

CONTRIBUCIÓN DEL CIEMAT, A LA CARACTERIZACIÓN RADIOLÓGICA DE RESIDUOS DE BAJA Y MEDIA ACTIVIDAD

A. GONZÁLEZ DE LA HUEBRA - J. A. SUÁREZ

La caracterización radiológica de los residuos radiactivos permite identificar y cuantificar su contenido en isótopos radiactivos. Con esta caracterización se verifica si se cumplen los criterios de aceptación aplicables y se facilita la realización de una evaluación realista del impacto radiológico. No todos los isótopos que es necesario controlar son fáciles de medir y no todos los materiales responden de la misma forma a los procesos previos de preparación, lo que obliga a tener que desarrollar procedimientos de control específicos para cada caso. En el presente trabajo se hace una descripción de los desarrollos llevados a cabo por el Ciemat en caracterización radiológica de residuos radiactivos de baja y media actividad.

Los procedimientos desarrollados se encuadran tanto en el campo de las técnicas destructivas como no destructivas, han sido transferidos a Enresa y su calidad ha sido favorablemente contrastada en ejercicios internacionales de intercomparación.

Radiological characterisation of radioactive waste makes possible to identify and to quantify its composition on radioactive nuclides. Acceptance criteria are verified by radiological characterisation and also radiological characterisation is used for a more realistic evaluation of the radiological impact. Some important radioactive nuclides are not easily quantified, so that the development of specific procedures is required. This paper shows the work carried out by Ciemat on radiological characterisation of low and intermediate level waste.

Developed procedures include both destructive and non destructive techniques than have been transferred to Enresa and have been evaluated satisfactorily by round robin tests at international level.

INTRODUCCIÓN

La gestión de los residuos radiactivos de baja y media actividad, con vistas a su almacenamiento definitivo en sistemas superficiales, requiere la implantación de un sistema de garantía de calidad, aplicable a todas las etapas del proceso de gestión, que exige la realización de controles en determinadas etapas del proceso. Este control afecta tanto a su contenido en isótopos ra-

diactivos (caracterización radiológica) como a las propiedades relevantes de las barreras consideradas para el aislamiento y confinamiento de los isótopos existentes en los residuos (caracterización físico-química).

Con la aplicación de procedimientos de caracterización radiológica se persigue:

- Identificar y cuantificar, en términos generales, los isótopos radiactivos presentes en los residuos y, más específicamente, los isótopos críticos que forman parte de los residuos en proporciones significativas tales como el ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{63}Ni , ^3H , ^{14}C y otros. Además, mediante la caracterización se establece el contenido en isótopos de vida larga que, aun estando presente en proporciones minoritarias, tienen una elevada radiotoxicidad, como es el caso la mayor parte de los emisores alfa y algunos productos de fisión.

- Poder disponer del inventario real existente en el almacenamiento. De esta forma se podrá verificar que para cada isótopo o grupo de isótopos se cumplen los límites de actividad aplicables y se podrá realizar una estimación más realista del impacto radiológico asociado al almacenamiento.

En general, la identificación y cuantificación de emisores gamma con energías superiores a 50 keV no presenta

dificultades y se puede realizar mediante espectrometría gamma directa, pero la complicación surge cuando el proceso de caracterización se tiene que basar en la medida de emisiones de radiación gamma débil y equis o, incluso, en emisiones gamma fuertes si están en muy pequeñas proporciones, ya que al poder existir interferencias se hace imprescindible la separación radioquímica de estos isótopos antes de proceder a la medida. Algo semejante ocurre en la determinación de emisores beta puros de baja o alta energía y con los emisores alfa, que no son medibles mediante técnicas directas.

Todo lo antes dicho ha llevado al Ciemat, en el marco de su colaboración con Enresa, al establecimiento de metodologías de caracterización radiológica, que han conducido al desarrollo de procedimientos analíticos específicos que dependen tanto de la naturaleza de los isótopos determinar como del material de que están formados los residuos.

Por otra parte, la aplicación sistemática de controles radiológicos a algunas corrientes de residuos puede conducir al establecimiento de correlaciones de las que se puede deducir su contenido en determinados isótopos difíciles de medir a partir de las actividades encontradas para ciertos isótopos fáciles de medir (isótopos llave). El establecimiento de estas correlaciones a la larga

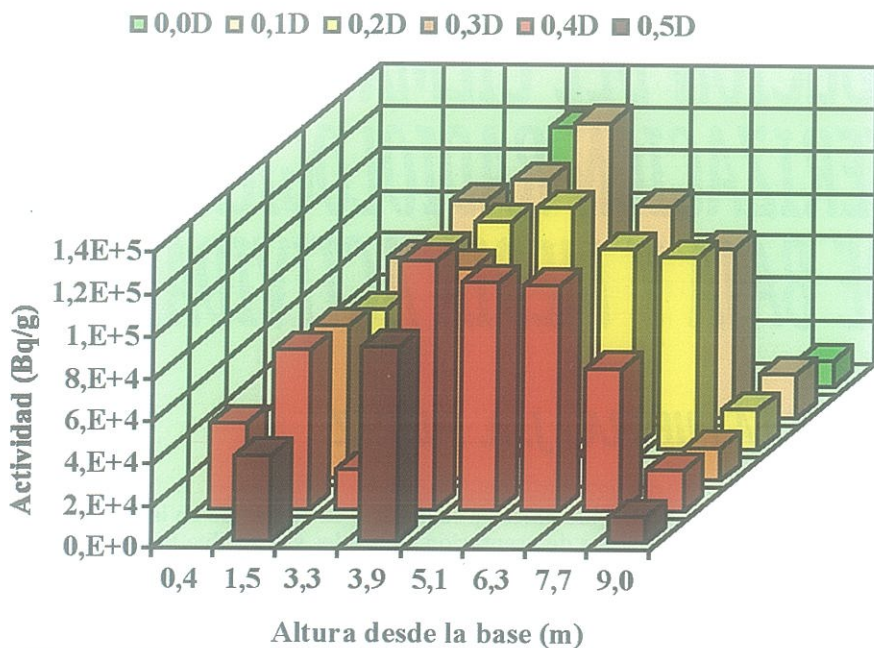


Figura 1. Variación del ^{14}C en el apilamiento de Vandellós I en función de la altura y distancia al eje. (D= diámetro del apilamiento).

puede llegar a simplificar y abaratar el proceso de caracterización, al establecerse, por ejemplo, el contenido en ^{90}Sr , ^{63}Ni y otros emisores en función de las actividades del ^{137}Cs y del ^{60}Co con una fiabilidad aceptable. En esta línea, el Ciemat, a partir de los resultados obtenidos en la caracterización de resinas y concentrados de centrales nucleares españolas, ha deducido la existencia de buenas correlaciones entre la actividad alfa total y las actividades de determinados emisores alfa.

Asimismo, cuando la distribución del contenido radiactivo no es uniforme, la aplicación sistemática de controles radiológicos puede conducir a facilitar el establecimiento del inventario de una gran masa contaminada, si existe una determinada dependencia entre las coordenadas del material y su contenido en algún isótopo. La figura 1, que muestra la distribución del ^{14}C en muestras del grafito del apilamiento del núcleo del reactor Vandellós I, es un claro ejemplo de esto.

Una forma de caracterización que se aplica a las distintas fases de la gestión implica la utilización de muestras representativas, procesos de solubilización adecuados, separaciones químicas (precipitación, extracción, intercambio iónico, etc.) y medida radiactiva. Tanto el estado físico como la composición química de las muestras pueden cambiar a lo largo de todo el proceso, constituyendo los denominados procesos destructivos de caracterización. Una alternativa a esta forma de

caracterización la constituyen los métodos no destructivos, en los que, a lo largo de todo el proceso, se mantiene inalterable la masa, forma, estado físico y composición química del material a caracterizar.

El Ciemat viene aplicando los procedimientos desarrollados en su apoyo a Enresa en la gestión de residuos radiactivos. Estos procedimientos han sido, asimismo, transferidos a Enresa, cumpliendo uno de los objetivos de todo centro tecnológico: la aplicación de sus desarrollos a las actividades industriales.

El Ciemat, como laboratorio que participa en las actividades de control de los residuos radiactivos de baja y media actividad, es miembro de la "European Network of Testing Facilities for the Quality Checking of Radioactive Waste Packages (EN-TRAP)". La calidad de sus procedimientos ha sido satisfactoriamente contrastada en ejercicios internacionales de comparación que formaban parte de las actividades de proyectos desarrollados en Programas Marco de I+D de la Unión Europea:

- "Interlaboratory Radiochemical Analysis Comparison on a Primary waste flux", en el que once laboratorios europeos analizaron, en muestras de resinas y concentrados de evaporador de una central nuclear española, hasta quince isótopos radiactivos difíciles de medir (emisores beta puros y emisores alfa).

- "Round Robin Test for Non-destructive Assay of 220 Litre Waste Packages", en el que diez laboratorios europeos caracterizaron hasta catorce bultos reales con configuraciones geométricas habituales en los países de procedencia.

PROCEDIMIENTOS DESTRUCTIVOS

Los residuos de baja y media actividad a caracterizar se presentan, fundamentalmente, en forma de resinas de intercambio iónico y concentrados de evaporador con más o menos materiales sólidos en suspensión. Menos frecuentemente se presentan bajo otras formas: metales, grafito, depósitos de productos de corrosión, residuos inmovilizados con cementos, materiales de construcción, etc. Su caracterización para determinar su contenido en emisores alfa, beta, gamma y equis, obliga a disponer de métodos específicos de solubilización por técnicas químicas clásicas o técnicas automáticas modernas, tales como hornos de combustión para el análisis de ^3H y ^{14}C . En algunos casos, a la complejidad del proceso químico utilizado se suma la volatilidad de ciertos radionucleidos, tal como es el caso del ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{99}Tc y ^{129}I , que requieren precauciones especiales para evitar su pérdida.

Un ejemplo de método clásico de solubilización es el aplicado para resinas y concentrados de evaporador consistente en el tratamiento en medio sulfúrico con agua oxigenada. Este proceso se representa esquemáticamente en la figura 2 y se realiza en dos fases. La disolución resultante de la primera se utiliza para el análisis de ^{129}I y ^{99}Tc y adicionalmente se realiza un tratamiento ácido para solubilizar los posibles productos de corrosión, que suelen acompañar a las resinas, especialmente las de tipo polvo. En la disolución obtenida al final de este proceso se analizan los restantes radionucleidos hasta completar la totalidad prevista en la caracterización de estos materiales.

Residuos de materiales químicamente más resistentes requieren el uso de agentes químicos más enérgicos. Así, por ejemplo, para la solubilización del grafito se realiza un ataque en caliente con una mezcla de ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido perclórico.

Como ya se ha indicado, la determinación de radionucleidos emisores gamma con energías superiores a 50 keV no presenta dificultades, ya que su medida se puede realizar mediante espectrometría gamma directa, tanto si

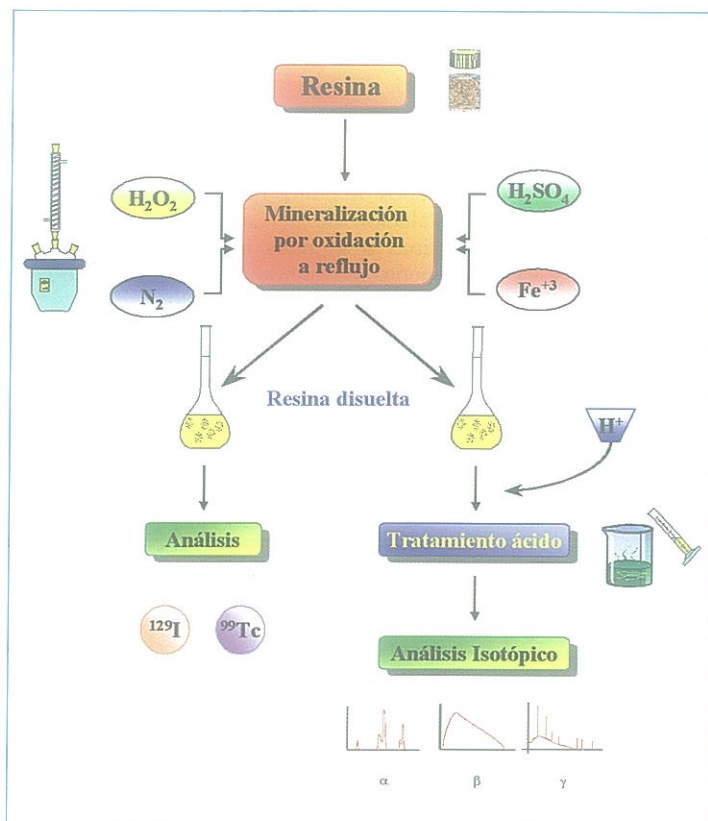


Figura 2. Proceso de solubilización de resinas y concentrados.

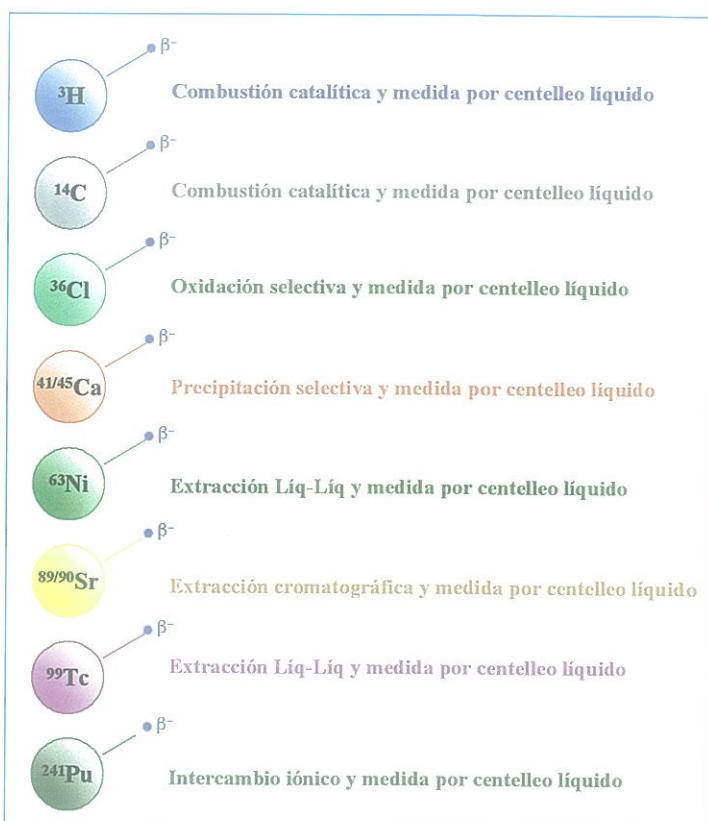


Figura 3. Separación y medida para emisores beta puros.

están aislados como formando mezclas. Ejemplos típicos de los isótopos determinados de esta forma son: ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{94}Nb , ^{95}Zr , ^{106}Ru , ^{108}mAg , ^{110}mAg , ^{125}Sb , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{152}Eu , ^{154}Eu y ^{155}Eu .

Hay un gran número de radionucleidos con elevado periodo de semidesintegración cuyas emisiones alfa, beta, gamma débil y equis requieren, antes de su medida, separaciones radioquímicas muy selectivas para cada uno de ellos. La calidad radiológica de dichas separaciones debe ser elevada, de modo que permita la obtención de factores de separación superiores a 2.000 (>99,9%).

Los radionucleidos con emisión alfa presentan la dificultad de su baja concentración radiactiva, por lo cual su cuantificación, aparte de la complejidad de los procedimientos de separación utilizados, exige tiempos de medida muy grandes, que para su total conclusión (procesos de separación y medida) pueden superar tiempos totales de quince días, que incluyen los siguientes tipos de operaciones:

- Coprecipitación selectiva.
- Extracción líquido-líquido.
- Intercambio iónico.
- Electrodeposición.
- Medida por espectrometría alfa.

Los radionucleidos en cuyo proceso de desintegración radiactiva emiten únicamente partículas beta de baja o alta energía se pueden detectar mediante la técnica de centelleo en fase líquida, que permite realizar espectrometría beta, pero la forma continua del espectro beta impide la identificación en mezclas conjuntas, por lo cual dicha espectrometría se reserva hasta la etapa final con el fin de realizar un control de calidad de la separación realizada. En la figura 3 se resume la metodología seguida en la separación y medida de este tipo de radionucleidos.

En el caso de emisores gamma débil y equis no es posible la espectrometría directa ya que en la zona de bajas energías puede haber coincidencias debido a los rayos X de muchos emisores gamma fuerte. Además de esta interferencia, su concentración radiactiva suele ser pequeña, lo cual obliga a tomar alícuotas mayores, cuya radiactividad total puede ocasionar problemas en el sistema de detección debido a la elevada tasa de conteo. Por tal motivo, es imprescindible recurrir a separaciones radioquímicas antes de proceder a su medida. Procedimientos de caracterización usados en el Ciemat son los siguientes:

- Precipitación selectiva y medida por centelleo líquido o espectrometría gamma para el ^{55}Fe .

- Extracción líquido-líquido y medida por espectrometría gamma para el ^{63}Ni y el ^{93}mNb .

- Precipitación selectiva y medida por espectrometría gamma para el ^{129}I .

El Ciemat sigue investigando en técnicas de caracterización radiológica por procedimientos destructivos con dos objetivos claramente identificados: reducir los tiempos totales de análisis al emplear técnicas alternativas de separación o medida, e incrementar el catálogo de radionucleidos que se pueden cuantificar con isótopos tales como ^{79}Se , ^{93}Zr , ^{107}Pd , ^{135}Cs y ^{151}Sm .

PROCEDIMIENTOS NO DESTRUCTIVOS

La instrumentación basada en la espectrometría gamma puede ser aplicada en la caracterización no destructiva, debido a que los fotones gamma pueden ser detectados a distancia de los materiales que incorporan emisores gamma de suficiente energía, incluso existiendo materiales de blindaje entre los materiales emisores y la instrumentación, como es el caso de los de los residuos acondicionados para transporte y/o almacenamiento.

La utilización de detectores de semiconductor permiten disponer de

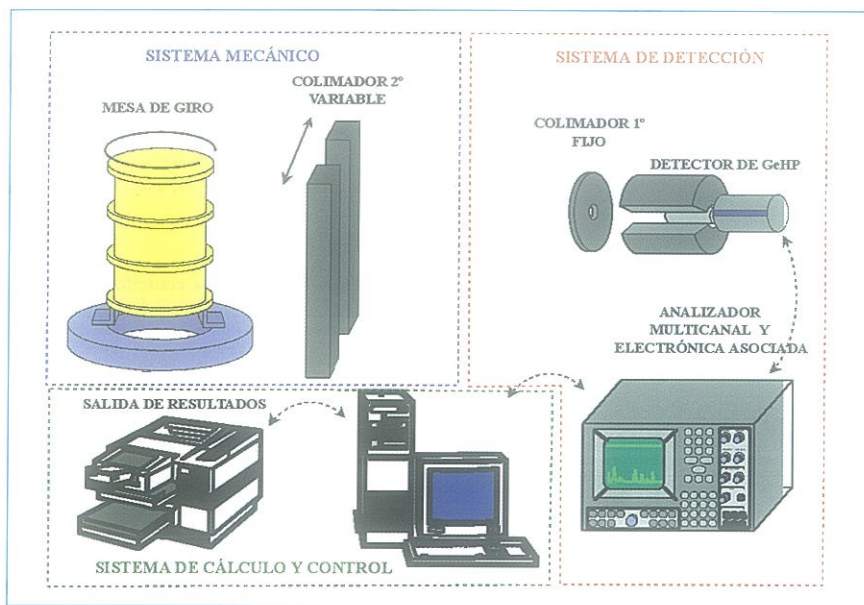


Figura 4. Componentes del equipo para medición rápida.

procedimientos adecuados para conocer cualitativa y cuantitativamente la composición de los radionucleidos emisores gamma presentes en los residuos radiactivos, tanto acondicionados como sin acondicionar, si se dispone del "software" adecuado a la configuración de la forma en que se encuentra el residuo.

También se pueden aplicar métodos no destructivos basados, por ejemplo, en las correlaciones existentes entre la actividad y las dosis cuando se conoce la naturaleza de los emisores existentes.

A continuación se describen los desarrollos realizados por el Ciemat, en métodos no destructivos de caracterización radiológica, para el apoyo a la gestión de diversos materiales radiactivos residuales: residuos acondicionados en bultos de configuración diversa, residuos tecnológicos sin acondicionar y pararrayos radiactivos.

La caracterización de residuos acondicionados es una técnica muy usada para determinar el contenido de radionucleidos emisores gamma en residuos de baja y media actividad. Cada país ha procurado desarrollar equipos más o menos sofisticados de acuerdo con sus necesidades y casi todos ellos se basan en la exploración longitudinal del bulto mientras gira.

El Ciemat ha realizado dos desarrollos aplicables según el tipo de información requerida:

- Equipo para verificación de calidad, que suministra la actividad global y su distribución por cada radionucleido, así como el grado de homogeneidad del bulto y la localización de zonas puntuales de máxima radiactividad.

- Equipo para medición rápida, que suministra únicamente la actividad global por radionucleido.

El equipo para verificación de la calidad consta de tres partes fundamentales:

- El sistema mecánico, consistente en una plataforma con elevación y giro, un soporte móvil para el detector que permite regular la distancia del detector al bulto y colimador variable para el detector.
- El sistema de detección, consistente en un detector de germanio ultrapuro de alta resolución y su electrónica asociada.
- El sistema de cálculo y control, consistente en un ordenador personal con el programa que coordina el sistema mecánico, comanda y acumula los datos del sistema de detección, analiza los espectros y proporciona el informe final.

El proceso de análisis consiste en llevar a cabo la exploración gamma, con segmentación de 8 zonas iguales en altura, realizando el conteo durante el giro continuo del bulto a 7 r.p.m. y con el detector provisto del correspondiente colimador para captar el ángulo sólido adecuado. En esta medida se producen dos espectros por cada segmento explorado, uno correspondiente a la altura de pulsos (PHA), que proporciona el clásico espectro gamma y que sirve para identificar y cuantificar los radionucleidos emisores gamma presentes, y otro que acumula todos los impulsos en un único canal de medida (MCS), denominado gamma total, que sirve

para detectar zonas de máxima radiactividad.

A partir de los estudios experimentales realizados por el Ciemat se ha desarrollado el "software" específico para los tipos de bultos que se reciben en la instalación de El Cabril: homogéneos (resinas o líquidos inmovilizados con cemento sin blindaje adicional), heterogéneos o tecnológicos, filtros de cartucho (bultos con revestimiento interno de hormigón) y fuentes incorporadas en hormigón. En la actualidad, a partir de las especificaciones definidas por el Ciemat se han fabricado y están en operación tres equipos en España: El prototipo fabricado inicialmente para el Ciemat en el que de forma sistemática se realizan estudios de mejora complementarios, un equipo instalado en la Planta de Acondicionamiento de Residuos Sólidos Radiactivos del Ciemat en el que se caracterizan los bultos antes de su transferencia a Enresa, y el utilizado por Enresa en sus instalaciones de El Cabril para control de los bultos que recibe de los distintos instalaciones generadoras.

El equipo para medición rápida, tiene también tres partes fundamentales (Figura 4):

- El sistema mecánico, consistente en una mesa de giro, un colimador de pantalla con apertura variable y el blindaje con colimación fija para el detector.
- El sistema de detección, consistente en un detector de germanio ultrapuro de baja eficiencia y su electrónica asociada.
- El sistema de cálculo y control consistente en un ordenador personal con el programa que coordina el sistema mecánico, comanda y acumula los datos del sistema de detección, analiza los espectros y proporciona el informe final.

El proceso de análisis consiste en realizar las medidas radiactivas, con giro a 7 r.p.m. y disminuir la tasa de conteo hasta un valor en que el detector opere sin problemas de saturación, mediante la apertura del colimador de pantalla. La exploración del bulto es global, por lo cual el colimador del detector tiene el ángulo sólido adecuado para captar la totalidad del bulto en altura y anchura. Un único espectro, tipo PHA, permite la identificación y cuantificación de los radionucleidos emisores gamma presentes.

A partir de los estudios experimentales realizados por el Ciemat se ha desarrollado el "software" específico para bultos de tipo homogéneo y heterogéneo. En la actualidad, a partir de las

especificaciones definidas por el Ciemat se han fabricado y están en operación equipos en la central nuclear de Santa María de Garoña y en la central nuclear de Ascó, y está en proceso de fabricación otro equipo para las instalaciones de Enresa.

A petición de Enresa, el Ciemat ha desarrollado un equipo que permite la caracterización radiológica de residuos radiactivos sólidos procedentes de pequeños productores, fundamentalmente instalaciones hospitalarias y centros de investigación: Estos residuos tienen una actividad generalmente baja y, en ocasiones, muy baja por lo que podrían ser evacuados como residuos convencionales. Su recogida, por parte de Enresa, se realiza en bolsas de polietileno que ésta proporciona a los productores para asegurar un contenido máximo de 25 l.

La caracterización radiológica de estos residuos puede considerarse, por lo tanto, una operación que contribuye a mejorar su gestión, siendo las metodologías no destructivas las aplicables en estos casos, ya que un muestreo y posterior preparación de la muestra con técnicas destructivas de análisis es inviable debido a la naturaleza extremadamente heterogénea del material contenido en dichas bolsas.

El equipo desarrollado está formado por una celda blindada de hierro, que tiene incorporados 3 detectores de INa (TI) en una de sus caras laterales y un detector de Si implantado en la cara opuesta.

Las bolsas se sitúan sobre una plataforma giratoria provista de balanza y el proceso de análisis consiste en llevar a cabo las medidas radiactivas (espectrometría gamma e índice de radiactividad beta total de $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$), con giro continuo de la bolsa a 14 r.p.m.

El sistema de cálculo y control consiste en un ordenador personal con el programa que comanda y acumula los datos, analiza los espectros y proporciona el informe final, usando un "software" basado en los estudios experimentales realizados por el Ciemat con materiales representativos de los residuos reales.

También, a petición de Enresa, el Ciemat ha desarrollado procesos de caracterización radiológica, por métodos no destructivos, para apoyo a la gestión de los pararrayos radiactivos que se basa, principalmente, en el reciclado del ^{241}Am , material que constituye la base de fabricación del mayor porcentaje de los pararrayos radiactivos. El reciclado se realiza separando el mencionado material ("Foil") del resto del cabezal. Posteriormente se

envía dicho "Foil" al Reino Unido para su incorporación a otros procesos.

La caracterización radiológica se efectúa a lo largo de todo el proceso que siguen los pararrayos dentro del territorio nacional y puede ser dividido en tres fases: durante la retirada del pararrayos de su lugar de instalación, en el desmantelamiento y en los residuos secundarios generados tanto en las operaciones de retirada de los pararrayos como en la separación del "Foil".

La caracterización en el lugar de instalación se fundamenta en considerar como único componente radiactivo presente en el pararrayos al ^{241}Am y se aplica entonces una correlación entre la tasa de dosis, medida en una geometría constante y la actividad del ^{241}Am .

En la segunda fase se identifica y cuantifica el ^{241}Am presente en cada "Foil" individual mediante espectrometría gamma con detector de centelleo INa (TI), con la geometría de contaje adecuada para el orden de magnitud de las actividades de los "Foil".

La caracterización radiológica de los bultos conteniendo los residuos secundarios, plantea diversos problemas relacionados con las características del propio residuo acondicionado (disparidad en la densidad aparente, distribución aleatoria del material contaminado y baja energía de la emisión fotónica del ^{241}Am).

Su caracterización se realiza con un equipo instalado en la Planta de Acondicionamiento de Residuos Sólidos Radiactivos del Ciemat, que ha sido mencionado anteriormente.

BIBLIOGRAFÍA

González de la Huebra A., "Residuos de baja y media actividad", en *Tecnologías energéticas e impacto ambiental*, pp. 63-76, Mc Graw Hill/Interamericana de España S.A.U., Madrid (2001).

Suárez J.A. et al. (1995), "Caracterización radiológica de residuos de baja y media actividad. Técnicas y métodos", en *Actas Segundas jornadas de I+D en la gestión de residuos radiactivos*, 14-16 junio, Madrid, España, Vol. 1, pp. 143-152, Enresa, Madrid.

González de la Huebra A. et al., JESARA-IRB: "Una herramienta de apoyo para la toma de decisión sobre gestión de residuos sólidos de muy baja actividad", en *Libro de Ponencias de la 25 Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española*, Granada, España, 17-19 de noviembre de 1999. Editado en CD.

Rodríguez M. et al. (2001), "Transuranic elements determination in Spanish NPP-wastes on the basis of gross alpha activity", *Radiochemical Acta* 90, pp. 7-11 (2002).

Van Velzen L.P.M. et al. (2000), "Round robin test for the non-destructive assay of 220 litre radioactive waste packages", en

Proceedings of the Workshop "Past, Present and Future of QA/QC on Radioactive Waste, European Network of Testing Facilities for the Quality Checking of Radioactive Waste Packages, Petten (The Netherlands) 19-20 June 2000.

Espartero A.G. et al. (2002), "Characterisation of Radioactive graphite from NPP dismantling", en *Proceedings of the 4th International Seminar on Radioactive Waste Products*, RADWAP 2002, Würzburg (Germany), 22 -26 September 2002 (en prensa).



Ángel GONZÁLEZ DE LA HUEBRA es licenciado en Ciencias Químicas. Inició su actividad profesional en residuos radiactivos en la JEN, actual Ciemat, en el año 1973. Ha sido representante español en diversos foros internacionales. Actualmente es responsable del Proyecto de Reelaboración Hidrometalúrgica y Residuos Radiactivos y del Servicio de Gestión de Residuos Radiactivos en el Ciemat. Es miembro del Steering Committee del European Network of Testing Facilities for the Quality Checking of Radioactive Waste Packages (EN-TRAP) y "convenor" de su WGB sobre técnicas destructivas.



José A. SUÁREZ GONZÁLEZ DEL REY es doctor en Ciencias Químicas. Inició su actividad profesional en la JEN, actual Ciemat, en el año 1962. Posee una amplia experiencia en el campo de la radioquímica y de la metrología nuclear, habiendo trabajado sobre esta temática en la reelaboración de combustibles irradiados, tratamiento de residuos radiactivos y planes de vigilancia medioambiental. En los últimos 15 años se ha especializado en la caracterización radiológica de los residuos y materiales radiactivos mediante técnicas destructivas y no destructivas.