

REDUCCIÓN DEL VOLUMEN DE RESIDUOS DE RESINAS USADAS MEDIANTE TRATAMIENTO QUÍMICO



DR. ROBERT LEHR

Jefe del grupo de química de centrales eléctricas
FRAMATOME GMBH

DR. HAUKE GRAGES

Director de cuentas clave D&D y residuos
FRAMATOME GMBH

ALEJANDRO MENDOZA

Director de Desarrollo Comercial
FRAMATOME SLU

SVEN NOTHVOGEL

Responsable de la gestión de residuos
FRAMATOME GMBH

INTRODUCCIÓN

Las resinas de intercambio iónico (IX) se utilizan ampliamente en la industria nuclear para eliminar las impurezas activas (por ejemplo, Co-60, C-14) e inactivas (por ejemplo, sulfatos) de los sistemas de planta (por ejemplo, el sistema de purificación del refrigerante) de todos los tipos de centrales nucleares. En la mayoría de los casos, las resinas de intercambio iónico se usan mediante filtros mixtos. A diferencia de las industrias convencionales, la matriz de resina de intercambio iónico no se regenera cuando se agota la capacidad de intercambio iónico de las resinas. Por lo tanto, las resinas de intercambio iónico deben ser eliminadas. Esas resinas de intercambio iónico gastadas (IEX) deben ser procesadas, acondicionadas y eliminadas como residuos radiactivos. Además, algunos emplazamientos antiguos almacenan resinas de intercambio iónico gastadas que deben retirarse antes de que puedan llevarse a cabo otras actividades de desmantelamiento. En la mayoría de los países del mundo, las resinas de intercambio iónico gastadas se acondicionan mediante su solidificación en una matriz de hormigón estable para cumplir los requisitos de almacenamiento final e intermedio. El tratamiento de residuos de las resinas de intercambio iónico gastadas provoca costes específicos de gran volumen. Los problemas al utilizar la cementación para la solidificación son bien conocidos y existen muchas "soluciones" para tratar estos problemas.

El hinchamiento de los lechos de resina en la matriz de hormigón, la formación de gas debido a la radiólisis y a la oxidación de los compuestos orgánicos, y el intercambio de iones entre la resina de intercambio de iones y la matriz de hormigón son las razones de la inestabilidad de las matrices

que dan lugar a la destrucción de la matriz de hormigón. La destrucción de la matriz de hormigón suele ir precedida de un aumento de la presión y de grietas. La contramedida aplicada es una restricción (alrededor del 5 % en peso) de la cantidad de resina de intercambio iónico que se solidifica en el hormigón.

Framatome ha desarrollado un tratamiento químico para las resinas de intercambio iónico gastadas para descomponer la estructura de base orgánica del IEX, lo que da como resultado CO, inofensivo, y agua. Mediante la descomposición de los lechos de resina y de los, fácilmente descomponibles, compuestos orgánicos, se eliminan las causas del hinchamiento y la formación de gas. Además, la descomposición de las resinas de intercambio iónico sólida permite una mayor tasa de incorporación global de las resinas de intercambio iónico gastada en la matriz de hormigón.

MÉTODO DE TRATAMIENTO QUÍMICO

La reacción básica de descomposición química propuesta para el tratamiento de la resina gastada es una oxidación húmeda de la matriz de resina orgánica por especies reactivas de oxígeno (por ejemplo, radicales hidroxilo). Estos radicales altamente reactivos se forman mediante la reacción de Fenton. El proceso Fenton se utiliza ampliamente en la industria para la oxidación de contaminantes orgánicos y el tratamiento de aguas residuales. El principio principal de esta reacción es la formación de dos especies reactivas de oxígeno diferentes. El reactivo Fenton contiene peróxido de hidrógeno e iones metálicos como catalizador, principalmente Fe(II) o Cu(II).

El reactivo Fenton descompone la matriz de polímero así como cualquier contaminante orgánico presente en el IEX, lo que resulta en la licuefacción del IEX. La reacción química básica del tratamiento de resinas gastadas concebido por Framatome es la descomposición oxidativa de la estructura de poliestireno de las resinas gastadas en CO gaseoso y agua mediante especies reactivas de oxígeno. La oxidación de los grupos funcionales de las resinas de intercambio iónico da lugar a sulfato y nitrato. Teóricamente, solo quedan el agua, el dióxido de carbono, el sulfato, el nitrato, los iones metálicos y las impurezas, que estaban unidos a las resinas. La autodescomposición del peróxido de hidrógeno da lugar a la formación de O₂ y agua.

El tratamiento químico de la resina usada desarrollado por Framatome sobre la base de la reacción de Fenton se desarrolla en un ambiente suave (a presión atmosférica, temperatura << 100°C) y robusto. Los productos químicos usados no son tóxicos y son baratos, y, si es necesario, el contenido orgánico puede incluso reducirse por debajo de 100 ppm mediante la aplicación de la oxidación electroquímica avanzada. La mayor parte del C-14 ligado a las resinas puede eliminarse y capturarse antes del proceso de licuefacción sin grandes costes.

APLICACIÓN

Las primeras pruebas de demostración *in situ* (Figura 1) se realizaron con éxito en la central nuclear de Gösgen (Suiza) en 2020, incluyendo la licuefacción de IEX representativos y la cementación de los IEX licuados. Posteriormente se analizó el comportamiento de lixiviación y la resistencia a la

compresión de acuerdo con los criterios de aceptación de residuos suizos.

1,5 litros de IEX gastado radiactivo, extraído de los tanques de almacenamiento de resina gastada, es licuado en lotes (de 100 - 250 ml) mediante la adición única de catalizadores (sales de hierro y cobre), y la dosificación continua de peróxido de hidrógeno (oxidante) aplicando una rampa de dosificación. La mezcla de reacción se agitó continuamente durante el proceso de licuefacción. La licuefacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio refrigerado de doble pared de 6 litros. El pH se mantuvo en el rango entre 2-3 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio. La temperatura varía entre la temperatura ambiente y los 80°C. El tiempo del proceso, desde el inicio de la dosificación del peróxido de hidrógeno, hasta la completa descomposición de las resinas iónicas gastadas, fue de unas 5-6 horas. Tras la licuefacción, el IEX licuado se transfirió a un evaporador rotatorio de 5 litros para reducir el volumen. Parte del exceso de agua (aproximadamente 3 litros) se eliminó mediante destilación al vacío (Figura 2), que duró 8 horas. Los ajustes aplicados para la destilación al vacío fueron: temperatura del baño 85°C, presión: 120-200 mbar_{abs}). La eliminación del exceso de agua se detuvo en cuanto los concentrados corrieron el riesgo de perder su carácter acuoso. El volumen restante era de 200 ml en el mejor de los casos tras la eliminación del exceso de agua.

Los lotes preparados (tras eliminar parte del agua de proceso) se concentraron de nuevo y se ajustaron a volúmenes definidos (= concentrados de evaporación). Los cuatro lotes se concentraron en diferentes grados. El contenido de sustancia seca del concentrado del evaporador se ajustó al 12 % en peso para el lote 1, al 30 % en peso para el lote 2 y al 24 % en peso para el lote 3.

Para la solidificación se utilizó una formulación de cemento estándar. Después de añadir la mezcla de cementación, que contenía cemento, bentonita e hidrato de cal, a los residuos del proceso de licuefacción del IEX, se mezcló hasta obtener una masa homogénea sin grumos y se dejó hinchar durante algunos minutos. El agua necesaria para la cementación está contenida en el IEX licuado. A continuación, la mezcla de hormigón se transfirió a recipientes preparados para el curado y las pruebas posteriores (comportamiento de lixiviación y resistencia a la presión). Las muestras B, C y D tenían un volumen entre el 95 % y hasta el 120 % del volumen original de la resina de intercambio iónico gastada y, posteriormente, un factor de 3 como mínimo inferior al volumen tras la cementación directa de la resina de intercambio iónico gastada.

De acuerdo con los requisitos de la autoridad reguladora suiza para el vertido final Nagra, debe alcanzarse una resistencia mínima a la compresión de 10 MPa. La resistencia a la compresión depende, entre otras cosas, de la relación agua-hormigón y del contenido de materia seca. La muestra A, con el menor contenido de sustancia seca, mostró la mayor resistencia a la compresión, con más de 40 MPa. La muestra B se destruyó al abrir el contenedor de plástico. La muestra D tenía una resistencia a la compresión de aproximadamente 20 MPa, mientras que la muestra C solo mostraba una resistencia a la compresión de 3 MPa. Ambas muestras tenían un contenido de sustancia seca del 24 % en peso, pero la relación agua-hormigón de la muestra D era mayor (0,6) que la de la muestra C (0,4).

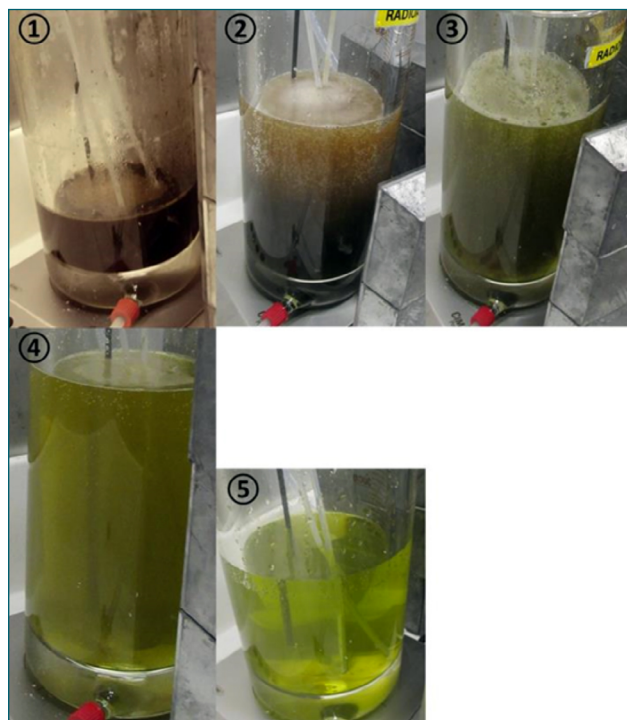


Figura 1. Secuencia de la licuefacción por intercambio iónico: (1) Antes de la licuefacción (resina de intercambio iónico gastada, catalizadores, agua de transferencia). (2)+(3): Durante la licuefacción - formación de CO₂ y O₂. (4) Fin de la licuefacción con pH > 3. (5) Fin de la licuefacción con pH < 3.

De acuerdo con los requisitos de la autoridad reguladora suiza para el vertido final Nagra, debe alcanzarse una tasa de lixiviación inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ m/d. Los índices de lixiviación después de 42 días se extrapolaron a 150 días y dieron como resultado los siguientes índices de lixiviación que respetan los límites exigidos.

Muestra A:	Muestra D:
• Co-60: $1,3 \cdot 10^{-8}$ m/d	• Co-60: $2,2 \cdot 10^{-8}$ m/d
• Cs-137: $1,3 \cdot 10^{-6}$ m/d	• Cs-137: $3,8 \cdot 10^{-6}$ m/d

PLANTA PILOTO A ESCALA INTERMEDIA

Tras estas exitosas pruebas *in situ* a escala de laboratorio, Framatome desarrolló una planta piloto a escala intermedia. El diseño de la planta piloto se centra principalmente en la seguridad inherente al proceso, garantizando una parada segura del mismo incluso en caso de fallo de la energía y la refrigeración, ya que la reacción de Fenton es una fuerte reacción exotérmica. La planta piloto tiene una configuración modular (Figura 2). Los módulos cumplen con unas dimensiones máximas de 2x2x2 metros para poder ser móviles y flexibles en cuanto a la colocación de la planta en las centrales nucleares durante su funcionamiento. La mayoría de las partes de la planta piloto cumplen incluso con el formato de europalet (1200 mm x 800 mm) para poder ser movidas y transportadas por una carretilla elevadora. La modularización permite una fácil adaptación a las necesidades de la central nuclear. El módulo más grande es el que contiene el recipiente de reacción. La disposición es flexible, de modo que también se puede atender a las centrales nucleares con poco espacio disponible.

La fase de diseño se terminó en 2021 y la fabricación de la planta piloto tuvo lugar en 2022. La puesta en marcha de la planta piloto está prevista para el primer trimestre de 2023. En el segundo trimestre de 2023 se llevarán a cabo pruebas no radiactivas en las instalaciones de Framatome en Karlsruhe (Alemania).

PERSPECTIVAS DE APLICACIÓN EN LAS CENTRALES NUCLEARES

La tecnología desarrollada es ideal para integrarse en los flujos de residuos y de instalaciones de tratamiento de re-

síduos existentes. Gracias a su diseño modular, existen opciones tanto para el funcionamiento móvil como para la instalación fija. Tras el proceso de licuefacción, se puede utilizar un evaporador existente para eliminar parcial o totalmente el exceso de agua.

La eliminación parcial del exceso de agua permite la conexión a una instalación de cementación existente. El concentrado acuoso de resina de intercambio iónico asume la función del agua necesaria para la cementación. En función de la concentración, las resinas de intercambio iónico más radiactivas, como las producidas por la descontaminación del sistema, pueden ajustarse fácilmente al inventario de actividad especificado del paquete de residuos final.

La eliminación completa del exceso de agua equivale a tratar la resina de intercambio iónico licuada como residuo acuoso y da lugar a un concentrado de evaporación. En consecuencia, las estrategias e instalaciones de tratamiento de residuos existentes, como el secado (en el tambor), pueden utilizarse para el acondicionamiento final de los residuos.

REDUCCIÓN DE VOLUMEN Y TASAS DE DOSIS

A continuación, se muestran algunos ejemplos de casos con respecto a los residuos producidos durante la cementación directa de los residuos de resina de intercambio iónico y después de la correspondiente licuefacción y cementación, o de su tratamiento como concentrado del evaporador. Se han considerado el volumen de residuos y las tasas de dosis en la superficie del tambor de residuos, o a una distancia de 1 m.

Se distinguieron tres casos de cementación directa de la resina de intercambio iónico gastada en un tambor de 220 litros:

- 100 kg de lechos de resina gastadas con una actividad gamma total de: $9,78 \text{ E}+08 \text{ Bq}$
- 50 kg de polvo de resina usado con una actividad gamma total de: $1,44 \text{ E}+09 \text{ Bq}$.
- 80 kg de polvo de resina usado con una actividad gamma total de: $1,81 \text{ E}+10 \text{ Bq}$

Para la opción de cementación después de la licuefacción, se pueden solidificar aproximadamente 200 kg de resinas de intercambio iónico gastadas en un tambor de 220 litros, lo que supone un factor de reducción de volumen de 2 a 4 en comparación con la cementación directa.

Para la opción de secado en el tambor después de la licuefacción, se supone que se secan aproximadamente 800 kg de resinas de intercambio iónico gastada en un tambor de 135 litros que se coloca en un tambor de 220 litros y el vacío restante se rellena con cemento inactivo, lo que da como resultado un factor de reducción de volumen de 8 a 16.

La Tabla 1 muestra las tasas de dosis calculadas para los diferentes escenarios. La cementación se refiere a la cementación después de un tratamiento químico previo (licuefacción) y suponiendo que 200 kg del respectivo tipo de resina de intercambio iónico (lechos de resina, polvo de resina LLW, polvo de resina ILW) pueden solidificarse en un tambor de 220 litros. El secado en el tambor se refiere al tratamiento de la resina de intercambio iónico licuada en un tambor interno de 135 litros que se inyecta en un tambor de 220 litros.

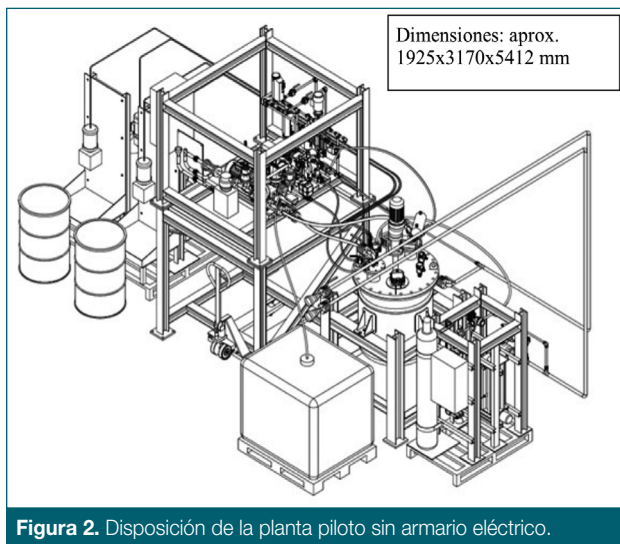


Figura 2. Disposición de la planta piloto sin armario eléctrico.

Escenario	Tasa de dosis [mSv/h]		
	Actividad gamma total [Bq]	Contacto en la superficie del tambor	1m de la superficie del tambor
Cementación directa caso A	9.78E+08	0.76	0.066
Cementación directa caso B	1.44E+09	0.85	0.072
Cementación directa caso C	1.81E+10	11	0.94
Cementación Polvo de resina LLW	1.96E+09	1.3	0.11
Perlas de resina de cementación	5.76E+09	2.9	0.26
Cementación Polvo de resina ILW	4.53E+10	22	2.00
Secado en tambor Polvo de resina LLW	7.82E+09	4.3	0.40
Perlas de resina de secado en tambor	2.30E+10	10	0.98
Secado en tambor Polvo de resina ILW	1.81.E+11	76	7.30

Tabla 1. Tasas de dosis calculadas para diferentes escenarios de acondicionamiento de la resina.

Todos los escenarios cumplen el criterio de aplicación general de una tasa de dosis de contacto máxima de 100 mSv/h en la superficie del tambor. Dado que el criterio de la tasa de dosis de contacto no se agota, también se pueden condicionar tasas de incorporación más altas de residuos de intercambio iónico gastados radiactivos. Tras la licuefacción de los residuos de resinas de intercambio iónico, también es fácil realizar la mezcla de residuos de resinas de intercambio iónico de baja radiactividad y de alta radiactividad.

CONCLUSIÓN

Los resultados de las pruebas de demostración *in situ* en la central nuclear de Gösgen muestran que el proceso de oxidación húmeda de Framatome para las resinas de intercambio iónico gastadas antes de la cementación da lugar a la descomposición completa de la matriz de intercambio iónico. Las muestras de hormigón producidas mostraron una excelente resistencia a la compresión (hasta 40 MPa) y un comportamiento de lixiviación satisfactorio ($< 5 \cdot 10^{-6}$ m/d). El hinchamiento de los lechos de resina de intercambio iónico y la interacción entre el IEX y la matriz de hormigón quedan excluidas tras este tratamiento químico del IEX. Como resultado de la licuefacción del IEX y de la cementación se originó un residuo solidificado estable. Además, se pudo demostrar que se eliminó aproximadamente el 90 % del carbono orgánico total.

La licuefacción de la resina de intercambio iónico completa permite una distribución homogénea de la actividad, simplifica la caracterización de los residuos y permite aprovechar los límites de inventario de actividad y los criterios de aceptación de residuos existentes. Evita el habitual aumento de volumen por cementación directa de las resinas de intercambio iónico gastada. En comparación con la cementación directa, se puede conseguir un factor de reducción de volumen de entre 2 y 16. Este proceso de oxidación hú-

meda también se caracteriza por la ausencia de productos químicos estándar tóxicos y por su fácil manejo, es decir, no se necesita ningún reactivo antiespumante, tiene menos presión, funciona con bajas temperaturas ($< 80^{\circ}\text{C}$) y es intrínsecamente seguro. La planta piloto a escala intermedia que se presenta, diseñada y fabricada de acuerdo con la experiencia adquirida durante las pruebas *in situ* en la central nuclear de Gösgen, muestra lo flexible y sencillo que puede ser la implementación de una planta de licuefacción en una central nuclear. Gracias a su diseño modular, un espacio reducido no supone ningún problema. La planta de licuefacción puede funcionar tanto como instalación fija como solución móvil. Esto significa que el diseño del sistema se elige para minimizar la contaminación del sistema y para permitir el transporte a un sitio de despliegue posterior.

La licuefacción de la resina es un proceso innovador, que evita problemas bien conocidos durante la cementación de las resinas IEX. Reduce el contenido orgánico, que es o será limitado en la mayoría de los vertederos finales, y se consigue una distribución homogénea de la radiactividad. Debido a la mayor tasa de incorporación del IEX en la matriz de cemento, cuando se trata como residuo acuoso, existe un considerable potencial de ahorro de costes y de reducción de volumen. Además, el tratamiento químico de las resinas de intercambio iónico usadas permite la integración y el uso de instalaciones de tratamiento de residuos ya existentes, como la evaporación, la cementación y el secado (en el tambor).

Los casos de estudios calculados para la tasa de dosis prevista en el tambor de residuos muestran que se cumple el criterio de 100 mSv/h en la superficie del tambor. El volumen de residuos resultante tras el acondicionamiento completo puede reducirse significativamente, incluso en el caso de residuos de resina de intercambio iónico de alta radiactividad. ■