En ella, puede verse que existe un menor consumo global de agua oxigenada cuanto menor es la relación H_2O_2 :EDTA.

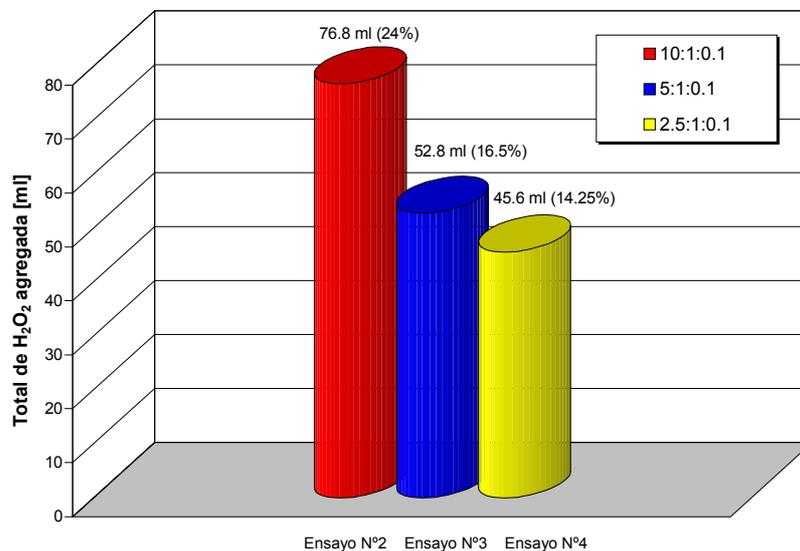


Figura 6. Consumo total de agua oxigenada en los ensayos 2, 3 y 4. Entre paréntesis aparece el porcentaje respecto del volumen de suspensión tratado (320 mL). Condiciones según la Tabla I.

La Figura 7 muestra la disminución del COT en el tiempo para los ensayos realizados variando la proporción de H_2O_2 con respecto a la de EDTA. En todos los casos se alcanza prácticamente el mismo grado de mineralización en el mismo tiempo de tratamiento. En los ensayos con mayor cantidad de EDTA respecto del agua oxigenada, para lograr la mineralización total, se debe continuar el agregado del reactivo, aun después de la desaparición del EDTA, para destruir los productos intermedios resistentes a la mineralización.

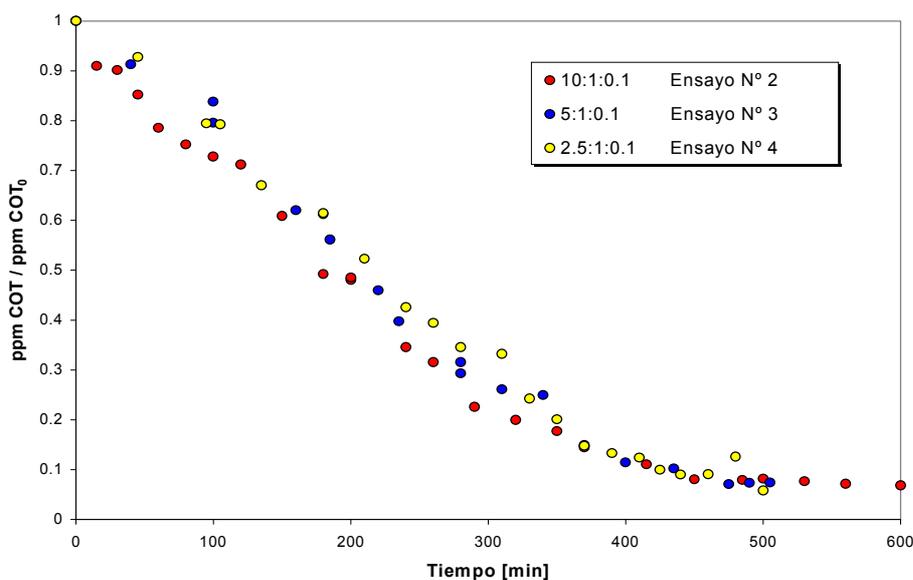


Figura 7. Perfiles de disminución del COT en el tiempo para los ensayos 2, 3 y 4. Se indica la relación molar H_2O_2 :EDTA: Fe^{+3} en cada caso. Condiciones según la Tabla I.

La Figura 8 permite comparar la eficiencia del proceso fotocatalítico (con H_2O_2 y dos concentraciones de Fe^{2+}) y del proceso foto-Fenton (sin fotocatalizador). La técnica foto-Fenton produce resultados similares a la fotocatalisis heterogénea. De los tres tratamientos, el más eficiente para destruir el EDTA es el fotocatalítico, que emplea una concentración más alta de Fe^{3+} . Sin embargo, para lograr la mineralización completa, se requieren tiempos más prolongados, y las tres condiciones son equivalentes (Figura 9).

La Figura 10 muestra que no hay diferencias muy apreciables en el consumo total de agua oxigenada, y se concluye que tanto foto-Fenton como fotocatalisis son alternativas equivalentes.

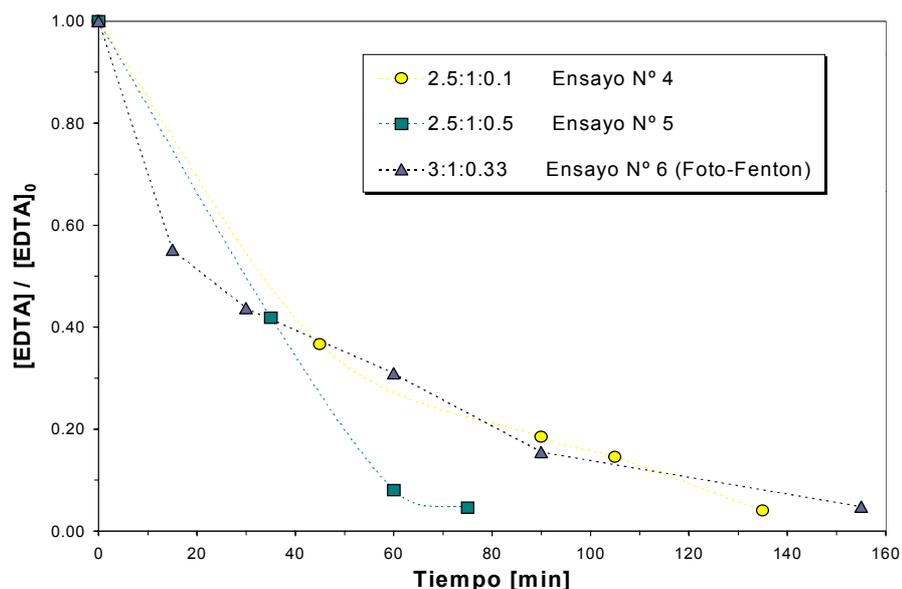


Figura 8. Perfiles de degradación del EDTA obtenidos de los ensayos 4, 5 y 6. El quinto corresponde a una mayor cantidad de Fe^{+3} , mientras que el sexto a una Foto-Fenton. Se indica la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{EDTA}:\text{Fe}^{+3}$ en cada caso. Condiciones según la Tabla I.

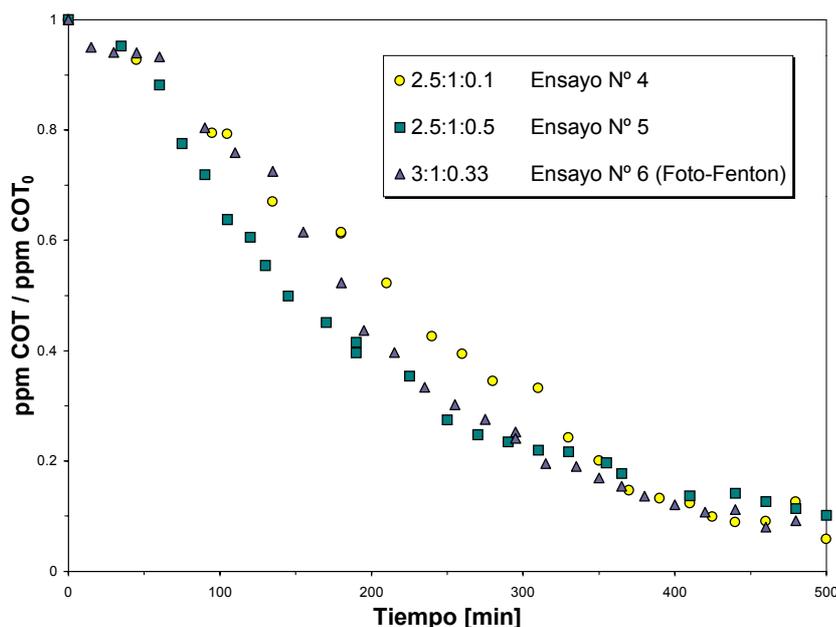


Figura 9. Perfiles de disminución del COT en el tiempo para los ensayos 4, 5 y 6. Se indica la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{EDTA}:\text{Fe}^{+3}$ en cada caso. Condiciones según la Tabla I.

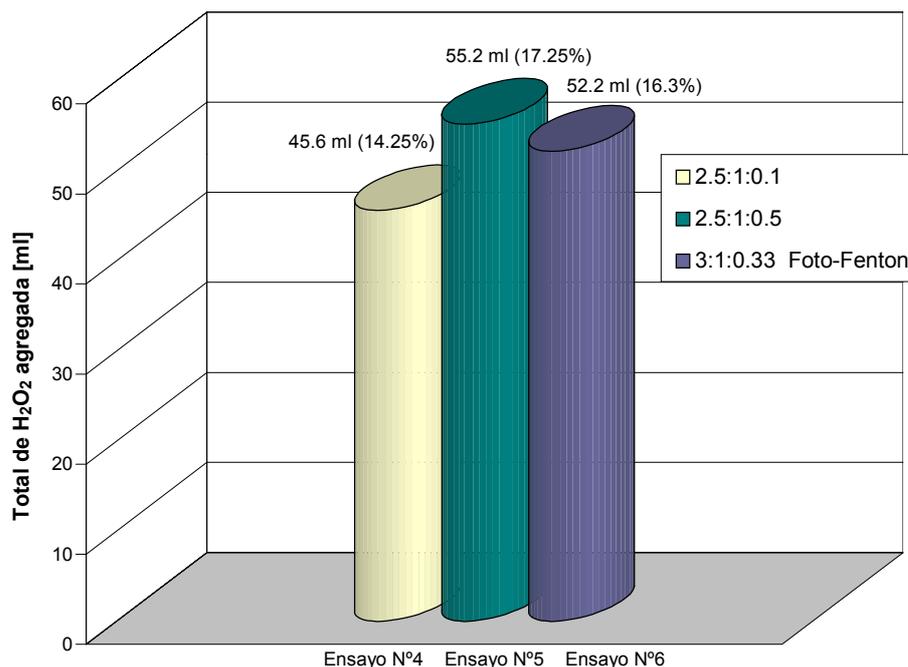


Figura 10. Consumo total de agua oxigenada en los ensayos 4, 5 y 6. Entre paréntesis aparece el porcentaje respecto del volumen de suspensión tratado (320 ml). Condiciones según la Tabla I.

4. CONCLUSIONES

Se ha diseñado un fotorreactor de bajo costo que permite la mineralización casi completa de suspensiones acuosas conteniendo EDTA en presencia de TiO₂ en tiempos razonables, mediante la técnica de fotocatalisis heterogénea y utilizando un sistema de recirculación continua.

El reactor permite también llevar a cabo tratamientos de irradiación en presencia de sales férricas en medio adecuadamente ácido, y/o H₂O₂; ésta debe dosificarse de manera discontinua pero frecuente.

Es posible escoger entre dos procesos alternativos para el tratamiento de líquidos conteniendo contaminantes orgánicos:

- Proceso foto-Fenton homogéneo, usando mezclas Fe⁺²/H₂O₂ con altas concentraciones de agua oxigenada. Con este procedimiento, se logra una alta eficiencia de degradación, pero también se incrementan los costos operativos (insumos) y, se deben manipular soluciones concentradas de agua oxigenada, lo que obliga a evaluar cuidadosamente los aspectos de seguridad industrial en la zona controlada de la central nuclear.
- Fotocatalisis heterogénea, usando Fe⁺³/TiO₂ sin H₂O₂ o con un agregado mínimo de este reactivo. Con este procedimiento, se obtiene una menor eficiencia de degradación contrastada con la reducción de costos debida al bajo o nulo consumo de agua oxigenada. La seguridad industrial es mucho más adecuada.

La elección del proceso más adecuado debe además tener en cuenta, para cada aplicación particular, el volumen y la concentración de los residuos a tratar, el tiempo disponible para su tratamiento, los costos de escalado.

AGRADECIMIENTOS

Desarrollo financiado por la Comisión Nacional de Energía Atómica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. K. Lish, "Nuclear Power Plants System and Equipments", J. Wiley, New York, 1974.
- [2]. *Review of design approaches for advanced Light Water Reactors*, IAEA TECDOC 861 (1996).
- [3]. *Design and development of small reactors*, IAEA TECDOC 881 (1997).
- [4]. "Candu Nuclear Generating station, Technical summary", Public Affairs Office, Atomic Energy of Canada Ltd., 1989.
- [5]. A.J.G. Maroto, M. Chocrón, G. Urrutia y M.A. Blesa, *Activity transport in vessel type heavy water reactors*, IAEA Coordinated Research Programme on 'Modelling of Transport of Radiactive Substances in Primary Circuits of Water Cooled Reactors', 1996-2000.
- [6]. G. Urrutia, A.J.G. Maroto, M. Chocrón y M.A. Blesa, *J. Nuclear Mat.*, **229**, 124-131 (1996).
- [7]. J. Gutzeit, "Cleaning of process equipment and piping", Elsevier, Ámsterdam, 1997.
- [8]. *State of the art technology of decontamination and dismantling of nuclear facilities*, IAEA TRS 395 (1999).
- [9]. *Coolant technology of water cooled reactors*, **4**, Decontamination of water cooled reactors. IAEA TECDOC 667 (1992).
- [10]. *Assesment and management of ageing of major nuclear power plants components important to safety: Steam Generators*, IAEA TECDOC 981 (1997).
- [11]. D.G. Miller, D.A. Guzonas, R. Laporte, T.A. Dereski y R.A. Speranzini, *Controlling radiation fields in CANDU[®] reactors using chemical decontamination technologies*, AECL-11852 (1997).
- [12]. M. Chocrón, A. Iglesias y M. Villegas, *Argentine operational experience and state of the art in decontamination of heavy water reactors*, IAEA-TECDOC: Present Status and Development of Heavy Water Reactors (2000, en prensa).
- [13]. Ph. Berge y J.M. Fiquet, *Nucl. Energy*, **32**, 115-120 (1993).
- [14]. J. Semmler, L. Stolberg, P.V. Balakrishnan y R.A. Speranzini, *Chemical cleaning processes-Present and future*, AECL-11566, COG-96-144-I (1996).
- [15]. A.J.G. Maroto y M.A. Blesa, *Procedimiento para Descontaminación de Superficies Metálicos que ha estado en Contacto con Agua Contaminada Radiactivamente a Alta Temperatura y Presión*. Patente de Invención Argentina N° 227.255 (1982).
- [16]. G.A. Urrutia, A.J.G. Maroto, R. Fernández Prini y M.A. Blesa, *Propuesta para Descontaminar el Intercambiador de Calor del Moderador QK de la Central Nuclear Atucha I*, Informe IN-QR-C26 (1985).
- [17]. M.A. Blesa, R.F. Fernández Prini y A.J.G. Maroto, *Química de Reactores. Curso para Trainees de ENACE*, 2da. Parte, Informe IN-QR-C16 (1981).
- [18]. O. Agatiello, E.C. Baumgartner, M.A. Blesa, J.S. Cesario, H. Corti, A.A. Klekl, J.R. Lucero, A.J.G. Maroto, J. Recalde, A. Rosales, F.M. Roumiguere, G.A. Urrutia, A.M. Olmedo, M. Villegas y R. Curti, *Descontaminación de la Bomba QFD01 de la Central Nuclear en Atucha*, Informe CNEA-DI 4/80 IN-QR-C12 (1980).
- [19]. M.A. Blesa y A.J.G. Maroto, *Mechanisms of Oxide Dissolution by Acid Chelating Agents*, International Conference on Decontamination of Nuclear Facilities (American Nuclear Society and Canadian Nuclear Society), Niagara Falls, Canadá, Septiembre 1982.
- [20]. H. Marinovich, M. Chocrón, G. Urrutia y M.A. Blesa, *Tratamiento de residuos de descontaminación por vía hidrotérmica*, XV Reunión Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bariloche, Argentina, 2 al 6/11/87.
- [21]. P.A. Babay, C.A. Emilio, R.E. Ferreyra, E.A. Gautier, R.T. Gettar y M.I. Litter, *Water Sci. Technol.*, en prensa (2001).
- [22]. P.A. Babay, C.A. Emilio, R.E. Ferreyra, E.A. Gautier, R.T. Gettar y M.I. Litter, *Int. J. Photoenergy*, en prensa (2001).
- [23]. R. Rodríguez, M.A. Blesa y A.E. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 122-130 (1996).
- [24]. A.E. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S.A. Bilmes y M.A. Blesa, *Langmuir*, **14**, 868-874 (1998).
- [25]. P. Mandelbaum, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y S.A. Bilmes, *J. Phys. Chem.*, **103**, 5505-5508 (1999).