

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas. inéditas



TESIS DOCTORAL

**Concentración de residuos de alta radiactividad procedentes
de combustibles nucleares MTR y recuperación de cesio-137
y estroncio-90**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Manuel Rodríguez Rodríguez

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322349010

T1
66.0
ROD

CONCENTRACION DE RESIDUOS DE ALTA RADIATIVIDAD
PROCEDENTES DE COMBUSTIBLES NUCLEARES MTR Y
RECUPERACION DE CESIO-137 Y ESTRONCIO-90

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Registro34007.....

Tesis que para optar al grado de Doctor en
Química Industrial presenta el Licenciado
D. José Manuel Rodríguez Rodríguez

Madrid, Octubre de 1970

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo se ha realizado en la Sección de Combustibles Irrradiados de la Junta de Energía Nuclear.

El autor quiere expresar su sincero agradecimiento al Dr. D. José Ortega Abellán, director de esta tesis, cuya constante y eficaz ayuda y orientación científica han hecho posible la realización de este trabajo.

Agradece especialmente al Prof. Dr. D. Luis Gutierrez Jodra la colaboración prestada al obtener un lugar adecuado para la realización de la tesis haciendo posible el emprendimiento de ésta y el actuar como ponente de ella permitiendo así alcanzar el fin deseado.

Asimismo, agradece al Prof. Dr. D. José Luis Otero de la Gándara su ayuda y preocupación en todo momento por la marcha del trabajo.

El autor agradece también la colaboración prestada al personal de la Sección de Combustibles Irrradiados y en especial al Jefe de ésta, Prof. Dr. D. Baldomero López Pérez, así como a todas aquellas personas que de alguna manera colaboraron con él.

	Página
Capítulo I. INTRODUCCION	5
Capítulo II. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO	11
2.1. Tratamiento de los combustibles irradiados	12
2.2. Residuos radiactivos	13
2.2.1. Almacenamiento de los RAA	15
2.3. Productos de fisión (P.F.)	17
2.3.1. Aplicaciones de los Productos de fisión	23
2.4. Separación del aluminio de los RAA	25
2.5. Métodos de separación de los P.F.	27
2.5.1. Separación por precipitación	29
2.5.2. Separación por espumas	31
2.5.3. Separación por intercambio iónico	32
2.5.4. Separación por extracción líquido-líquido	34
2.6. Destrucción del ácido nítrico	39
Capítulo III. MATERIAL Y EQUIPO	40
3.1. Material y equipo para la separación del aluminio	41
3.1.1. Evaporador	44
3.1.2. Cambiador de calor	46
3.1.3. Fusor-cristalizador	46
3.1.4. Tanques de recepción	48
3.1.5. Aparatos para calentar y enfriar la mezcla frigorífica	49
3.1.6. Aparatos de medida y control	49
3.1.7. Sistema de fusión-cristalización en continuo.	52
3.1.8. Productos químicos utilizados	54
3.2. Material y equipo para la destrucción del ácido nítrico	57
3.3. Material y equipo para la separación del cesio.	58
3.3.1. Ensayos en discontinuo	58
3.3.2. Ensayos en continuo	58
3.3.3. Productos químicos utilizados	58
3.4. Material y equipo para separar el estroncio	60
3.5. Aparatos analíticos	60
3.5.1. Contador de radiactividad beta	62
3.5.2. Analizador monocanal gamma	62
3.5.3. Analizador multicanal gamma	62
Capítulo IV. EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS	64
4.1. Ensayos previos	65
4.2. Separación y descontaminación del NAN	66
4.2.1. Solubilidad del NAN en medio ácido nítrico.	66
4.2.2. Solubilidad del nitrato de estroncio en medio ácido nítrico-NAN	68
4.2.3. Influencia de la cantidad y normalidad del ácido nítrico en la cristalización del NAN.	68
4.2.4. Estudio sobre la descontaminación del NAN utilizando radioisótopos como trazadores	70

4.2.5. Estudio sobre la descontaminación del NAN utilizando disolución real de RAA	78
4.2.6. Estudio sobre la descontaminación del NAN en continuo	98
4.3. Concentración de los P.F. y recuperación del ácido nítrico	104
4.4. Coprecipitación de los nitratos de aluminio y estroncio	107
4.5. Destrucción del ácido nítrico	112
4.5.1. Separación del mercurio de los P.F.	113
4.6. Separación del cesio	116
4.6.1. Intercambio iónico de disoluciones de cesio	116
4.6.2. Intercambio iónico de disoluciones de RAA	120
4.6.3. Separación del cesio en continuo	129
4.7. Separación del estroncio	131
4.7.1. Influencia del pH de la disolución	137
4.7.2. Extracción líquido-líquido, separación del estroncio	137
4.7.3. Extracción líquido-líquido, separación del cerio	145
4.7.4. Separación de cerio y estroncio de los RAA	149
4.8. Determinaciones analíticas	161
4.8.1. Determinación de la acidez	161
4.8.2. Determinación del aluminio	161
4.8.3. Determinación del estroncio-90	162
4.8.4. Determinación del cesio-137	162
4.8.5. Determinación del Zirconio-Niobio-95	162
4.8.6. Determinación del rutenio-106	162
4.8.7. Determinación de la actividad beta total.	162
4.8.8. Determinación de la actividad gamma total.	163
4.8.9. Detección espectrométrica de una mezcla de P.F.	163
 Capítulo V. DISCUSION DE RESULTADOS	 166
5.1. Separación del NAN de los RAA	167
5.1.1. Molaridad del ácido nítrico	167
5.1.2. Temperaturas de fusión y de cristalización	169
5.1.3. Relación de fases en la etapa de cristalización	169
5.1.4. Descontaminación del NAN por sucesivas fusiones-cristalizaciones	171
5.1.5. Descontaminación del NAN por fusión- -cristalización en continuo	173
5.2. Concentración de los P.F. y recuperación del ácido nítrico	173
5.3. Destrucción del ácido nítrico	174
5.4. Separación del cesio	175
5.4.1. Influencia del tiempo de contacto	176
5.4.2. Influencia de la temperatura	176

5.4.3. Influencia de la acidez	176
5.4.4. Elución. Influencia de la concentración del eluyente	176
5.4.5. Elución. Influencia de la temperatura .	176
5.4.6. Influencia de iones extraños	177
5.4.7. Separación del cesio en columna de Abedem	177
5.5. Separación del estroncio	177
5.5.1. Influencia del pH	178
5.5.2. Separación del cerio y estroncio de los demás P.F.	178
5.5.3. Separación del cerio del estroncio . .	179
5.5.4. Purificación del estroncio-90	180
Capítulo VI. CONCLUSIONES	181
Capítulo VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS . .	186

I. INTRODUCCION

El reactor JEN-1 opera con un combustible nuclear consti
tuido por una aleación uranio-aluminio que contiene 4,05 Kg.
de uranio-235. Cada elemento combustible, tipo MTR (material
testing reactor), está formado por diez placas planas de di-
mensiones 7,1 x 72,2 x 0,25 cm. Las placas están formadas
por un núcleo central (parte activa) de aleación de uranio-
-aluminio (32,3% uranio enriquecido al 19,8% en uranio-235).

Estos elementos combustibles durante su permanencia en el
reactor, quemán mediante un proceso de fisión nuclear, parte
de uranio-235 produciendo energía y una serie de isótopos ra
diactivos denominados productos de fisión. La disminución
del contenido en uranio-235, así como la acumulación de cier
tos productos de fisión, de alta sección eficaz para absor-
ber neutrones, determina que los elementos combustibles, des
pués de ser irradiados durante un cierto tiempo, deban ser
evacuados del reactor y sustituidos por nuevos elementos.

De estos combustibles irradiados es interesante, desde el
punto de vista económico, tratar de recuperar el uranio-235
no gastado y el plutonio que se haya podido producir, dando
lugar al proceso conocido como tratamiento de los combusti-
bles irradiados en el que se separan por una parte la mate-
ria fisiónable y por otra, unos residuos radiactivos que con
tienen los productos de fisión.

Antes de ser sometidos a tratamiento químico, los elemen-
tos combustibles se dejan "enfriar" durante unos meses. Du-
rante este período de "enfríamiento" los productos de fisión
de vida corta desaparecen por un proceso de desintegración
radiactiva, disminuyendo notablemente la radiactividad de
los elementos.

El tratamiento químico consiste en la disolución de los
elementos combustibles en ácido nítrico, separación de ura-
nio y plutonio y purificaciones finales de cada uno de ellos.
En este tratamiento químico se producen unos residuos radia
c

tivos que no pueden ser evacuados de la planta del proceso da da su toxicidad radiobiológica.

Según el contenido en radiactividad los residuos de una planta de tratamiento de combustibles irradiados se clasifican en: Residuos de Alta Actividad (RAA), con un contenido del or den de curios/l.; Residuos de Actividad Intermedia (RAI), con un contenido del orden de milicurios/l.; y, Residuos de Baja Actividad (RAB) con un contenido del orden de microcurios/l.

Los RAA deben ser almacenados durante largo tiempo de forma segura en materiales inertes contenidos en estructuras geológi camente estables hasta que su actividad decaiga y llegue a ser inferior a la máxima permisible. El almacenamiento de estos re siduos es tanto más costoso cuanto mayor es su volumen, por lo que es conveniente económicamente concentrarlos hasta el lími- te en que algunas de las sales disueltas pueda precipitar, ya que es aún más difícil el manejo de los residuos sólidos que el de los líquidos.

En los países de escasa densidad de población se han encon- trado y desarrollado métodos seguros y económicos de almacena- miento permanente de estos residuos en parajes despoblados (de siertos, zonas áridas, rocosas, heladas, etc.) los cuales han sido debidamente cercados, señalados y aislados. En aquellos países en que el número de habitantes por unidad de superficie es mayor, la solución dada no ofrece tantos atractivos. Ello ha hecho nacer una técnica de tratamiento de estos residuos pa ra convertirlos en productos de alguna utilidad pudiendo así encontrar más fácil acceso al mercado como subproductos.

En el proceso de separación de uranio y plutonio del combus- tible nuclear irradiado tipo MTR, utilizado en el reactor nu- clear JEN-1 de la Junta de Energía Nuclear, se producen unos residuos de alta actividad que contienen aproximadamente: áci- do nítrico 1M, nitrato de aluminio 1,2M y nitrato mercuríco, utilizado como catalizador en la disolución del combustible,

0,005M; junto con los productos de fisión en concentraciones inferiores a 10^{-4} M, y algunos productos de corrosión; la actividad de esta solución es del orden de 10,9 curios/litro.

De estos residuos es interesante separar el cesio-137 y el estroncio-90, no solamente por sus crecientes aplicaciones en la industria, sino, también, porque de este modo se puede reducir el tiempo de almacenamiento de los residuos ya que estos dos radioisótopos tienen períodos de semidesintegración unas quince veces superior al de los demás productos de fisión.

Debido a la gran diferencia entre las concentraciones de los radioisótopos y el aluminio, cualquier tipo de separación directa de los primeros se ve interferido por la enorme cantidad presente del segundo. Tampoco es posible una concentración notable de la solución de residuos para su posterior almacenamiento ya que a partir de una molaridad de 2 en aluminio existe el peligro de la formación de nitrato de aluminio sólido. Por otra parte, la formación de complejos entre los iones aluminio y tartrato, para evitar la interferencia de éste en la separación de los radioisótopos, tiene el inconveniente de la gran cantidad de esta sustancia que hay que añadir existiendo la posibilidad de que precipitara cualquier otro producto y, sobre todo, que para estas grandes concentraciones de tartrato, al variar el pH de la solución existe la posibilidad de precipitación de los bitartratos alcalinos.

Dadas las dificultades de separar directamente los radioisótopos de vida larga, cesio-137 y estroncio-90, por la interferencia habida con el aluminio, se pensó separar previamente éste. Por otra parte, la gran cantidad de ión nitrato en la solución $[(NO_3^-) \approx 4,5M]$ hizo interesante el proceso de separar el aluminio cristalizándole como nitrato de aluminio nonahidratado (NAN). Cualquier tipo de precipitado del aluminio para separarle de la solución tendría el inconveniente de que arrastraría consigo, por absorción u oclusión, un porcentaje de los productos de fisión. El NAN tiene la ventaja de que no absorbe los productos de fisión sino que los que le pueden contaminar es por oclusión o mojadura de los cristales; y, sobre todo, de que su solubilidad en ácido nítrico concentrado

varía notablemente con la temperatura por lo que se puede fácilmente disolver y recristalizar sucesivas veces separando de él cada vez una mayor cantidad de productos de fisión y pudiendo llegar a separar el aluminio totalmente descontaminado o, cuando menos, hacerlo pasar a formar parte de los residuos de baja o de intermedia actividad.

Una vez separado el aluminio y destruido el ácido nítrico queda aquí una solución similar a la Purex de la que los investigadores americanos ya han logrado separar el estroncio y el cesio. Siguiendo, pues, la bibliografía se separa el cesio por intercambio iónico, habiendo sido llevada previamente la solución a $\text{pH} = 5$. El estroncio se separa de los demás productos de fisión mediante tres ciclos de extracción con disolventes también a $\text{pH} = 5$.

Así pues, se aborda aquí el problema de concentrar los residuos de alta actividad y de separar de ellos los radioisótopos de cesio y estroncio. Se ha tratado además de conseguir un diagrama de flujo del proceso para recuperar estos radioisótopos.

En el presente trabajo se realiza un estudio sobre las solubilidades de los nitratos de aluminio y estroncio en medio nítrico, y la influencia de la temperatura y de la normalidad del ácido.

Se estudia asimismo, un método de separación del aluminio por fusión-cristalización y su descontaminación de los productos de fisión. Sobre este método se ha presentado una solicitud de patente de invención admitida con fecha de antigüedad del 6-XII-69 y con el número 374.349.

Se ha realizado un estudio sobre la destrucción del ácido nítrico concentrado con azúcar obteniéndose la relación molar óptima de ambas sustancias para verificar la destrucción del ión nitrato.

Se han llevado a cabo experiencias de separación por inter-

cambio iónico del cesio con algunas resinas cambiadoras inorgánicas estudiando las variables de pH y temperatura. Se eligió finalmente la resina Abedem por estimarse la de condiciones óptimas.

Finalmente, se ha comprobado que también se puede separar el estroncio de este tipo de residuos por extracción líquido-líquido con ácido di-2-etil-hexil-fosfórico (D2EHPA).

CAPITULO II
ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

2.1. TRATAMIENTO DE LOS COMBUSTIBLES IRRADIADOS

Como ya se ha citado anteriormente, es conveniente recuperar de los combustibles irradiados el material fisionable dado el elevado valor que éste tiene en el mercado.

Se han desarrollado dos líneas principales en el tratamiento de los combustibles irradiados:

El tratamiento por "vía seca" se basa fundamentalmente en la mayor volatilidad (1) de los haluros de uranio y plutonio respecto a la de los haluros de los productos de fisión de vida larga. Este procedimiento no ha sobrepasado la escala piloto debido a los grandes problemas tecnológicos que presenta.

El tratamiento usado ampliamente a escala industrial es el de "vía húmeda", basado en la extracción líquido-líquido, con fósforo de tributilo, proceso Purex (2,3). La extracción líquido-líquido, además de utilizarse para la separación y purificación de uranio, plutonio y torio, se ha extendido a otros actínidos tales como el protactinio (4, 5), neptunio (6), americio y curio (7, 8); así como para aislar productos de fisión específicos tales como estroncio, promecio (9), tecnecio (7), cerio y cesio (9).

El proceso seguido para el tratamiento de los elementos combustibles irradiados tipo MTR en la Junta de Energía Nuclear es el de "vía húmeda" y es una variante del proceso Purex denominado Purex-25 (10). El alto contenido de aluminio en el elemento combustible hace que tanto la disolución como la extracción líquido-líquido tengan características especiales en este caso.

Una vez sacado el combustible nuclear del reactor y después de dejarlo "enfriar" durante algún tiempo, se lleva a cabo primeramente el desenvainado y la separación de los elementos que lo constituyen. Estos elementos formados por aleación de uranio-

-aluminio se disuelven posteriormente con ácido nítrico utilizando ión mercurico como catalizador (11) y una ulterior extracción líquido-líquido con fosfato de tributilo separa el uranio y plutonio dejando en el refinado una solución de residuos de alta actividad que contiene los productos de fisión.

En la figura 1 se da un esquema del proceso seguido para tratar el combustible nuclear.

2.2. RESIDUOS RADIATIVOS

Un importante problema que debe tener en cuenta todo centro nuclear es el alto campo de radiactividad que producen sus residuos. Estas radiaciones interaccionan con la materia causando efectos nocivos tanto a los organismos vivientes como a las sustancias inanimadas, por lo que es necesario eliminar o almacenar, después de un previo tratamiento, estos residuos radiactivos.

Para el tratamiento de estos residuos se suelen seguir dos técnicas generales: dilución-dispersión y concentración-almacenamiento. La primera se da solamente en los residuos de baja actividad, que mediante una dilución moderada pueden llegar a tener una actividad inferior a la máxima permisible y ser así evacuados a un río o al mar; pero esta solución tiende a usarse cada vez en menor grado.

Teniendo en cuenta las concentraciones máximas permisibles de actividad de los más importantes productos de fisión, dadas en la Tabla 2.1, y que los residuos de alta actividad (RAA) tienen del orden del curio de estroncio-90 por litro, se obtiene que para llevar esta actividad a la máxima permisible se necesita diluir cada litro de residuos con 10^9 litros de agua. Así, pues, la dilución hasta la concentración máxima permisible y posterior dispersión de los RAA es casi imposible. Por tanto, en los residuos de media y alta actividad se utiliza la segunda solución citada de concentración y almacenamiento en lugar seguro.

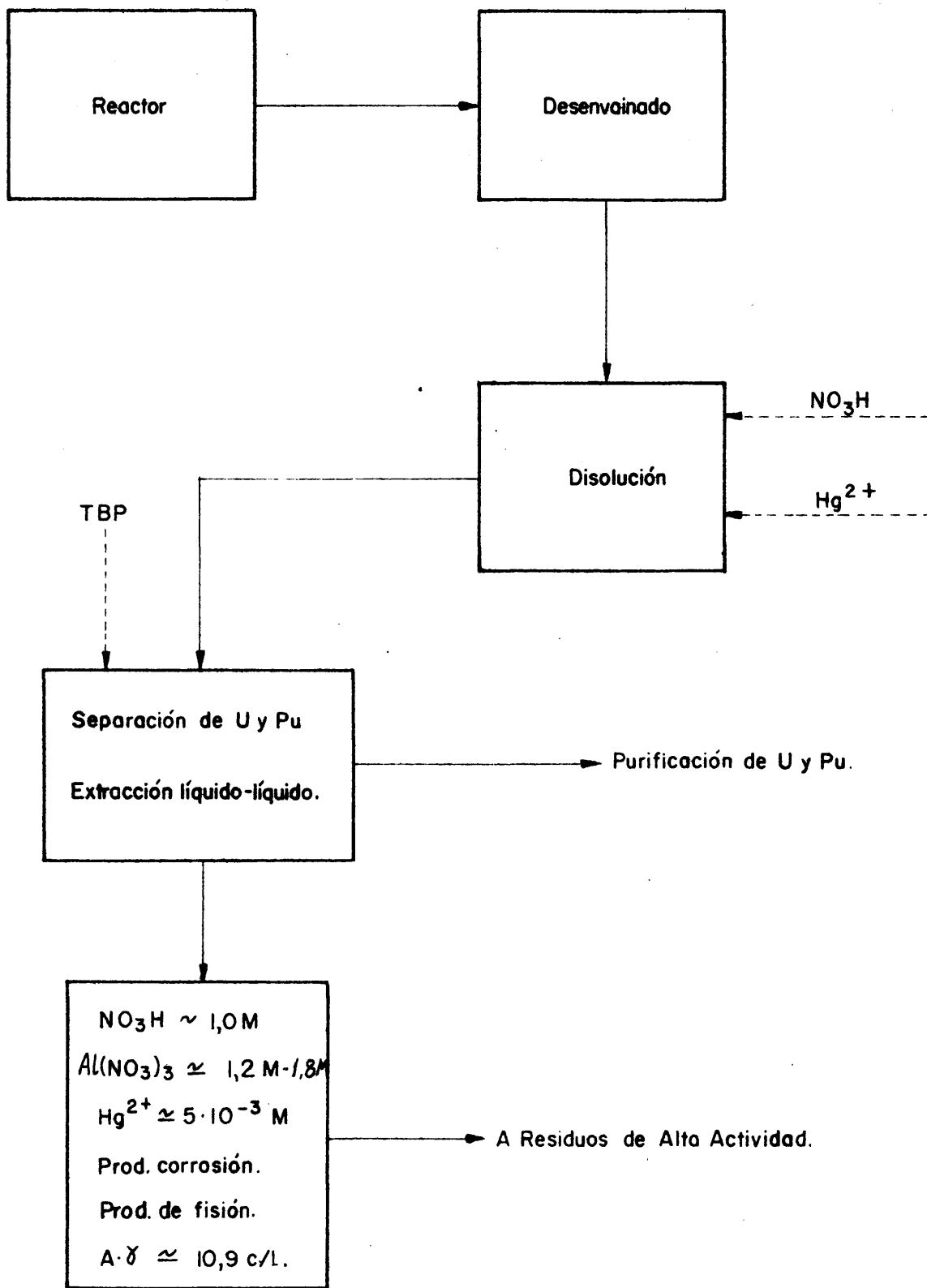


FIG.1.- DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO SEGUIDO PARA TRATAR EL COMBUSTIBLE NUCLEAR IRRADIADO.

TABLA 2.1

CONCENTRACIONES MAXIMAS PERMISIBLES DE MATERIALES RADIATIVOS (12)

Radioisótopo	Niveles máximos permitidos	
	Agua (μ c/ml.)	Aire (μ c/ml.)
Estroncio-90	1.10^{-6}	1.10^{-10}
Zirconio-95	6.10^{-4}	1.10^{-8}
Niobio-95	1.10^{-3}	3.10^{-8}
Rutenio-106	1.10^{-4}	2.10^{-9}
Iodo-131	2.10^{-5}	3.10^{-9}
Cesio-137	2.10^{-4}	5.10^{-9}
Cerio-144	1.10^{-4}	2.10^{-9}
Promecio-147	2.10^{-3}	3.10^{-8}

2.2.1. Almacenamiento de los RAA

Puesto que los residuos líquidos de alta actividad deben ser almacenados, todo tratamiento previo debe ser hecho en orden a mejorar en economía o seguridad este almacenamiento. Para reducir el coste de almacenar los residuos, éstos deben ser concentrados por evaporación; pero esta concentración tiene sus límites como es el que no aparezcan precipitados en el concentrado.

Una vez concentrados los residuos se deben almacenar en tanques adecuadamente refrigerados para impedir que el líquido pueda autohervir, por absorber la energía de desintegración, dando unos gases radiactivos y quedando un sólido muy activo en el fondo; esto sin contar que la presión en el tanque podría hacerse muy elevada y dar como resultado la explosión o resquebrajamiento de éste esparciendo al medio ambiente todos los líquidos radiactivos residuales.

El método de almacenar los RAA en tanques se acepta como transitorio y se investiga la forma de obtener sólidos estables

de estos residuos, para su almacenamiento definitivo. Puesto que los residuos de alta actividad contienen grandes cantidades de estroncio-90 y cesio-137, radioisótopos de un P.S.D. (a) - de 30 años, se requerirían cientos y hasta miles de años para que la actividad de estos residuos disminuya a un nivel en que puedan ser evacuados. Así, pues, es imposible garantizar la seguridad de un almacenamiento en tanques hasta que la actividad disminuya adecuadamente, debido principalmente a que cualquiera que sean los materiales utilizados en la construcción de los tanques el riesgo de corrosión no es completamente nulo para un largo período de almacenamiento. Otro gran inconveniente de almacenar los residuos líquidos en tanques es que por el calentamiento de la disolución, debido a la radiactividad, se necesita una refrigeración enérgica y una agitación permanente a fin de impedir la formación de precipitados y la de puntos calientes; todo esto, además, obliga a mantener un riguroso y constante control (temperatura, presión, nivel, etc.) del almacenamiento.

Un camino más seguro para el almacenamiento de estos residuos es convertirlos en sólidos inertes y enterrarlos en este estado; con lo cual se confina la radiactividad en sólido químicamente estable, poco soluble en agua y resistente a su propia radiación; siendo además, pequeña la vigilancia del almacenamiento. Se han estudiado diferentes soluciones de este método entre las que se destacan la incorporación de los residuos en asfalto, cemento, o materiales cerámicos, y la vitrificación.

La incorporación en cemento (13) presenta ciertas ventajas como son: la simplicidad del equipo requerido, la ausencia de calentamiento y de riesgo de incendio y la utilización de una materia prima tan común como el cemento. Por el contrario, este método tiene inconvenientes tales como el tiempo de duración de la coagulación del hormigón, aumento importante del peso y del volumen obtenido en comparación con el volumen inicial de los residuos a tratar, velocidad de lixiviación de la radiactividad relativamente importante, y limitación del contenido de sales de la disolución en razón a la mala resistencia mecánica del sólido obtenido.

(a) P.S.D. = Período de semidesintegración

Las principales ventajas que presenta el método de incorporación de las sales de los residuos en asfalto (13,14) son: notable reducción de volumen y peso de los residuos, inercia química y bioquímica del sólido obtenido, débil velocidad de lixiviación, estabilidad a la radiación, residuo final sólido homogéneo e impermeable, poco sensible a la erosión y resistente mecánicamente. Los dos principales inconvenientes son: débil coeficiente de transferencia térmica del sólido y riesgo de craqueo del asfalto y peligro de inflamación a temperaturas superiores a los 250°C.

En cuanto al método de incorporación en materiales cerámicos (13) todavía se encuentra en la fase de estudio en laboratorio.

Para los residuos de muy alta actividad la vitrificación ha sido aceptada como la solución más adecuada (13). En el centro de Marcoule (Francia) se ha construido una planta piloto de vitrificación que ha fabricado bloques de vidrio, conteniendo los productos de fisión, que se almacenan posteriormente en un foso de cemento refrigerado por un tiro forzado de aire, obteniéndose resultados satisfactorios (15).

Otro camino para reducir a sólido los residuos de alta actividad es la completa evaporación y la calcinación del sólido resultante. Este método es más prometedor en residuos de alta concentración de aluminio ya que después de la calcinación queda un óxido de aluminio refractario que contiene los productos de fisión (16). Problemas importantes de este método son la volatilidad de rutenio radiactivo durante la evaporación y la lixiviación del cesio del sólido calcinado, así como la baja conductividad térmica de los óxidos obtenidos y su inestabilidad frente al autocalentamiento.

2.3. PRODUCTOS DE FISIÓN

Cuando un neutrón interacciona con un núcleo de un elemento pesado puede dividir a éste en dos nuevos núcleos, generalmente desiguales, formando dos nuevos elementos más ligeros. Esta

reacción, denominada fisión, tiene tres importantes características: liberación de gran cantidad de energía, generación de neutrones y la creación de una gran variedad de productos de fisión radiactivos. Estos productos de fisión (17) incluyen todos los elementos desde el cinc al disprosium con masas comprendidas entre 72 y 161. Los productos de fisión más abundantes que se forman del uranio-235 son aquellos cuyas masas están comprendidas entre 87 y 103 y entre 131 y 147, aunque también existen aquellos cuyas masas están incluidas entre 103 y 131. Ocasionalmente puede darse una fisión ternaria con lo que junto a los núcleos ligeros aparece una partícula alfa o un núcleo de tritio.

Las cantidades de productos de fisión individuales producidas en la fisión vienen dadas en "porcentaje de producto" o rendimiento, definido como el número de átomos formados por cien fisiones (18). Normalmente, se entiende como productos de fisión no solamente los producidos directamente en la reacción nuclear sino también los que provienen de la desintegración de éstos, de modo que no todos los productos de fisión que se citan son tales ya que algunos tienen un P.S.D.^(a) tan pequeño que pueden ser inapreciables observándose sin embargo sus hijos, de P. S. D.^(a) mayor. Se han observado (19) unos trescientos diferentes nuclidos productos primarios de la fisión, de los que solamente unos cuantos son estables y los demás radiactivos, pero después de un prudencial período de enfriamiento gran parte de ellos se han desintegrado a formas estables.

Es difícil estimar la cantidad de productos de fisión presentes en un determinado combustible nuclear irradiado. Un método a seguir para realizar esta estimación sería analizar uno a uno todos los productos existentes en una muestra de material; pero esta solución es muy laboriosa dado el gran número de productos existentes y la muy pequeña cantidad de algunos de ellos. Otro método de estimación consiste en cálculos teóricos, conociendo el historial de irradiación del combustible, a partir de los rendimientos de fisión de cada producto, P.S.D.^(a) y relaciones genéticas de las diversas cadenas; este método tam-

(a) P.S.D. = Período de semidesintegración

bién encierra la dificultad de ser largo y tedioso pues habría que realizar cálculos para cada uno de los trescientos productos de fisión. Sin embargo, existen datos bibliográficos (20) que simplifican este trabajo y de los que se ha partido para realizar la estimación de los productos de fisión existentes en el combustible nuclear irradiado en el reactor JEN-1 (21). De esta última referencia bibliográfica se toman, pues, las cantidades y actividades que se estima deben existir en la disolución de residuos de alta actividad; disolución de la que se parte en el presente trabajo.

Según estos datos, para un grado de quemado del 11%, y habida cuenta de que por cada placa disuelta de combustible nuclear irradiado se obtienen siete litros de RAA, podemos suponer que después de un año de enfriamiento los productos de fisión contenidos en estos residuos son los dados en la tabla 2.2 .

La tabla anterior da, como se ha dicho, los P.F. que existen en los RAA después de un año de enfriamiento del combustible nuclear quemado; dado que en realizar el presente trabajo se ha tardado algunos años y los residuos han envejecido, de ahí que para los radioisótopos de vida media relativamente corta no coincidan muy bien los datos de esta tabla con los dados en los análisis realizados en el presente trabajo. Por el contrario, los resultados analíticos de los radioisótopos de P.S.D. largo coinciden bastante bien con los citados en la tabla anterior.

La cantidad y actividad de los productos de fisión por elementos químicos que se encuentran en la disolución de residuos de alta actividad, para un período de enfriamiento de un año, viene expresado en la tabla 2.3 .

Al verificar las experiencias había ya decaído parte de la actividad dada en las dos tablas anteriores de los siguientes elementos: zirconio, niobio, rutenio, rodio, antimonio, telurio, cerio, praesodimio, promecio y europio y a cambio habrá aumentado la cantidad de sus hijos más estables. Hay que anotar también que en las tablas 2.2 y 2.3 no se citan los productos de

Pd-110	E	0,02	--	--	0,016
Ag ^m -110 ^x	270 d.	2,10 ⁻⁷	--	--	0,000
Cd-111	E	0,018	--	--	0,014
Cd-114	E	0,01	--	--	0,014
Sn ^m -119 ^x	275 d.	0,01	--	--	0,000
Sb-121	E	0,014	--	--	0,013
Sn-122	E	0,013	--	--	0,011
Sn-123 ^x	131 d.	0,0012	--	--	0,000
Sb-123	E	0,015	--	--	0,013
Sb-124	E	0,01	--	--	0,019
Sb-125 ^x	2,7 a.	0,023	0,016	0,016	0,014
Te ^m -125 ^x	58 d.	3,10 ⁻³	--	0,001	0,000
Te-126	E	0,1	--	--	0,093
Te ^m -127 ^x	90 d.	0,056	0,023	0,023	0,001
Te-127 ^x	9,3 h.	0,25	--	--	0,000
Te-128	E	0,5	--	--	0,607
Te ^m -129 ^x	33 d.	0,34	--	0,001	0,000
Te-129 ^x	72 m.	1,0	0,001	0,004	0,000
Te-130	10 ¹⁵ a.	2,0	--	--	1,914
Cs-133	E	6,5	--	--	6,214
Cs-134 ^x	2,3 a.	C	0,010	0,023	0,009
Cs-135	3,10 ⁶ a.	6,2	--	--	2,771
Ba-136	E	6,10 ⁻³	--	--	0,009
Cs-137 ^x	26,6 a.	5,9	0,574	--	5,843
Ba ^m -137 ^x	2,6 m.	5,4	--	0,539	0,000
Ba-137	E	5,9	--	--	0,039
Ba-138	E	5,8	--	--	7,143
La-139	E	6,0	--	--	6,400
Ce-140	E	6,3	--	--	5,186
Ce-141 ^x	32 d.	6,0	0,024	0,017	0,000
Pr-141	E	6,0	--	--	6,143
,					
Nd-143	E	6,2	--	--	5,857
Ce-144 ^x	290 d.	6,1	7,357	3,685	2,357
Pr-144	17,5 m.	6,1	6,571	0,486	0,000
Nd-144	1,5,10 ¹⁵ a.	6,1	--	--	4,171
Nd-145	E	4,2	--	--	4,743
Nd-146	E	3,3	--	--	3,700
Pm-147 ^x	2,6 a.	2,6	1,843	--	2,071
Sm-147	E	2,6	--	--	0,839
Nd-148	E	1,8	--	--	2,071
Sm-148	E	C	--	--	0,014
Sm-149	E	1,3	--	--	0,183
Nd-150	2,5,10 ¹⁵ a.	0,74	--	--	0,857
Sm-150	E	C	--	--	1,171
Sm-151 ^x	93 a.	0,5	0,006	0,006	0,243
Sm-152	E	0,3	--	--	0,650
Eu-152 ^x	13 a.	C	--	--	0,000
Eu-153	E	0,15	--	--	0,169
Sm-154	E	0,09	--	--	0,101
Eu-154 ^x	16 a.	C	--	--	0,004
Eu-155 ^x	1,7 a.	0,031	0,013	0,064	0,010
Gd-156	E	0,013	--	--	0,031
Tb-160 ^x	73,5 d.	C	--	--	0,000

E = estable; a = años; d = días; h = horas; m = minutos; s = segundos; C = producto formado al capturar un neutrón los P.F. del U²³⁵; x = productos radiactivos; Exponente m = producto metaestable.

ACTIVIDADES Y CONCENTRACIONES DE LOS PRODUCTOS DE FISION EN LOS RAA.

NUCLIDO	PERIODO DE SEMIDESINTEGRACION	RENDIMIENTO (%)	ACTIVIDAD, (c/l.)		mg/l.
			β	γ	
Se-78	E	2.10^{-2}	--	--	0,011
Se-79	$6,5.10^4$ a.	4.10^{-2}	--	--	0,024
Se-80	E	8.10^{-2}	--	--	0,046
Se-82	E	0,25	--	--	0,149
Rb-85	E	1,5	--	--	0,836
Rb-87	$6,6.10^{10}$ a.	2,7	--	--	1,790
Sr-88	E	3,7	--	--	2,530
Sr-89 ^x	54 d.	4,8	0,407	--	0,014
Y-89	E	4,8	--	--	3,800
Sr-90 ^x	28 a.	5,9	0,591	--	4,057
Y-90 ^x	64,5 h.	5,9	0,586	0,023	0,000
Zr-90	E	5,9	--	--	0,023
Y-91 ^x	58 d.	5,9	0,664	0,020	0,027
Zr-91	E	5,9	--	--	4,071
Zr-92	E	8,1	--	--	4,143
Zr-93	$1,1.10^6$ a.	6,5	--	--	4,586
Zr-94	E	6,5	--	--	4,571
Zr-95	63 d.	6,4	0,950	0,943	0,044
Nb ^m -95 ^x	90 h.	0,06	--	0,010	0,000
Nb-95 ^x	35 d.	6,4	2,214	2,214	0,056
Mo-95	E	6,4	--	--	4,543
Zr-96	E	6,4	--	--	4,743
Mo-97	E	6,2	--	--	4,557
Mo-98	E	5,9	--	--	4,429
Tc-99	$2,12.10^5$ a.	6,1	--	--	4,471
Mo-100	E	6,5	--	--	4,943
Ru-100	E	C	--	--	0,007
Ru-101	E	5,5	--	--	3,729
Ru-102	E	4,2	--	--	3,343
Ru-103 ^x	41 d.	2,9	0,059	0,056	0,001
Rh ^m -103 ^x	54 m.	2,9	--	0,057	0,000
Rh-103	E	2,9	--	--	2,200
Ru-104	E	1,8	--	--	1,443
Pd-104	E	C	--	--	0,014
Pd-105	E	0,9	--	--	0,690
Ru-106 ^x	1,0 a.	0,38	0,433	--	0,130
Rh-106 ^x	30 s.	0,38	0,451	0,187	0,000
Pd-106	E	0,38	--	--	0,174
Pd-107	$7,5.10^6$ a.	0,2	--	--	0,163
Pd-108	E	0,08	--	--	0,066
Ag-109	E	0,028	--	--	0,023
Pd-110	E	0,02	--	--	0,016
Ag ^m -110 ^x	270 d.	2.10^{-7}	--	--	0,000
Cd-111	E	0,018	--	--	0,014
Cd-114	E	0 0	--	--	

121	E	0,014	--	--	0,013
Sn-122	E	0,013	--	--	0,011
Sn-123 ^x	131 d.	0,0012	--	--	0,000
Sb-123	E	0,015	--	--	0,013
Sb-124	E	0,01	--	--	0,019
Sb-125 ^x	2,7 a.	0,023	0,016	0,016	0,014
Te ^m -125 ^x	58 d.	3.10^{-3}	--	0,001	0,000
Te-126	E	0,1	--	--	0,093
Te ^m -127 ^x	90 d.	0,056	0,023	0,023	0,001
Te-127 ^x	9,3 h.	0,25	--	--	0,000

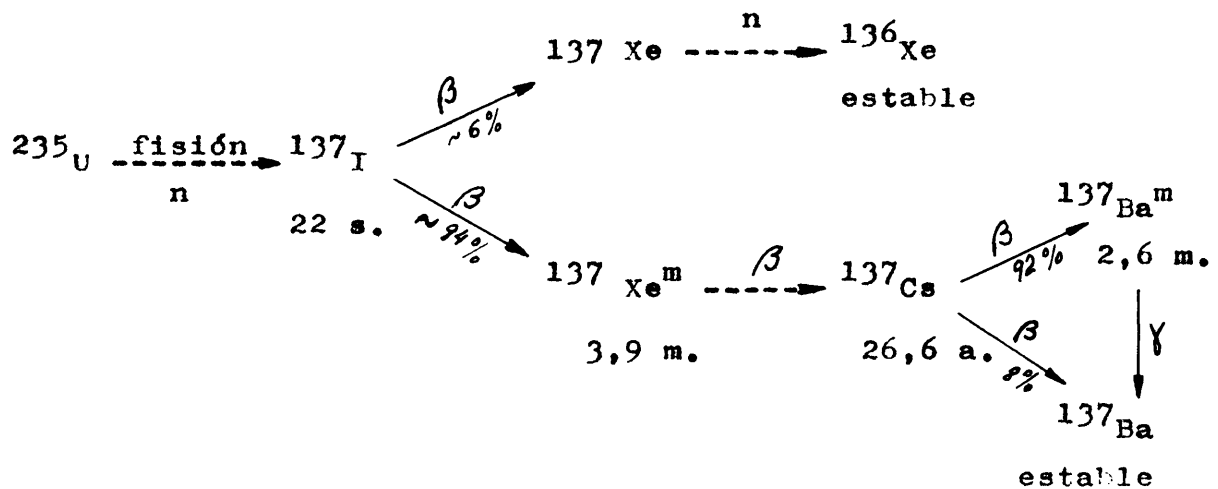
TABLA 2.3

Cantidad y actividad de los P.F. por elementos químicos.

ELEMENTO	CANTIDAD (mg/l.)	ACTIVIDAD, (e/l.)	
		β	γ
Selenio	0,229	--	--
Rubidio	2,586	--	--
Estroncio	6,600	0,998	--
Ytrio	3,829	1,250	0,043
Zirconio	22,243	0,950	0,943
Niobio	0,057	2,214	2,224
Molibdeno	18,471	--	--
Tecnecio	4,471	--	--
Rutenio	8,643	0,492	0,056
Rodio	2,200	0,451	0,244
Paladio	1,114	--	--
Plata	0,029	--	--
Cadmio	0,029	--	--
Antimonio	0,043	0,016	0,016
Estaño	0,029	--	--
Teluro	2,600	0,024	0,029
Cesio	14,843	0,584	0,023
Bario	7,200	--	0,539
Lantano	6,400	--	--
Cerio	13,929	7,381	3,702
Praesodimio	6,143	6,571	0,486
Neodimio	21,400	--	--
Promecio	2,071	1,943	--
Samario	2,871	0,006	0,006
Europio	0,186	0,013	0,064
Gadolinio	0,043	--	--

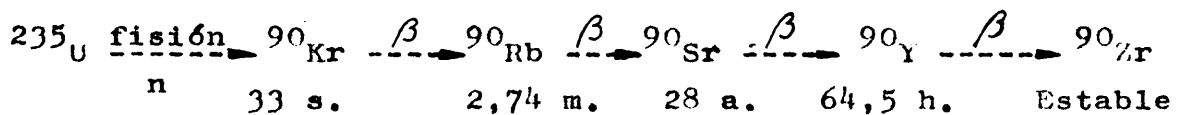
fisión gaseosos tales como el xenon, bromo, iodo y kripton, dado que no existen en los RAA por haberse desprendido como tales gases en la operación previa de disolución del combustible.

Los dos radioisótopos más importantes de los citados son el cesio-137 y el estroncio-90. El primero se produce en la reacción de fisión junto con sus isómeros cesio-133 y cesio-135, ambos de actividad nula ya que el isótopo de masa 133 es estable y el de masa 135 tiene un P.S.D.(a) muy elevado ($3 \cdot 10^6$ años). El cesio-137, de P.S.D.(a) aproximado de 30 años, se desintegra produciendo bario-137 y emitiendo una partícula beta, siendo su cadena de desintegración (22):



El otro isótopo del cesio que se encuentra en los RAA es el de masa 134, que no es producto de fisión sino, que se forma a partir del cesio-133 por absorción de un neutrón (23, 24).

Los isótopos del estroncio que se forman en la fisión son los de masas 88, 89 y 90, de los que solamente el primero es estable, teniendo los otros dos P^{os}.S.D.(a) de 54 días y 28 años respectivamente; por lo que al cabo de cierto tiempo de enfriamiento podemos asegurar que toda la radiactividad de este elemento proviene de su radioisótopo estroncio-90 cuya cadena de desintegración es (25):



(a) P^{os}.S.D. = Períodos de semidesintegración

Además de estos dos radioisótopos citados, otros isótopos importantes que se encuentran en los RAA y que hay que tener en consideración son los de zirconio, niobio, ytrio, cerio y rutenio.

2.3.1. Aplicaciones de los productos de fisión

La más alta mira en el tratamiento de residuos es su utilización de modo beneficioso. El creciente aumento de residuos radiactivos conteniendo productos de fisión, que deben ser almacenados durante largo tiempo, con el peligro y coste que esto encierra, ha hecho que la investigación se extienda hacia el campo de buscar aplicaciones a estos productos, sobre todo para aquéllos que son radiactivos, con lo que éstos, una vez separados, podrían ser vendidos como subproductos de la industria nuclear.

Una de las principales aplicaciones de los productos de fisión es la construcción con ellos de fuentes radiactivas que simplifican el diseño de una planta de radiación. Estas fuentes móviles radiactivas pueden ser utilizadas en esterilizar los equipos de hospitales, y los productos farmacéuticos sensibles al calor. Se ha propuesto también, como aplicación de estos productos, la activación de las reacciones en cadena, de lo que es ejemplo la polimerización fría de materiales plásticos. Algunas infecciones, tales como el antrax, pueden ser destruidas por rayos gamma lo que ha conducido a la construcción de una gran instalación industrial en Australia (23) donde una fuente de 500.000 curios será usada para la esterilización de ciertos materiales. La radiación de polietileno para elevar su punto de ablandamiento se usa también en pequeña escala industrial. En agricultura la mutación de algunas especies y estudios sobre fertilizantes son dos importantes aplicaciones, que unidas a las de conservación de alimentos, erradicación de parásitos tales como la triquina en la carne, control de plagas de insectos, la inhibición de germinación en las cosechas de tubérculos (patatas, zanahorias, cebollas, etc.) almacenados, etc.; hacen que en un futuro próximo y en este campo sean necesarias notables cantidades de productos de fisión. En la industria química, la catálisis de reacciones, halogenación (26),

oxidación y sulfoxidación de hidrocarburos, polimerización, secado de aceites, estabilidad térmica de polimerización, etc. son otras más aplicaciones de la radiación.

Otra serie de aplicaciones de los productos de fisión alcanzan el campo de la ingeniería (27) donde la medida de flujos, sus velocidades, sus tipos (laminar o turbulento) su perfil de velocidad, etc.; la localización del goteo y la determinación de su magnitud; el suministro de información sobre el grado de mezcla que tiene lugar en el sistema fluido; sedimentación en tanques; medidas de concentración; medidas de fricción y velocidad de desgaste de los materiales; determinación del tamaño de partículas, medidas de masa por unidad de área; peso específico y medida de espesores; control de nivel, de mezcla, de reacciones químicas, de fraccionación (equilibrios líquido-vapor, etc.), y de corrosión; pueden ser llevados a cabo mediante productos de fisión radiactivos.

Conviene destacar entre los productos de fisión, por sus aplicaciones, el cerio-144 que se muestra prometedor para fabricar pequeños generadores de energía (28). El kriptón-85 es útil como fuente gaseosa de radiactividad de larga vida. Los R.A.A. suministran la única fuente de cantidades masivas de tecnecio y promecio, aunque este último tiene un período de semidesintegración de tan sólo dos años. También es interesante la recuperación de xenon dada la escasez de este gas en la naturaleza.

El cesio-137 tiene una aplicación creciente en fuentes radiográficas por las ventajas de su movilidad y la facilidad de operación sobre el aparato convencional de rayos X. Este radioisótopo compite con el cobalto-60 como fuente de radiación gamma ya que tiene la ventaja de que su energía es menor (0,66 Mev.) que la del cobalto-60 (1,25 Mev. media), y que el P.S.D. del primero es unas 5,5 veces superior a la del segundo. El cesio-137 tiene también un amplio mercado para fuentes de teleterapia superficial (cesioterapia) y gammagrafia industrial de penetración media. Se ha estudiado (29) la aplicación a tumo

res malignos de asentamiento profundo y se ha llegado a la conclusión de que un rayo intenso colimado de radiación apropiada para un hospital podría ser suministrado por una fuente de casi mil curios de cesio-137.

La utilización de la energía nuclear en plantas de pequeña capacidad, v.b. vehículos espaciales, tropieza con el problema del tamaño y del peso debido al blindaje necesario para un reactor nuclear; sin embargo, para pequeñas energías puede ser una solución aprovechar la de desintegración de algunos productos de fisión de vida larga que, si son sólo emisores beta, caso del estroncio-90, reducirían notablemente el problema del blindaje. La conversión en energía eléctrica de la liberada en la desintegración de los productos de fisión de larga vida, unido a que el estroncio-90 es sólo emisor beta y su fuente necesita escaso blindaje, ha hecho que este radioisótopo se utilice como generador de energía de pequeña potencia (28) en satélites artificiales, faros, boyas y estaciones meteorológicas situadas en áreas remotas; teniendo la ventaja, dado su largo período de semidesintegración, de que puede producir una corriente eléctrica de potencia constante durante varios años (30).

Existen muchas otras aplicaciones de la radiación y de los productos de fisión, pero problemas económicos y técnicos y consideraciones de seguridad limitan severamente el número de estas aplicaciones.

2.4. SEPARACION DEL ALUMINIO DE LOS RAA

Dado que el aluminio aparece en varios procesos de separación del material fisiónable por extracción con disolventes, utilizado como agente salino (proceso Redox), como constituyente de la aleación del combustible (elementos tipo MTR), o como agente complejante del ión fluoruro (proceso Thorex); y, puesto que estos procesos implican soluciones de nitrato (31-33) se ha dado notable importancia al estudio del nitrato de aluminio.

Los investigadores americanos (34-40) pensaron en la recuperación de este nitrato de aluminio lo cual, además de hacer

más económico el proceso por reciclado del agente salino, permitía resolver la gran cantidad de problemas que el aluminio presentaba en el tratamiento de residuos.

Desde que se inició el uso del fosfato de tributilo (41) en el reproceso de combustibles irradiados dejó de usarse el proceso Redox, no siendo entonces necesario el uso de aluminio y, puesto que no existía esta sal en los residuos radiactivos, dejaron de interesar las investigaciones iniciadas para la recuperación de esta sustancia.

El aluminio cristaliza con el ácido nítrico de densidad inferior a 1,4 formando el nitrato de aluminio noahidratado (NAN), y al aumentar la densidad del ácido los nitratos obtenidos contienen menor proporción de agua (42). Por calentamiento el NAN se descompone (43) comenzando a perder agua a partir de los 100°C aproximadamente, al llegar a los 1035°C se había calcinado convirtiéndose en una alúmina gamma después de haber perdido el 86,1% de su peso inicial. El NAN funde a 73°C (34, 35), aunque también se puede suponer que a esa temperatura su solubilidad ha aumentado hasta el punto de ser soluble en su propia agua de hidratación, por lo que tiene la importante propiedad de variar su solubilidad notablemente con la temperatura. Milligam (44) ya observó en 1921 que esta variación de la solubilidad del NAN era similar en un intervalo considerable de concentraciones de ácido nítrico; y esta circunstancia ha sido aprovechada en los últimos tiempos para separar el aluminio de los residuos radiactivos mediante técnicas de "fusión-cristalización".

Solamente unos pocos nitratos (45) son menos solubles en ácido nítrico concentrado que el nitrato de aluminio; los más comunes son los de plomo, bario y estroncio; los de sodio, potasio y cesio son moderadamente solubles, y la mayor parte de los demás nitratos son muy solubles. Sin embargo, en los residuos radiactivos las concentraciones de los isótopos de estroncio, bario y cesio no son lo suficientemente altas como para poder alcanzar el producto de solubilidad en medio nítrico con

centrado, Esto unido a que el proceso de cristalización del NAN no encierra (46) esencialmente el problema del manejo de sólidos y es capaz de dar altos factores de descontaminación; y, a que las impurezas que pudieran quedar asociadas a los cristales de NAN pueden ser eliminadas (47) por repetición del ciclo; ha hecho suponer que mediante este método de fusión-cristalización del NAN sea posible separar el aluminio en fase sólida con un alto grado de descontaminación, dejando los productos de fisión en una disolución de ácido nítrico susceptible de ser concentrada del mismo modo que unos residuos Purex y recuperando de este modo la mayor parte del ácido nítrico utilizado en la cristalización del NAN. Esta solución que contiene los productos de fisión puede llevar cantidades comprendidas entre 0,5 y 1 gr. de aluminio/l, si se trabaja con ácido nítrico del 60%, dependiendo de que la temperatura de enfriamiento en la cristalización sea de 0°C (36) o de 10°C (37, 48) respectivamente; concentraciones pequeñas que ya no imposibilitan la separación de los productos de fisión.

2.5. MÉTODOS DE SEPARACION DE LOS PRODUCTOS DE FISION (P.F.)

Un número de métodos comunes de separación son aplicables al problema de recuperación de los productos de fisión tales como la precipitación química, la extracción, el intercambio iónico, etc. La dificultad principal de aplicación de estos métodos al problema presente estriba en la baja concentración de los P.F. en la solución, en la alta concentración de aluminio y en la complejidad de las corrientes residuales.

La actividad de los residuos radiactivos, después de un determinado tiempo de enfriamiento, es casi debida tan sólo a unos pocos nuclidos. En la tabla 2.4 se muestra la disminución de la actividad con el tiempo, para los productos de fisión más activos en los residuos después de dos años de enfriamiento; donde se puede observar que al cabo de un cierto tiempo, no muy largo, más del 90% de la actividad total de los residuos es debida al cesio-137 y al estroncio-90, y que si se separan estos dos radioisótopos la actividad de los residuos disminuirá mucho más rápidamente. Esto unido a las posibles aplicacio-

TABLA 2.4

Variación de la actividad relativa de los P.F. con el tiempo (49)

P.F.	PORCENTAJE DE ACTIVIDAD TOTAL DE LOS RESIDUOS				
	2 años	10 años	15 años	20 años	40 años
Cs-137	6,00	37,0	42,3	44,0	44,5
Sr-90	7,04	44,0	50,0	52,9	53,4
Ce-144	60,00	0,28	0,0036	0,0001	-
Ru-106	6,00	0,16	0,0064	0,0002	-
Pm-147	20,30	17,80	6,15	1,88	0,016
Sm-151	0,124	0,88	1,08	1,27	2,0
Cm-155	0,44	0,14	0,025	0,0045	-
Sb-125	0,116	0,114	0,041	0,013	-
Tc-99	0,0007	0,0054	0,007	0,0085	0,014
Actividad total relativa (x)	100	13,1	10,2	8,6	5,1
Actividad total relativa (y)	86	2,53	0,75	0,28	0,1

(x) = Actividad total relativa, tomando 100 unidades para un tiempo de 2 años.

(y) = Actividad total relativa, si se han separado de los P.F. totalmente el cesio y el estroncio, tomando 100 unidades para un tiempo de 2 años sin separar cesio ni estroncio.

nes de estos radioisótopos, cuyo precio de venta podría cubrir el coste de su separación, ha hecho que desde el principio se tuviera presente esta idea y que se estudiara extensamente la recuperación de los productos de fisión haciéndose hincapié en los dos radionuclidos de vida larga dado que esta separación simplificaría notablemente el esquema de tratamiento y la eliminación de los residuos radiactivos.

En las separaciones radioquímicas los productos están presentes en muy pequeñas cantidades y, por tanto, la eficacia de la separación debe ser grande. Esta eficacia se ha medido por lo que se conoce como factor de descontaminación o actividad asociada con una unidad de masa del soluto en el producto. En los procesos con materiales nucleares se necesitan, además, elevadas purezas y se exigen factores de descontaminación del orden de 10^3 . Todo lo cual ha obligado a buscar agentes de separación que presenten gran selectividad por el producto deseado.

2.5.1. Separación de los P.F. por precipitación

Se ha estudiado (50,51) métodos de separación de los P.F. precipitándolos como hidróxidos. Del precipitado formado estarían excluidos los elementos alcalinos y alcalinotérreos; pero dependiendo del pH de precipitación y de la composición de la solución de residuos podrían coprecipitar o ser absorbidos por el precipitado gran parte del cesio y del estroncio junto con todos los demás productos de fisión, y, en cualquier caso, los factores de separación de estos radioisótopos no son muy altos.

La adición de sales de bario, plomo o estroncio y ácido sulfúrico o sulfato sódico a la solución ácida de residuos radiactivos (52-54) da como resultado la precipitación de estas sales que llevan consigo apreciables cantidades de estroncio-90. De entre estas sales la más efectiva para verificar esta coprecipitación fué la de bario (55); el estroncio debe ser separado posteriormente del bario por el método analítico clásico de precipitación del cromato con dicromato amónico en una disolución tampón de acetato, debiendo existir pocos interferentes. Otro inconveniente del método es la precipitación del sulfato de aluminio, que hay que evitar complicando aún más el proceso.

La separación de estroncio como oxalato se discute extensamente (56,57) observándose que llega a ser completa cuando la solución es calentada y está presente un exceso de amoníaco para que se alcance un pH alcalino regulado.

Se ha intentado la separación de cesio por precipitación con ferrocianuros, con fosfomolibdato amónico, o con ácido tungsteno-silícico (54,55,58,59); la mezcla, una vez agitada, hay que dejarla sedimentar toda la noche, siendo necesarios para una separación eficaz grandes tiempos de sedimentación.

El tetrafenil-borato sódico forma el $\text{CsB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ que tiene una solubilidad de 4 mg/1. a pH comprendido entre 2 y 4; pero la sedimentación es lenta (29,58). Los inconvenientes de este proceso son (60): que el mercurio debe ser separado previamente, que la sal tetrafenil-borato de cesio es suficientemente soluble como para necesitar un exceso de reactivo y una concentración previa, que se precisa añadir un complejante tal como el tartrato y elevar el pH con NaOH hasta un valor de 10 o superior para evitar la precipitación del aluminio y otros cationes, que el precipitado de tetrafenil-borato de cesio es fino y difícil de separar de la disolución, y, que la preparación de las disoluciones estables de tetrafenil-borato es muy laboriosa.

La selectiva insolubilidad de los alumbres de aluminio y cesio ha sido también aplicada a la recuperación de este último (58,61,62) de las mezclas de los productos de fisión.

Por tostación de los residuos a unos 300°C casi todos los nitratos de los productos de fisión se descomponen a excepción de los de los metales alcalinos y alcalino-térreos (51,63); una posterior lixiviación con agua separa tan sólo el 85% del estroncio y del cesio y quedan contaminados con otros productos de fisión.

Entre los nitratos más insolubles de los productos de fisión figura el de estroncio (45) lo que ha hecho pensar a algunos autores que este radioisótopo podría ser separado por precipitación con ácido nítrico concentrado. Solubilidades de esta sal en medio nítrico (51,64) y en medio nítrico y de aluminio

(65,66) a diversas temperaturas, así como los procesos a seguir, son dados en la bibliografía. Posteriormente, deben ser separados los constituyentes del precipitado, principalmente, el aluminio y el estroncio. Si la precipitación se realiza a temperatura superior a 60°C el nitrato de aluminio no precipita quedando solo el nitrato de estroncio (67,68). Inconvenientes de este método son que el ácido nítrico debe ser muy concentrado (fumante) siendo más difícil la operación y mayores los problemas de corrosión; y, que la recuperación tampoco es total.

En general, las técnicas de precipitación tienen el gran inconveniente de la dificultad del manejo de sólidos; y, en muchos casos, el de que los precipitados resultantes son altamente insolubles, lo que implica la dificultad de redisolución para posteriores tratamientos.

2.5.2. Separación por espumas

Cuando una disolución, conteniendo sustancias superficialmente activas, es espumada con un gas inerte, la espuma se enriquece en los solutos del líquido residual. Esta espuma puede ser recogida y condensada para suministrar un producto líquido rico en solutos de la disolución inicial. La característica sobresaliente de esta técnica es su particular eficacia para bajas concentraciones de los solutos.

Se encontró (69) que podrían separarse iones metálicos y concentrarse por tratamiento por espumas. Esto se hizo añadiendo a la disolución agentes espumantes capaces de complejar el ión metálico en la superficie activa. Este complejo se recogería entonces en la interfase gas-líquido formada durante la espumación y se llevaría en la espuma. La adición del complejante se hace debido a que, en general, los iones metálicos no son agentes superficialmente activos y deben ser complejados con una sustancia tensoactiva. Así, pues, el agente usado para esta separación debe poseer fundamentalmente dos características: ser superficialmente activo y selectivo para con el ión que se ha de separar.

Los agentes espumantes que han mostrado mejor selectividad

para el estroncio y el samario (70) son los ácidos amino-poli-carboxílicos. Se han obtenido enriquecimientos de cesio usando una combinación de ácido amino-polycarboxílico y tetrafenil-bo-rato de sodio. Se ha encontrado que el equilibrio de absorción superficial depende, en general, del tipo de agente espumante, de la concentración de los iones metálicos, del pH y de la tem-peratura.

En la Oak Ridge National Laboratory (71) y en la Radiation Applications, Incorporation (72,73) se ha trabajado en la sepa-ración por espumas con columnas para hacer el proceso continuo, utilizando un método combinado de precipitación y separación por espumas.

Este método de separación por espumas tiene la desventaja de que la presencia de iones metálicos polivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , ..) reduce la razón de enriquecimiento (74) de los productos de fisión causando a menudo la precipitación del agente espumante. Este fenómeno es debido al preferente complejamiento de estos iones por el agente espumante.

2.5.3. Separación de los productos de fisión por intercambio iónico.

El intercambio iónico fué descubierto en 1845 cuando el in-glés H.S.Thompson investigó la pérdida del ión amonio de un abono. Spence descubrió que de una solución amoniaca, después de pasar por una columna cargada con cierta tierra, el efluen-te no contiene sal amónica pero sí una considerable cantidad de sulfato de calcio. Sin embargo, fué J.T. Way quien investigó el fenómeno y demostró que el mecanismo era un cambio iónico implicando silicatos complejos que estaban presentes en la tie-rra (75).

En la recuperación de radioisótopos se ha encontrado una am-plitud variedad de usos para las resinas de intercambio iónico. Su uso, sin embargo, viene limitado (76) por la escasa estabi-lidad de las resinas bajo determinadas condiciones; por ejem-plo, las zeolitas son inestables en disoluciones medianamente ácidas; en tanto que, las resinas orgánicas se rompen a eleva-da temperatura. Por otra parte, la dosis de radiación caracte-

rísticas en los procesos de disoluciones radiactivas produce importantes cambios en la capacidad y selectividad de las resinas orgánicas expuestas a ella, por lo que el uso de intercambiadores iónicos en este campo se reduce exclusivamente a los intercambiadores inorgánicos. No obstante, la simplicidad del equipo industrial y la fácil posibilidad del control remoto ha hecho atractivo el proceso de recuperación de radioisótopos por intercambio iónico.

Los cambiadores minerales, tales como la montmorillonita, caolinita e illita, entre otros, (77,78) no han dado resultados enteramente satisfactorios sobre todo en orden a separar cesio-137 y estroncio-90 dado que los cationes polivalentes son preferentemente absorbidos por la arcilla, por lo que deben ser previamente separados estos iones.

Tanto el fosfomolibdato amónico (79) como el precipitado formado al mezclar molibdato o wolframato sódico con ferrocianuro potásico en medio ácido (80-83) se han utilizado también como resina cambiadora para separar el cesio. Después de la fijación la masa de la resina es volatilizada por cloruración a una temperatura de unos 300°C; los cloruros de molibdeno y hierro son más volátiles que el de cesio por lo que éste queda en el cambiador de ión junto con algunas impurezas (84). Algunas combinaciones de estos compuestos, tales como una mezcla de fosfomolibdato amónico y fosfato de zirconio (85), se han utilizado como resina cambiadora para separar cesio; pero el producto obtenido lleva como impureza gran cantidad de wolframio o molibdeno, procedente de la resina, habiendo de separarlo posteriormente por precipitación de estos últimos.

Los cambiadores inorgánicos más apropiados para trabajar en medio ácido son, generalmente, las sales ácidas de los metales hidrolizables tetravalentes (Zr, Ti, Zn, ...) y una serie de heteropoliácidos (86,87). Estos cambiadores inorgánicos pierden su capacidad de intercambio al aumentar la acidez, y a partir de concentraciones 3M en ácido son altamente solubles.

Han sido introducidos por la Société D'Etudes, de Recherches et s'Applications pour l'Industrie (SERAI) de Bruselas, unas

resinas cambiadoras con la marca registrada de ABEDEM (88-90) que han sido utilizadas para separar cesio de los residuos radiactivos. Son fosfatos de titanio y estaño de fórmula general: $[(\text{MeO})_x \cdot (\text{PO}_4\text{H}_2) \cdot (\text{OH})_z]$, donde los grupos intercambiables $-\text{PO}_4\text{H}_2$ y $-\text{OH}$ están fijados a un esqueleto rígido formado por el óxido metálico correspondiente. Estos fosfatos son solubles en soluciones alcalinas y el de titanio es también debilmente soluble en ácidos inorgánicos; su capacidad de intercambio no se altera por la radiación y presentan una marcada resistencia a variar con la temperatura.

Se han utilizado también (91,92) zeolitas sintéticas, particularmente, aluminosilicatos para separar el cesio de los residuos radiactivos. Uno de estos aluminosilicatos sintéticos es conocido con el nombre comercial de DECALSO (93) que se ha utilizado en la Hanford con éxito para separar el cesio-137. La elución del metal alcalino se realiza con solución de ión amonio. Un inconveniente de las zeolitas como cambiadoras de ión es su baja estabilidad química (87) a concentraciones de ácido nítrico superiores a 1 molar.

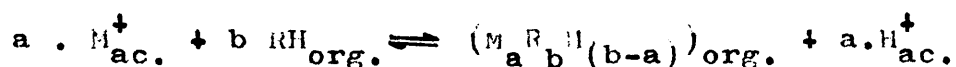
La separación de estroncio-90 por intercambio iónico ha resultado más difícil y no tan satisfactoria. El único intercambiador iónico eficaz para recuperar el estroncio es el ácido poliantimónico ($\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{K}_2$) o alguno de sus polímeros (84,94, 95); el estroncio una vez fijado se eluye con sales de plata o plomo, pero ésto acarrea problemas como el de la separación posterior del radioisótopo de estos elementos. La cloruración y volatilización de la resina cargada da como producto final el cloruro de estroncio; pero los problemas que aparecen entonces son la reducción del antimonio pasando el pentacloruro a tricloruro y la posterior descomposición dando cloro libre. Por otra parte, la más fácil separación del estroncio por extracción con disolventes ha hecho que se abandone el método de intercambio iónico para recuperar este radioisótopo.

2.5.4. Separación de los P.F. por extracción líquido-líquido

Dada la pequeña concentración en que se encuentran los pro-

ductos de fisión en las soluciones residuales y la gran pureza que ha de obtenerse en estas separaciones radioquímicas, se han buscado disolventes de muy alta selectividad por los productos deseados.

Se han probado (96,97) algunos agentes de extracción para el cesio tales como la dipicrilamina, DPA, (2,2'-4,4'-6,6'-hexanitrodifenilamina), el tetrafenilborato, algunos polihaluros (F_6P^- , BF_4^- , $A_5F_6^-$, ...); así como otros (98) del tipo N-N-dibutilacetona, clorhidrato de lauramina, sulfato de guanilurea, estereato de guanidina, etc. Se ha observado, sin embargo, (100-102) que los mejores agentes de extracción para separar el cesio son los fenoles sustituidos, trabajándose con disolventes tales como el p-dodecil-fenol, (PDP), o-fenil-fenol, (OPP), 4-cloro-2-fenil-fenol, (PCOPP), 4-cloro-2-bencil-fenol, (PCOBP) y 4-sec-butil-2- α -metil-bencil-fenol, (BAMBP), que han dado buenos coeficientes de extracción. De todos estos disolventes ensayados el más utilizado (103,104) para separar el cesio fué el BAMBP que presentaba ciertas ventajas sobre los demás por su elevado coeficiente de extracción, por su escasa solubilidad en la fase acuosa y por su gran selectividad para con el metal alcalino. El mecanismo de la reacción se puede suponer inicialmente como un intercambio entre el hidrógeno del fenol y el ión metálico:



donde RH es el fenol sustituido y los subíndices ac. y org. se refieren a las fases acuosa y orgánica respectivamente. A pesar de que de la estequiometría más simple se suponen ambos coeficientes a y b iguales entre sí e igual a la unidad, los ensayos realizados indican que b es mayor que 1 llegando a tomar valores de 3, y hasta 6, en algunos casos; por ello se han dado (96, 105) varios tipos de reacciones posibles sobre todo cuando se usa como disolvente mezclas de BAMBP con ácidos orgánicos que dan una más amplia escala de pH para la extracción (106-108). Una mezcla de BAMBP y ácido Di-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHHPA) coextraen el cesio, estroncio y las tierras raras de soluciones ácidas (pH = 3 - 14), pero el fenol extrae

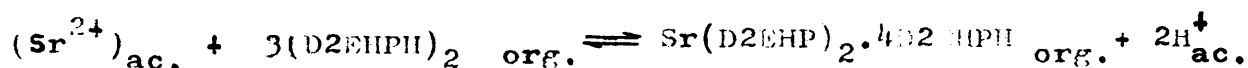
mejor el cesio a elevado pH si está solo, mientras que el estroncio es mejor extraído por el D2EHPH si el BAMBP no se encuentra presente.

Un inconveniente general de los fenoles es que debido a que son ácidos muy débiles no están lo suficientemente ionizados a valores de pH inferiores a 10 para dar apreciables extracciones de cesio (en el caso del BAMBP el pH debe estar comprendido entre 12,5 y 13 (109)) con lo que si la solución contiene mercurio precipitaría el correspondiente hidróxido a no ser que el ión mercuríco se complejara (110) previamente con yoduro y los iones trivalentes (Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.) con tartrato para evitar su precipitación. El BAMBP tiene además la desventaja de que se degrada notablemente con soluciones ácidas de nitrato y nitrito (9, 111) nitrándose las cadenas laterales, principalmente el átomo de carbono terciario del grupo sec-butilo, lo cual hace que pierda gran parte de su poder de extracción por lo que ha dejado de utilizarse.

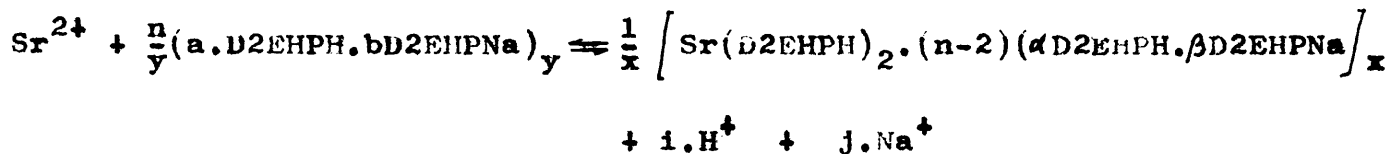
Existe una extensa bibliografía (97,98,100-102, 104,112-123) sobre la extracción líquido-líquido del estroncio utilizando como disolvente una mezcla de ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico ($(C_2H_5-C_6H_{12}O)_2P-O(OH)$), designado comunmente D2EHPA, su sal sódica y fosfato de tributilo (TRP).

El D2EHPA puro es un líquido incoloro, de peso molecular 322,4, de gran densidad y viscosidad ($d=0,977$ gr/cc. y $v=53,0$ centipoises) por lo que debe diluirse bastante para hacerle más fluido, poco soluble en agua y excelente agente de extracción para el estroncio y las tierras raras.

Se puede considerar en principio (124,125) que la reacción entre el ión estroncio y el D2EHPA es:



aunque esta reacción depende de las diversas condiciones en que se verifique, siendo la ecuación más general, sugerida por Mc Dowell (126):



La constante de equilibrio de la reacción, tomando la ecuación más sencilla para simplificar, será:

$$K = \frac{[\text{Sr}(\text{D2EHP})_2 \cdot 4 \text{D2EHPH}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Sr}^{2+}] \cdot [(\text{D2EHPH})_2]^3}$$

por otra parte, el coeficiente de distribución del estroncio será:

$$E = \frac{[\text{Sr}(\text{D2EHP})_2 \cdot 4 \text{D2EHPH}]}{[\text{Sr}^{2+}]}$$

y utilizando el valor de la constante:

$$E = \frac{K \cdot [(\text{D2EHPH})_2]^3}{[\text{H}^+]^2}$$

y, por tanto, el coeficiente de extracción del estroncio será tanto mayor cuanto menor sea la concentración de ión hidrógeno en la fase acuosa, es decir, cuanto mayor sea el pH; sin embargo, las experiencias realizadas indican que existe un valor máximo del coeficiente de extracción a pH comprendido entre 4,5 y 5,5, lo que hace suponer que a pHs elevados deja de existir el dímero $(\text{D2EHPA})_2$ haciéndose mucho más pequeño el numerador de la última expresión.

El TBP no juega papel alguno en la reacción, pero es añadido para mantener la miscibilidad del D2EHPNa en la fase disolvente.

Para separar el estroncio se verifican tres ciclos de extracción a distinto pH; en el primero, llevado a pH comprendido

entre 4,5 y 6, se extraen conjuntamente el estroncio y las tierras raras. Una vez reextraídos ambos con ácido nítrico 2N se verifica un segundo ciclo de extracción a $\text{pH} = 2$, para el que el coeficiente de extracción del estroncio es muy pequeño, ($\sim 0,05$), y se separan las tierras raras. Un tercer ciclo a $\text{pH} = 6$, se realiza finalmente para purificar y concentrar el estroncio. En los tres ciclos, una posterior reextracción con ácido nítrico 2N dejan, tanto el estroncio como las tierras raras, en esta fase acuosa permitiendo la recuperación del disolvente que se lleva a cabo tratándolo con carbonato y tartrato sódicos y una subsiguiente acidificación.

En esta extracción el pH puede ser fácilmente controlado en la escala comprendida entre 4,2 y 6,5 puesto que el sistema D2EHPH - D2EHPNa, en la fase orgánica, implica una disolución tampón que puede ser suplementada, para regular el pH , por algún tampón del tartrato en la fase acuosa.

La disolución de residuos debe ser complejada con tartrato o citrato antes de su neutralización para evitar que precipiten los hidróxidos de aluminio, hierro, cromo, etc. La cantidad de estos complejantes añadida a la disolución acuosa debe ser la menor posible ya que el coeficiente de extracción del estroncio disminuye al aumentar la concentración de tartrato.

Es también importante la cantidad de ión sodio en la disolución por lo que la bibliografía aconseja que se verifique la neutralización con sosa de molaridad no superior a 5 para que la concentración de sodio no sea tan grande que rivalice con el estroncio en la extracción con D2EHPA.

Finalmente, se ha de destacar que al aumentar la temperatura (127) disminuye el coeficiente de extracción del estroncio, mientras que, por el contrario, aumenta el de cesio.

Todas estas anomalías no explicadas concluyen en que es poco conocido el mecanismo de la separación del estroncio con D2EHPA, a pesar de lo cual, este método es el actualmente más utilizado y más estudiado. No ocurre así en cuanto a la separación

ción del cesio con fenoles que tiende a abandonarse dado que hay que llevar la disolución a pH elevado diluyéndola notablemente y debido a que algunos de estos fenoles no son lo suficientemente estables.

2.6. DESTRUCCION DEL ACIDO NITRICO

Se han estudiado métodos de descomposición de este ácido por electrolisis (128,129) habiéndose observado una gamma de productos de la reducción electrolítica que van desde el NO_2H hasta el NH_4^+ . El principal problema con que tropieza este método de destrucción del ácido nítrico es la corrosión de los electrodos, incluso los de platino.

La destrucción química se ha llevado a cabo normalmente con formaldehído o con ácido oxálico (128,130) produciéndose en la reacción CO_2 , agua y vapores nitrosos que se desprenden a la atmósfera con lo que se reduce apreciablemente el volumen de la solución. Se ha utilizado el azúcar (131) que produce los mismos resultados que los productos orgánicos citados con la gran ventaja de ser un producto comercial más económico y produciendo además en su descomposición algunos compuestos como tartratos y oxalato que sirven al mismo tiempo para complejar los iones cuyos hidróxidos pueden precipitar en la neutralización posterior.

CAPITULO III

MATERIAL Y EQUIPO

3.1. MATERIAL Y EQUIPO PARA LA SEPARACION Y DESCONTAMINACION DEL NITRATO DE ALUMINIO NONAHIDRATADO (NAN).

Para los estudios, realizados en discontinuo, de la separación del NAN se ha construido el equipo cuyo esquema se representa en la figura 2 y cuya fotografía, una vez montado, se observa en la figura 3. Los aparatos se han construido en acero inoxidable austenítico AISI-304 ya que en ellos se había de trabajar con disolución de ácido nítrico concentrado; no se utilizó vidrio debido a la alta radiactividad de las disoluciones empleadas, ya que la radiactividad modifica la estructura del vidrio, haciéndole más frágil.

Las tuberías y válvulas por las que han de pasar disoluciones radiactivas son también de acero inoxidable por el mismo motivo. Se han utilizado tuberías de acero inoxidable de tres diámetros distintos: 8x12 ϕ mm., 10x12 ϕ mm. y 6x10 ϕ mm. Las válvulas de acero inoxidable utilizadas son siete; cuatro de aguja y tres de esfera de paso todo o nada, marca ISO y de 3/8". Las tuberías por las que pasan líquidos no radiactivos (disoluciones de calefacción y refrigeración) son de tubo flexible de polivinilo. Aquellas otras tuberías por las que pasa aire a presión son en parte de cobre de 6x8 ϕ mm. y en parte de tubo flexible de polivinilo. Asimismo son de tubo de polivinilo las tuberías conectadas a la línea de vacío. Dos válvulas de plástico de tres vías se utilizan para conectar los aparatos al vacío y a la atmósfera. Las demás válvulas dedicadas a la distribución de las disoluciones de calefacción y refrigeración son de latón y cierre tipo aguja.

En esencia el equipo está compuesto de un evaporador, un cambiador de calor, un fusor-cristalizador y dos tanques de recepción, además de los aparatos de medida y control necesarios.

Para la protección de la radiactividad se blindó el equipo, en las partes necesarias, con ladrillos de plomo de cinco centímetros de espesor (fig. 4) y tras una revisión llevada a cabo por técnicos de la División de Medicina y Protección de la JEN se pudo comenzar a trabajar con él.

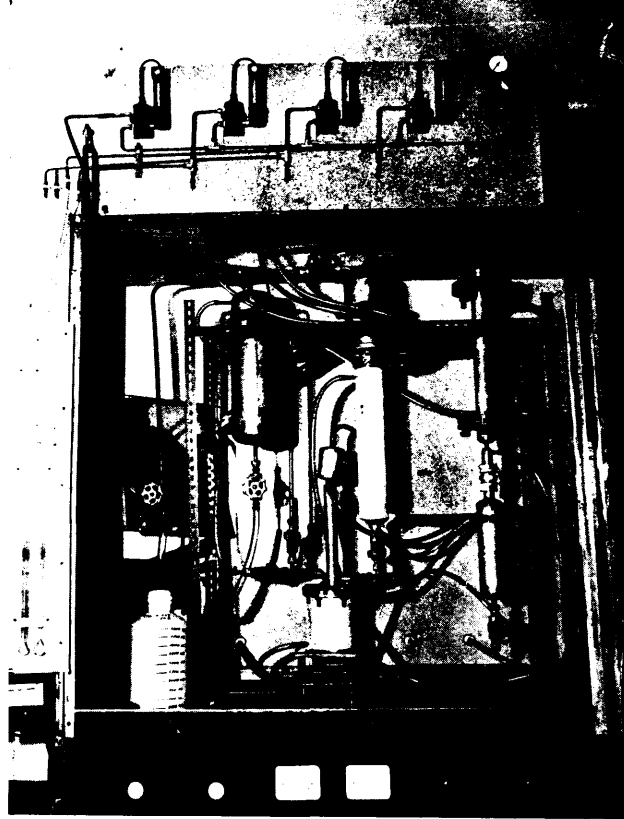


FIG. 3.- FOTOGRAFIA DEL EQUIPO UTILIZADO PARA
DESCONTAMINAR EL NAN.

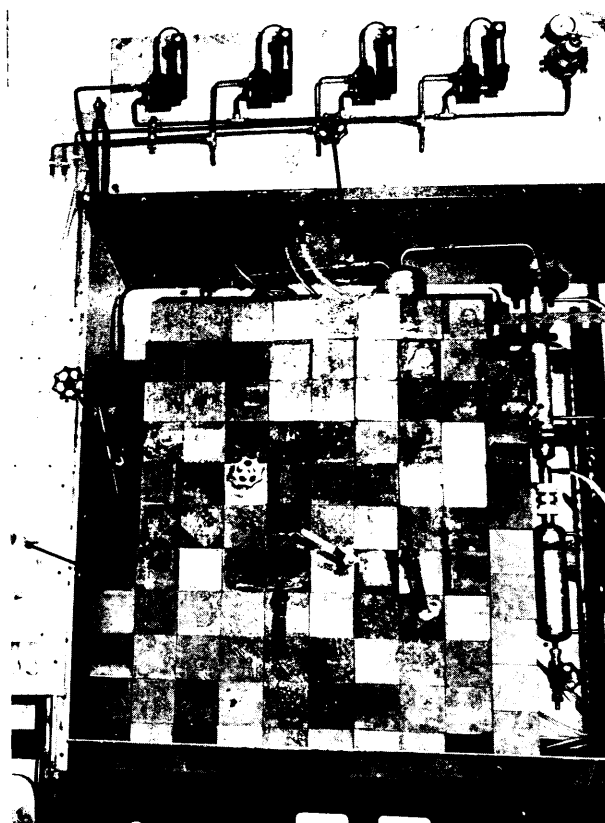


FIG. 4.- FOTOGRAFIA DEL EQUIPO, UNA VEZ BLINDADO,
UTILIZADO PARA DESCONTAMINAR EL NAN.

3.1.1. Evaporador

Se ha construido el evaporador para concentrar la disolución de residuos de alta radiactividad eliminando gran parte del agua y dejando solamente la necesaria para que pueda cristalizar el nitrato de aluminio con nueve moléculas de agua. Este evaporador se utiliza también para concentrar la disolución de los productos de fisión una vez que se ha separado el aluminio. En él se trabaja a vacío (unos 100 mm. de mercurio de presión) para que la temperatura de ebullición no sobrepase los 60°C ya que a la presión atmosférica el ácido nítrico a ebullición es altamente corrosivo.

Como la ebullición a vacío es bastante violenta se ha adaptado al cuerpo del evaporador una cabeza de expansión de 200 ϕ mm. por 300 mm. de altura provista de tres cortaproyecciones para que no se arrastre líquido alguno con el vapor. Debido a que el nivel de la disolución en el interior del evaporador se va a medir por diferencia de presiones, se ha construido de forma alta y estrecha su cuerpo, de dimensiones 80 ϕ mm. y 60 cm. de altura. Dado que el evaporador es estrecho y ha de llevar en su interior los tubos para efectuar las medidas de nivel y densidad por borboteo de aire se le ha dotado de camisa de calefacción en lugar de utilizar tubos o serpentín.

A este aparato llegan dos tuberías de 8x12 ϕ mm. por su parte más superior; una (a, fig. 5) por la que sale el vapor y, la otra (b) por la que se introduce la disolución de alimentación. De su base inferior sale una tubería (c) de 8x12 ϕ mm. que se utiliza para pasar la disolución concentrada, a través de una válvula de esfera (VA), al fusor-cristalizador. Tres tuberías (d) de 6x10 ϕ mm. de las que una llega al fondo del aparato, otra a cinco centímetros del fondo y la tercera queda cortada a la entrada, entran en él en la parte troncocónica que une la cabeza de expansión con el cuerpo del evaporador; a través de estas tuberías se borbotea aire a presión para la medida de nivel y densidad. La camisa de calefacción, finalmente, tiene dos tuberías de 10x12 ϕ mm. de entrada y salida del líquido calefactor.

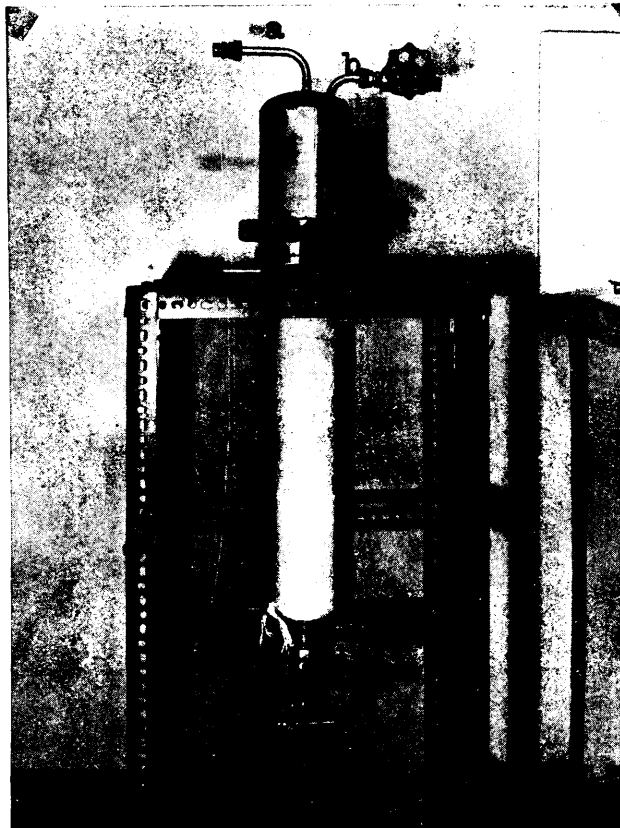


FIG. 5.- FOTOGRAFIA DEL EVAPORADOR DE ACERO INOXIDABLE UTILIZADO .



FIG. 6.- FOTOGRAFIA DEL CAMBIADOR DE CALOR Y DEL TANQUE RECEPTOR DEL CONDENSADO.

3.1.2. Cambiador de calor

Los vapores que salen del aparato anterior se condensan en un cambiador de calor (fig. 6) unido a él a través de una tubería (a) de $8 \times 12 \text{ } \phi \text{ mm}$. Este aparato es tubular de un solo paso y lleva cinco tubos, de $8 \times 12 \text{ } \phi \text{ mm}$. y 50 cm. de longitud, en su interior que van mandrinados a sendas placas en los extremos del cuerpo del cambiador de calor. Las dos cabezas del aparato van unidas al cuerpo por sendas bridas locas entre las que se encuentran unas juntas de teflón. La carcasa tiene un diámetro de 80 mm. y 50 cm. de longitud. La refrigeración se realiza con agua corriente que pasa entre la carcasa y los tubos. El aparato está colocado de forma vertical, circulando en contracorriente el líquido que se condensa en el interior de los tubos y el agua de refrigeración en su exterior.

3.1.3. Fusor-cristalizador

Es un recipiente de acero inoxidable cuyo diámetro interior es de 100 mm. y cuya altura es de 24 cm. (fig. 7), a su alrededor lleva una camisa de $140 \text{ } \phi \text{ mm}$. por la que pueden circular alternativamente las disoluciones de calefacción y refrigeración. Una brida de acero inoxidable con seis tornillos de sujeción y junta de teflón cierra la parte superior del recipiente. Por esta parte superior entran cuatro tuberías; una de ellas es un refrigerante (R) de camisa, de 30 cm. de altura y $28 \times 30 \text{ } \phi \text{ mm}$. del tubo exterior y $10 \times 12 \text{ } \phi \text{ mm}$. del interior. Otra tubería (c) de $8 \times 12 \text{ } \phi \text{ mm}$. es por la que pasa la disolución concentrada desde el evaporador. Un tubo ciego de $8 \times 12 \text{ } \phi \text{ mm}$. (f, fig. 8) llega hasta 2 cm. del fondo y en él se introduce una sonda termométrica para medir la temperatura del interior del aparato. Finalmente, un tubo (e) de $6 \times 10 \text{ } \phi \text{ mm}$., que llega hasta el fondo y en su parte inferior lleva soldada una placa de acero inoxidable con taladros de $0,5 \text{ } \phi \text{ mm}$. (fig. 8) sirve para succionar con vacío el líquido sobrenadante después de la cristalización del NAN. Esta última tubería, una vez fuera del aparato, se deriva en dos con sendas válvulas de esfera, una de las cuales (VC) llega hasta un tanque de recepción del líquido; por la otra (VB) se introduce al aparato aire a presión cuando no se succiona el líquido de éste para que la disolución no pase a

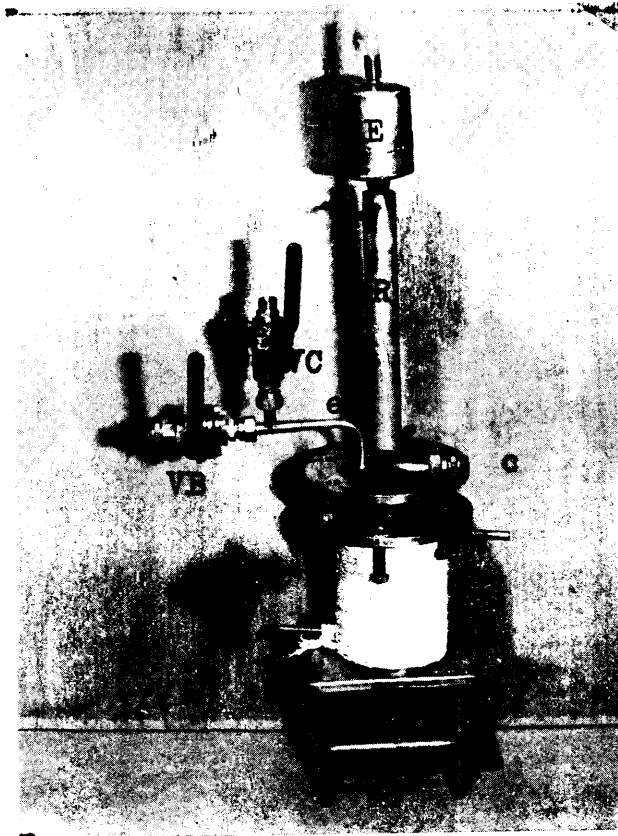


FIG. 7.- FOTOGRAFIA DEL APARATO DE FUSION-CRISTALIZACION .

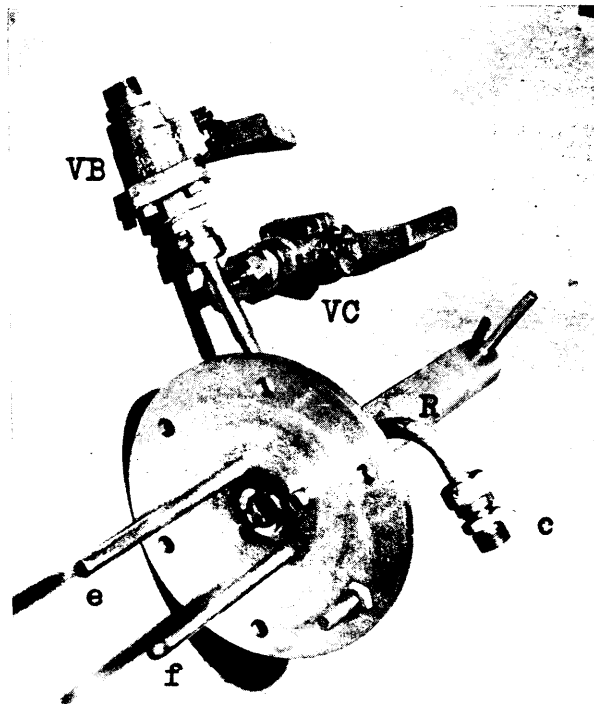


FIG. 8.- DETALLE DE LA PARTE SUPERIOR DEL APARATO DE FUSION-CRISTALIZACION .

través de la placa taladrada y llene el tubo taponándole al cristalizar en su interior el NAN. En la parte superior del refrigerante se ha adicionado una cabeza de expansión (E) con varios cortaproyecciones para que al dejar de succionar con vacío y hacer pasar aire a presión este golpe brusco no envíe por encima de este punto gotas de disolución. A partir de aquí una tubería de polivinilo lleva los gases hasta una chimenea.

3.1.4. Tanques de recepción

En el equipo existen dos tanques de recepción de las disoluciones. Ambos están contruídos también en acero inoxidable AISI-304. Uno de ellos, unido al cambiador de calor (fig. 6), es donde se recibe el condensado; tiene 100 ϕ mm. por unos 30 cm. de altura, y, en su parte inferior, una válvula, de acero inoxidable (VD) de 3/8" y de cierre tipo aguja, da salida a la disolución allí almacenada. Dado que no se verifica ninguna operación que lo impida, en este recipiente y, ya que la disolución en él almacenada es poco radiactiva, el nivel se mide directamente a través de un tubo de vidrio situado al exterior del tanque. una tubería que sale de la parte intermedia entre el condensador y este depósito sirve para aplicar vacío al equipo formado por el evaporador, condensador y tanque.

El otro tanque de recepción, de 200 ϕ mm. y 60 cm. de altura, va unido, a través de una tubería de acero inoxidable (f) de 8x12 ϕ mm. y una válvula de esfera (VC), con el fusor-cristalizador (fig. 2); en él se almacena el ácido nítrico que lleva los productos de fisión. Por su parte inferior, una válvula de aguja (VE) igual a las anteriores, da salida a la disolución. Un tubo de vidrio exterior al tanque sirve de indicador de nivel; la radiactividad aquí no es problema en cuanto al tubo de vidrio se refiere ya que la cantidad de disolución en el interior de éste es mínima y el tiempo de estancia de la disolución en el tanque se procuró que fuera pequeña; sin embargo, como medida de precaución para no recibir dosis radiactivas en los ojos, la medida de nivel no se efectuaba directamente sino a través de un espejo (figs. 3 y 4). En este tanque se aplica el vacío, a través de una tubería situada en la parte superior, con el que se succiona el líquido que existe en el fusor-cristalizador.

3.1.5. Aparatos para calentar y enfriar la mezcla frigorífica

Dos baños termostáticos de doble pared se utilizaban para mantener una disolución de etilén-glicol-agua a la temperatura deseada. En uno de ellos la mezcla se mantenía a 85°C con un termostato Tecam Tempette TE-1 con escala de temperatura de hasta 95°C, con bomba centrífuga de circulación de un caudal de 6 litros/minuto, y una resistencia de calefacción de 1.000 W.

En el otro baño la temperatura de la mezcla es ligeramente inferior a los 0°C hasta los que se enfría con un refrigerador eléctrico tipo compresor, Tecam dip cooler, de la Tchne Ltd. Duxford Cambridge, de 220 V, 50 ciclos y 120 W. La temperatura es mantenida con un termostato, Tecam Tempunit TU-8, de la misma casa, con escala de temperaturas regulada entre -20°C y 60°C, bomba centrífuga de circulación con un caudal de 6 litros/min., y resistencia de calefacción de 500 W.

3.1.6. Aparatos de medida y control

Medida de nivel, densidad y concentración

Como ya se ha dicho la medida de nivel en los dos tanques de recepción se verifica con sendos tubos de vidrio como indicadores. Más dificultad ofrecía esta medida en el evaporador ya que allí se llevaba a cabo una operación de concentración y la disolución concentrada de NAN que estuviera en el tubo de vidrio exterior, si con éste se tratara de medir el nivel, se enfriaría en él cristalizando y taponándole. Por ello la medida de nivel se efectuaba en el evaporador con sondas neumáticas. Existían, pues, tres tubos de 6x10 \emptyset mm. de los que uno llegaba hasta el fondo del evaporador; otro, hasta una distancia conocida, H, del fondo; y el tercero en la parte superior del aparato donde nunca estaba en contacto con la disolución del interior. Estos tubos se prolongan fuera del aparato donde iban unidos a unas válvulas "no retorno" de vidrio, de cierre por flotación del obturador, por lo que en caso de una sobrepresión en el evaporador el líquido no podría pasar de este punto. A partir de estas válvulas las tuberías se prolongan con tubo flexible de polivinilo primero, y luego, con tubería de cobre hasta una bifurca-

ción donde un racor en T las deriva hacia unos manómetros diferenciales de tubo de vidrio en U con disolución acuosa en su interior, y hacia unos rotámetros de purga, de la casa Fisher-Porter, con válvulas de aguja incorporadas y regulador de presión diferencial, mediante los que se mide, ajusta y regula un caudal permanente de aire, de 30 litros/hora, procedente de un mano-reductor SEO al que llega desde un compresor que abastece al edificio de aire a presión.

En la fig. 9 se da un esquema del sistema de medida de nivel y densidad en el evaporador. Las presiones de las tres líneas de aire que salen de los rotámetros serán:

$$P_1 = P + h.d + p_1$$

$$P_2 = P + (h - H).d + p_2$$

$$P_3 = P + p_3$$

donde:

d = densidad de la disolución en el evaporador

h = altura del nivel del líquido en el evaporador

H = diferencia de altura entre las dos tuberías introducidas en la disolución (conocida por construcción del aparato)

p_n = pérdida de carga en la línea "n"; pero dado que las tres líneas son de la misma naturaleza e igual longitud podemos suponer que $p_1 = p_2 = p_3$, y las pequeñas diferencias se tienen en cuenta en la corrección del sistema dando a la altura H un valor corregido.

Por tanto: $P_1 - P_3 = h.d$

de donde:

$$h = \frac{P_1 - P_3}{d} \quad (3.1)$$

por lo que conociendo la densidad de la disolución y la diferencia de lecturas en el manómetro diferencial se puede conocer el nivel del líquido en el evaporador.

Por otra parte: $P_1 - P_2 = H.d$

de donde:

$$d = \frac{P_1 - P_2}{H}$$

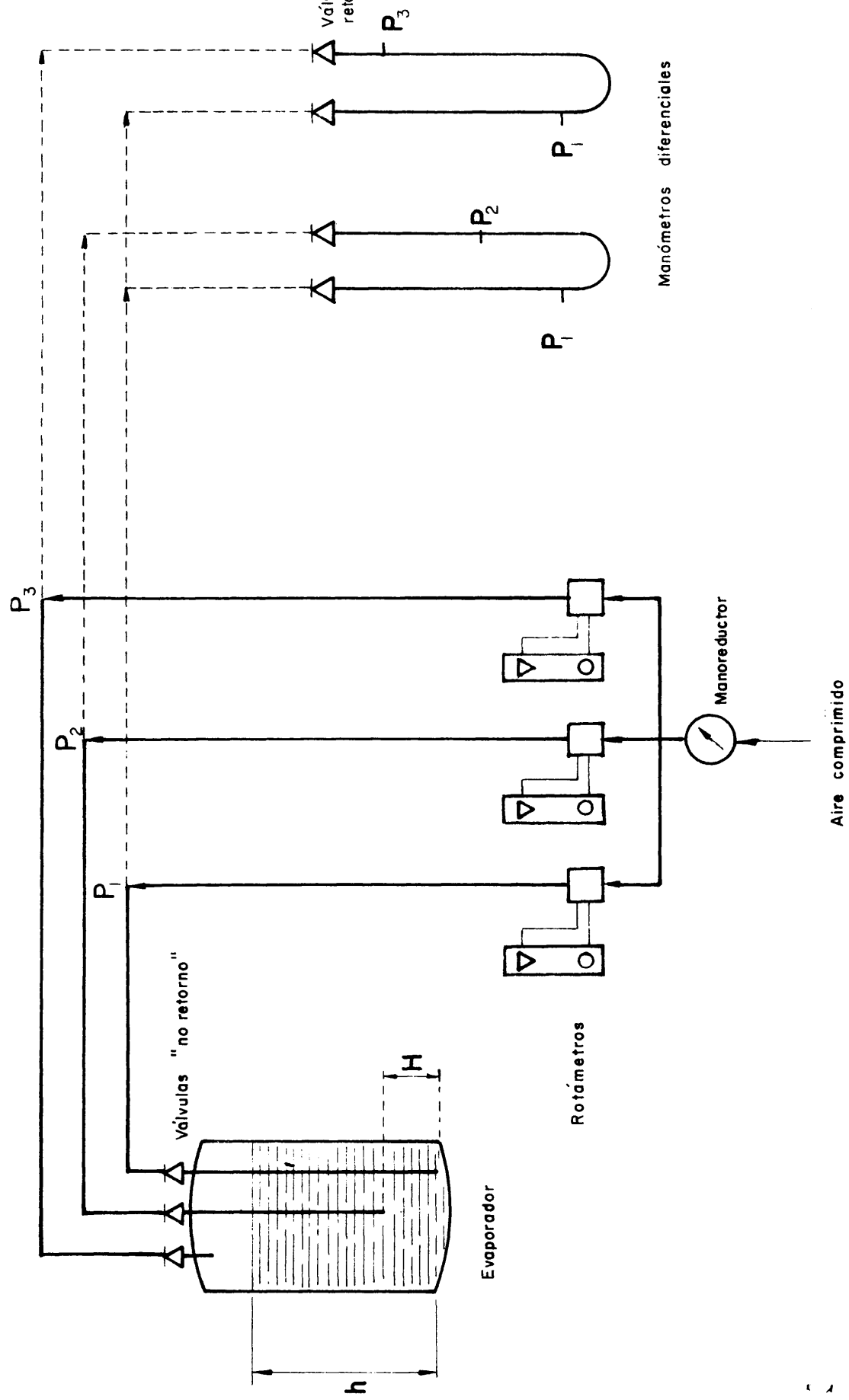


FIG. 9.- ESQUEMA DE LA MEDIDA DEL NIVEL Y LA DENSIDAD EN EL EVAPORADOR.

por lo que se puede conocer la densidad de la disolución, que sustituyendo en la expresión (3.1) se obtendrá:

$$h = \frac{P_1 - P_3}{P_1 - P_2} \cdot H$$

es decir, que leyendo la diferencia de alturas entre los dos ramales de ambos magistrales se puede conocer el nivel del líquido en cada momento; y como se conoce, por construcción, el diámetro interior del evaporador se puede saber el volumen de la disolución y, por tanto, su concentración respecto a la de la alimentación inicial.

Medida a distancia de la temperatura

En las operaciones de fusión y cristalización del NAN se debe medir la temperatura para tener un control adecuado de las operaciones y, de esta manera, lograr un perfecto funcionamiento de acuerdo con las condiciones prefijadas.

La medida de la temperatura se lleva a cabo mediante un termómetro de resistencia de platino cuya sonda se encuentra introducida en un tubo ciego de acero inoxidable situado en el fusor-cristalizador. El valor de la temperatura se lee en un teletermómetro indicador, con escala de -5°C a 100°C , situado en un panel exterior al recinto de operación (fig. 4). Un interruptor situado junto al indicador de temperatura pone o para el funcionamiento del termómetro. Tanto el indicador como la sonda termométrica fué suministrado por la casa Fisher-Porter de Madrid.

3.1.7. Sistema de fusión-cristalización propuesto para la descontaminación del NAN.

Dado que para descontaminar apreciablemente el NAN es necesario fundirlo y cristalizarlo varias veces y en la etapa con que se trabajó (párrafo 3.1.3.), para cada operación de fusión-cristalización hay que añadir nuevo ácido nítrico, la disolución de productos de fisión se diluye notablemente. Este incon

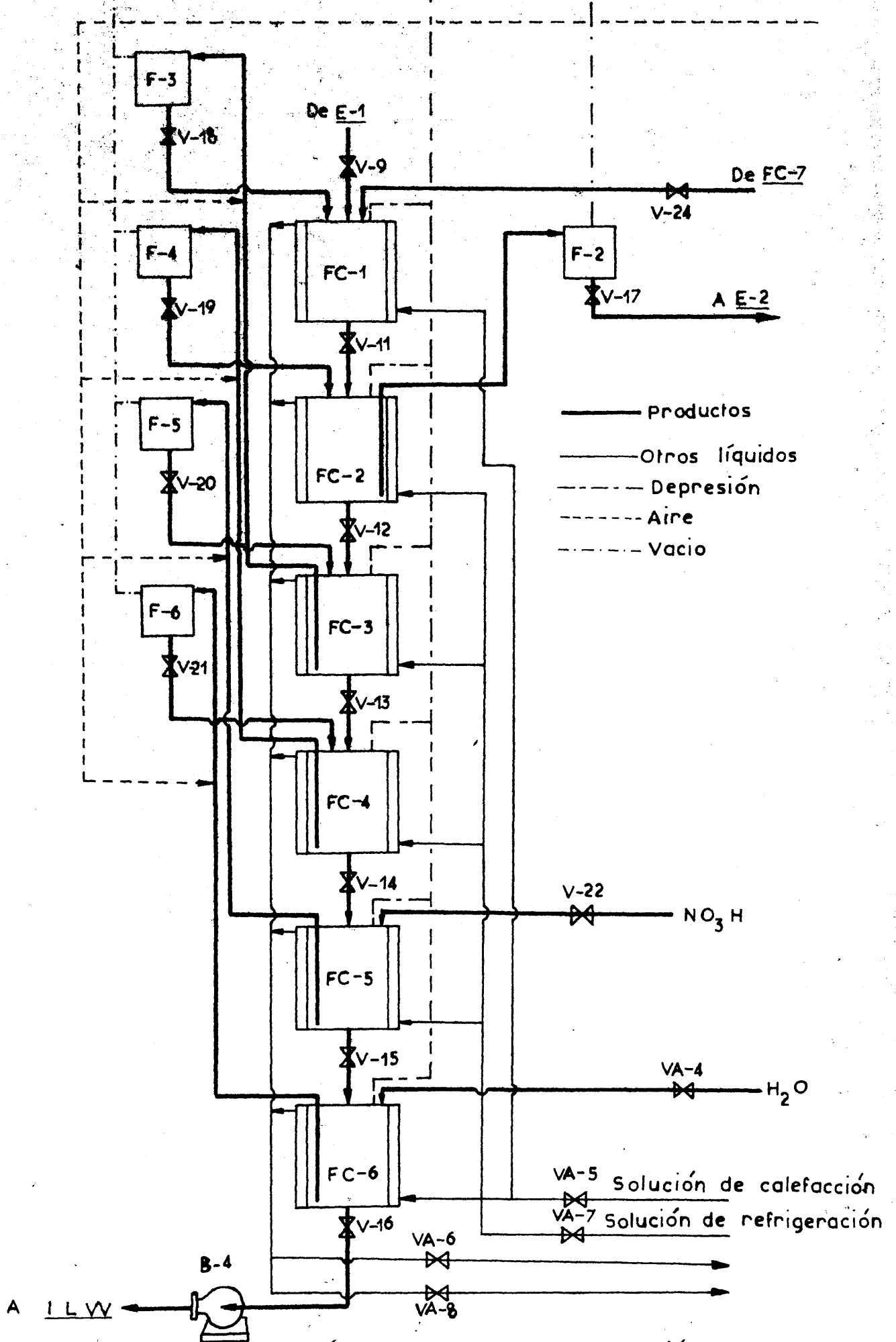


Fig. 10. - Etapas de Fusión-cristalización

veniente se puede evitar montando en serie varias etapas de fusores-cristalizadores tal y como se representa en la figura 10, por las que fluyen en contracorriente el ácido nítrico, que arrastra los productos de fisión, y el NAN. Una gran desventaja de este aparato con varias etapas es la numerosa cantidad de válvulas y tuberías que ha de tener y, por tanto, su difícil manejo.

Un aparato ideado y diseñado para verificar de una forma más continua la separación y descontaminación del NAN y con menor consumo de ácido nítrico no diluyendo, por tanto, la disolución de productos de fisión, es el representado en la figura 11. Consta de dos calderines situados a distinto nivel; uno de ellos F, lleva adaptado a su parte superior un refrigerante de camisa, R, en el que cristaliza, durante el ascenso de la disolución, el NAN, cuyos cristales son empujados hacia abajo por un agitador helicoidal que además de esta función ejerce la de agitar la disolución en el calderín. Por la parte superior del refrigerante una tubería, s, sirve de rebosadero por donde la disolución, ya fría y sin aluminio pasa al segundo calderín, E; donde se hierve destilando el ácido nítrico, que se condensa en el cambiador de calor, C, y líquido fluye, a través de la tubería, B, hasta el calderín F, donde comienza el ciclo de fundir y cristalizar el NAN. Ambos calderines llevan un tubo que llega hasta el fondo y por los que se succionan los líquidos del interior. Las experiencias, con trazadores radiactivos y disolución de residuos de alta actividad diluida, fueron realizadas en un aparato de vidrio cuya fotografía puede apreciarse en las figuras 12 (aparato funcionando; en el calderín inferior se funde el NAN que cristaliza en el refrigerante) y 13 (aparato al final de la operación; el NAN se encuentra cristalizado en el calderín inferior). Se halla en trámites la patente de invención de este sistema cuya solicitud fué admitida el 6 de Diciembre de 1.969 con el nº 374.349.

3.1.8. Productos químicos utilizados en la separación del NAN

Para realizar estas experiencias se ha utilizado Nitrato de Aluminio nonahidratado, reactivo químico, de la casa Probus.

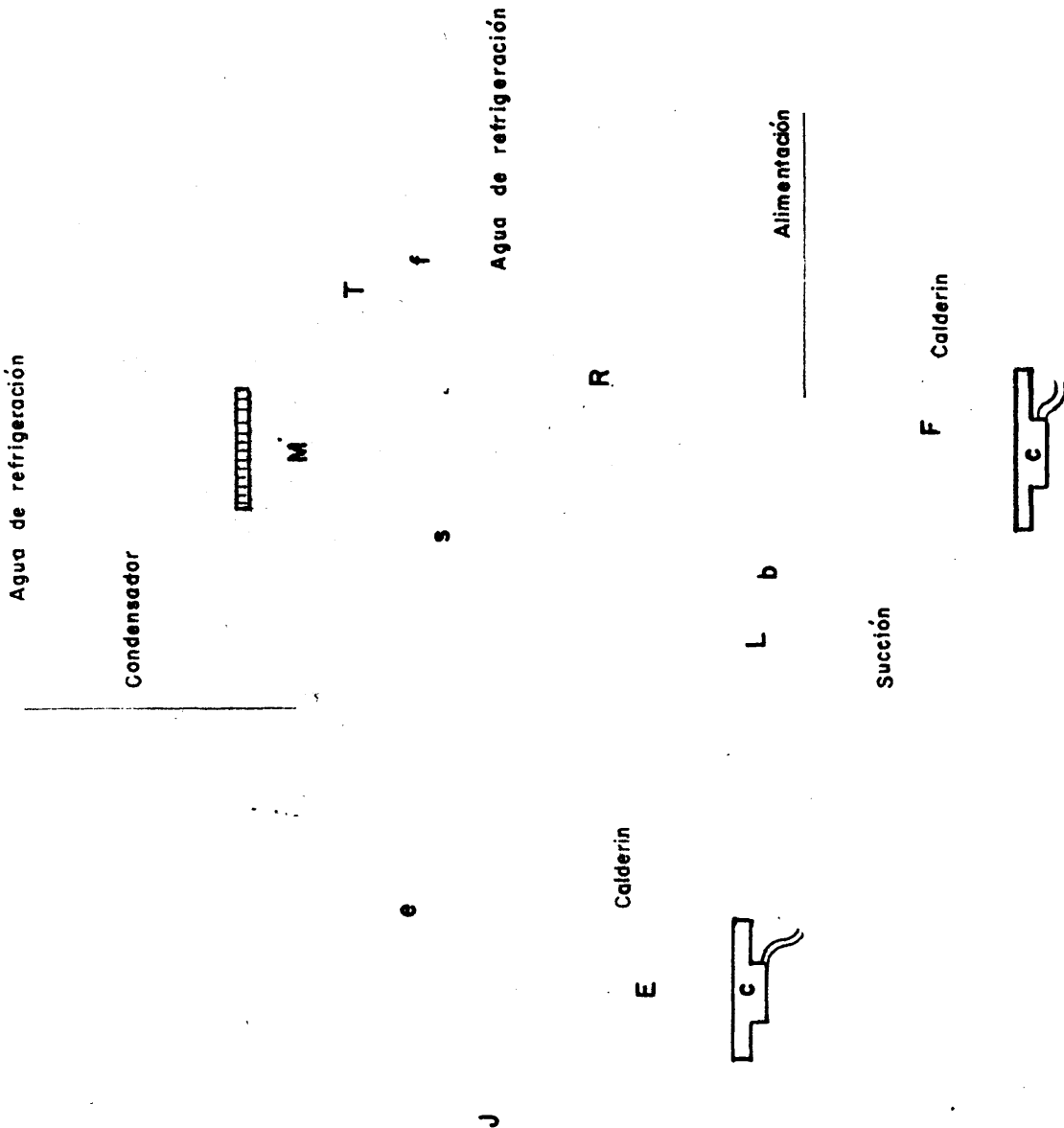


FIG. II.- APARATO PROPUESTO PARA LA DESCONTAMINACION DEL NAN.

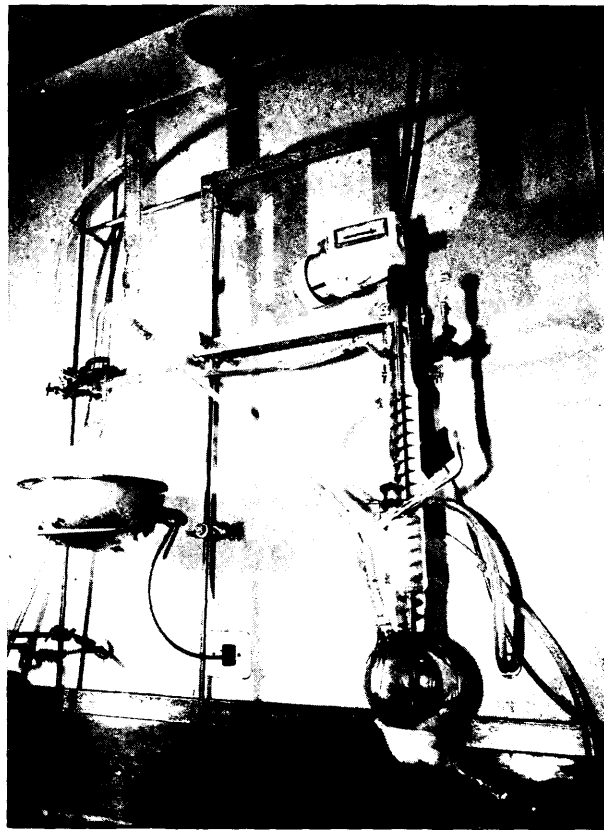


FIG. 12.- SISTEMA CONTINUO DE FUSION-CRISTALIZACION.
APARATO FUNCIONANDO.

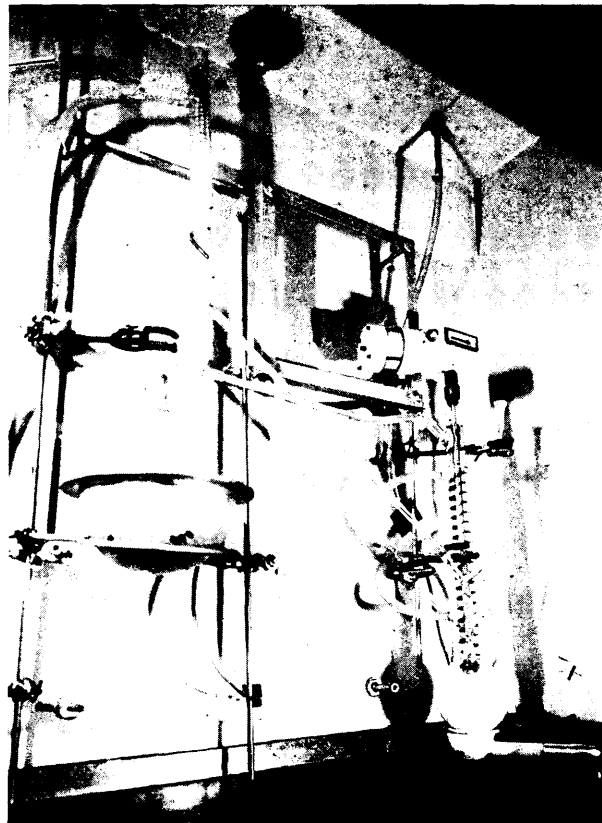


FIG. 13.- SISTEMA CONTINUO DE FUSION-CRISTALIZACION.
APARATO PARADO DESPUES DE UNA OPERACION .

El ácido nítrico es comercial, de densidad 1,4 y una normalidad de 13,6.

Los radioisótopos trazadores utilizados son los siguientes:

Cesio-137, en forma de nitrato de cesio, suministrado por el Departamento de Radioelementos del Comisariado de Energía Atómica (Francia).

Estroncio-85, en forma de nitrato de estroncio en disolución, con una actividad específica de 2,2 mC/gr. y una concentración de 54 mg/ml.; también ha sido suministrado por el Département des Radioelements du Commissariat a l'Energie Atomique (Francia). Se utilizó también estroncio-85 de muy alta actividad específica, 11,2 C/gr. de Sr, fabricado por el Departamento de Radioisótopos de Mol (Bélgica).

Circonio-95, en forma de dióxido de circonio en medio oxálico, ha sido suministrado por The Radiochemical Centre, Amersham, Buckinghamshire (Inglaterra).

Mercurio-203, suministrado por el mismo centro que el anterior, en forma de nitrato en disolución, con una concentración de 15,7 mg/ml y una actividad específica de aproximadamente 1,4 mC/mg.

3.2. MATERIAL Y EQUIPO PARA LA DESTRUCCION DEL ACIDO NITRICO.

Las experiencias realizadas para verificar la destrucción del ácido nítrico se llevaron a cabo en un aparato de vidrio formado por un matraz de fondo redondo de tres bocas; una de las cuales servía para introducir en él las disoluciones de alimentación, a otra iba adosado un refrigerante de bolas para condensar los vapores condensables que se desprendieran en la reacción y, en la tercera, un termómetro de mercurio, con escala de 0°C a 150°C, indica la temperatura de la reacción. El matraz se encontraba introducido en un baño termostático que mantenía la temperatura entre los 80°C y los 90°C.

Los productos químicos utilizados han sido: el ácido nítrico descrito en el párrafo anterior, azúcar comercial y metavanadato amónico de la casa Schuchardt.

3.3. MATERIAL Y EQUIPO PARA LA SEPARACION DEL CESIO

Se han realizado dos tipos de ensayos con intercambiadores iónicos para separar el Cesio: discontinuos y continuos; usando, para cada uno de ellos, distintos aparatos.

3.3.1. Ensayos discontinuos

El aparato utilizado para realizar estos ensayos fué un vibrador eléctrico que lleva una barra transversal sobre la que se sujetan con sendas pinzas cuatro pequeños recipientes de acero inoxidable con tapón de rosca y doble junta de teflón y goma y en cuyo interior se introduce un frasco de plástico con teniendo la resina cambiadora y la disolución a intercambiar. Los recipientes de acero inoxidable tienen dos tuberías de entrada y salida de líquido de calefacción que llega a ellos a través de un tubo de polivinilo desde un baño termostático. La fotografía del aparato puede observarse en la figura 14.

3.3.2. Ensayos continuos

Para realizar estos ensayos se utilizaron unas columnas de vidrio Pyrex, de 15 cm. de altura por 1 cm. de diámetro. Como soporte de la resina cambiadora llevan en el fondo una placa de vidrio sinterizado; y en su parte inferior una válvula de vidrio nos permite regular el caudal de paso del líquido a través de la columna (fig. 15). En la parte superior de la columna se acopla un balón de vidrio, de nivel constante y de 250 cc. de capacidad, donde se alimenta la disolución que debe ponerse en contacto con la resina.

3.3.3. Productos químicos utilizados para la separación del cesio.

Como resinas intercambiadoras se han utilizado dos tipos de aluminosilicato sódico sintético denominados "DECALSO Y" de un

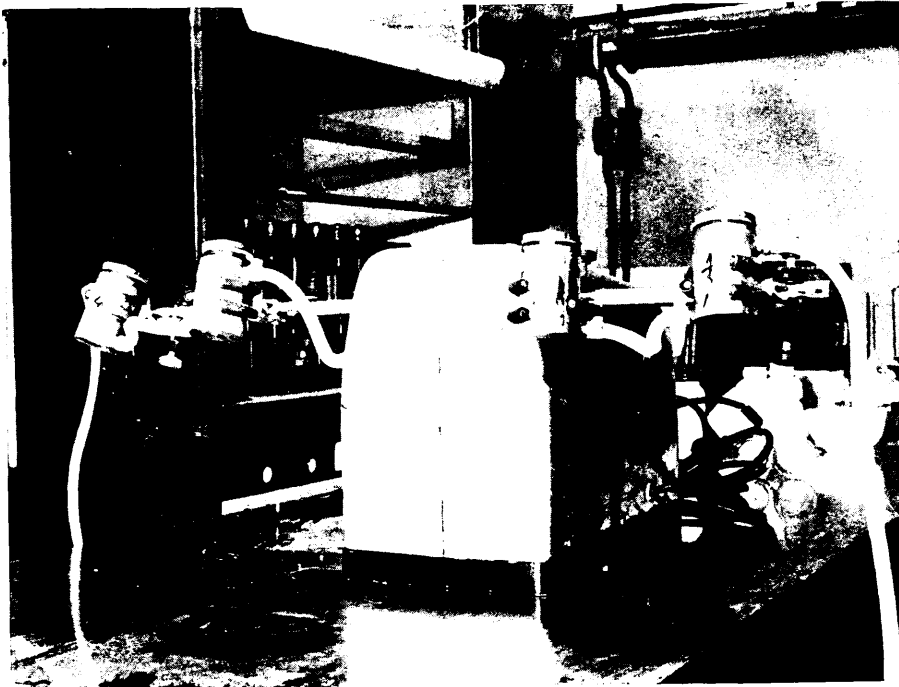


FIG. 14 - VIBRADOR ELECTRICO UTILIZADO EN LOS ENSAYOS EN DISCONTINUO PARA SEPARAR EL CESIO .

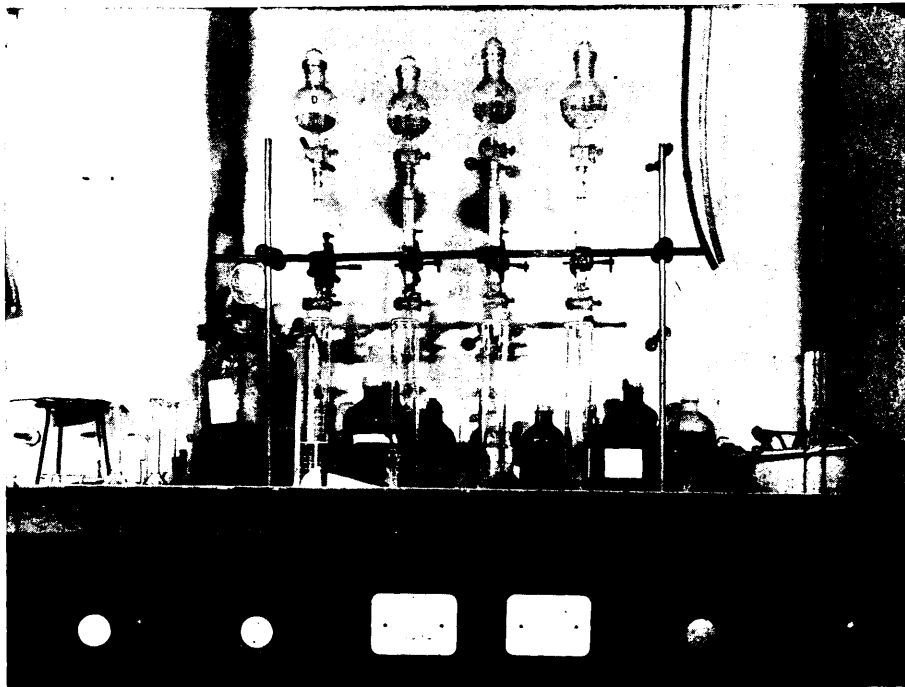


FIG. 15 - COLUMNAS DE INTERCAMBIO IONICO UTILIZADAS PARA LOS ENSAYOS EN CONTINUO DE SEPARACION DE CESIO .

tamaño de grano de 8 a 50 mallas, y "DECALSO F" de 60 a 90 mallas; fabricados ambos por The Permutit Company Ltd. Pemberton House 632/652 London Road Isleworth, Middlesex.

Otro tipo de resina cambiadora utilizado fué el "ABEDEM TIA" pulverulento, que es un fosfato de titanio de peso específico real 1,96 g/cc., fabricado por S.E.R.A.I., 1091 Chaussée d'Alsemberg, Bruxelles 18.

Como eluyentes se han utilizado disoluciones de nitrato amónico y acetato amónico, químicamente puros, de la casa Probus.

El trazador radiactivo utilizado fué el cesio-137.

3.4. MATERIAL Y EQUIPO PARA SEPARAR EL ESTRONCIO.

Para la separación del estroncio por extracción líquido-líquido se utilizaron embudos de decantación, de tres tamaños distintos: 35; 80 y 200 cc., situados en un tren de agitadores de acero inoxidable movidos por motores eléctricos y regulados por potenciómetros ASTRA bobinados, de 1.500 Ohmios y 50 W (fig. 16).

Como agente de extracción se ha utilizado ácido di-2-etil-exil-fosfórico, D2EHPA, de la Union Carbide Chemicals Company, su sal sódica y fosfato de tributilo, TBP, todo ello diluido en Shell-Sol-T de la casa Shell Chemical Company.

Como trazadores radiactivos se ha utilizado el estroncio-85 ya descrito y cerio-144 suministrado por The Radiochemical Centre, Amersham, Buckinghamshire (Inglaterra).

3.5. APARATOS ANALITICOS

Entre los aparatos analíticos utilizados cabe destacar por su especificidad los contadores de radiación beta y gamma de los que se han utilizado tres tipos diferentes.

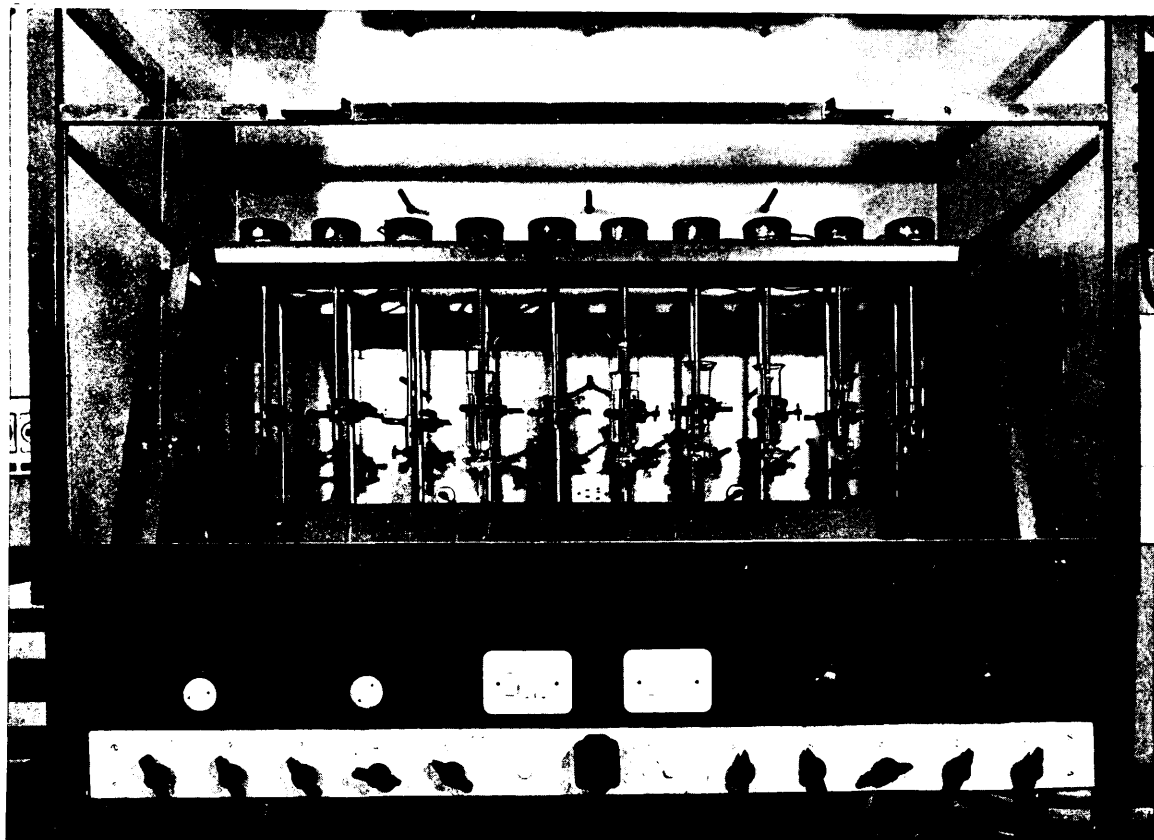


FIG. 16.- TREN DE AGITADORES Y EMBUDOS DE DECANTACION
UTILIZADOS PARA LOS ENSAYOS DE SEPARACION
DEL ESTRONCIO .

3.5.1. Contador de Radiactividad beta

Tanto el estroncio-90 como el rutenio-106 se analizan por contaje de la emisión radiactiva beta para lo que se utiliza un detector Geiger Müller, de la casa Philips, conectado a una escala electrónica JEN de base diez y con registro electromecánico.

3.5.2. Analizador monocanal gamma

El análisis de los radioisótopos emisores gamma se ha realizado con un analizador monocanal Philips PW-111.571 provisto de un cristal de centelleo de ioduro sódico activado con talio, Ina(Tl) recubierto de una pantalla de aluminio para absorber la posible radiación beta y proteger el cristal; y un fotomultiplicador encargado de recoger el destello luminoso, producido por el cristal de centelleo y provocado por los fotones gamma en él, y convertirlo en electrones y multiplicar estos impulsos eléctricos de modo que una vez amplificados puedan ser registrados.

3.5.3. Analizador multicanal gamma

Se ha utilizado también un detector de centelleo de cristal de Germanio-Litio, Ge(Li) , de la firma RCA, de 3 cm^2 de superficie activa y 5 mm. de profundidad de zona de carga espacial. El diodo detector va montado en un criostato de acero inoxidable de tipo invertido con una capacidad de 22 litros que mantiene el aire líquido en su interior. Una bomba difusora de aceite solidaria al criostato permite alcanzar un vacío, entre las paredes de éste, del orden de 10^{-5} mm. de mercurio, suficiente para impedir la condensación de humedad en los electrodos del diodo detector y para mantener un ritmo bajo de evaporación del aire líquido. El análisis de los impulsos de salida se realiza por un analizador Intertechnique de 400 canales y pueden registrarse mediante una máquina de escribir automática o bien en una cinta magnetofónica.

El calibrado de este aparato se realiza con una muestra de

radio-226 de 77 μ C ya que sus fotopicos se conocen con cifras hasta la centésima del kev.

CAPITULO IV
EXPERIMENTACION Y RESULTADOS

4.1. ENSAYOS PREVIOS

Inicialmente se intentó separar el cesio-137 y el estroncio-90 de los residuos de alta actividad (RAA) directamente. Los métodos existentes para separar estos dos productos de fisión, bien basados en intercambio iónico o en extracción líquido-líquido, se realizan a $\text{pH} > 3$ por lo que es necesario alcalinizar estas disoluciones. Al tratar con hidróxido sódico o amónico una disolución sintética 1M en ácido nítrico, 1,2M en nitrato de aluminio y $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en ión mercuríco, se encontró que el aluminio comienza a precipitar a pH_g comprendidos entre 2 y 3. Para salvar este obstáculo se pensó en complejar los iones aluminio con ácido tartárico, para lo cual es necesaria una relación mínima tartrato/aluminio de 1/1; pero, debido a que el bitartrato sódico tiene una solubilidad máxima de 0,47 moles/l., al alcanzar la zona de pH de formación del bitartrato ($\text{pH} \sim 4$) se obtenía un gran precipitado. Para evitar la precipitación del bitartrato sódico era necesario diluir los RAA, pero esta solución no es recomendable a fin de no aumentar el volumen de estos residuos ya que aumentarían los gastos de su almacenamiento. Por otra parte, ni los tartratos ni los citratos complejan en medio neutro los iones mercurícos que precipitan al elevar el pH.

Se intentó también separar el estroncio de los productos de fisión (P.F.) mediante coprecipitación con sulfato bórico en medio ácido. La adición de disolución de cloruro bórico a los RAA produce un precipitado de nitrato de bario. El producto de solubilidad de esta sal de bario es $3,5 \cdot 10^{-2}$ por lo que en los residuos tratados, que contienen ión nitrato en una concentración de 4,6M, precipitará el nitrato bórico cuando el catión se encuentre a una concentración superior a $1,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Así, pues, la precipitación debía verificarse añadiendo primero los iones sulfato y después los iones bario en los RAA. Se encontró, sin embargo, que el mercurio coprecipita con el sulfato de bario; y, dado que el procedimiento de coprecipitar los sulfatos de estroncio y bario lleva implícito la redisolución de este precipitado previa digestión con disolución concentrada y caliente de carbonato sódico, el mercurio que acompaña al bario precipita aquí como hidróxido.

Así, pues, se observó en todas estas experiencias previas para separar directamente los productos de fisión que interferían primeramente los iones aluminio y después los iones nitrato y mercurio; por lo que se decidió separar previamente el aluminio de los productos de fisión.

4.2. SEPARACION Y DESCONTAMINACION DEL NAN

Se realizaron unas experiencias sobre la fusión y cristalización del NAN, sobre su solubilidad en medio nítrico, se estudió también la solubilidad del nitrato de estroncio, la influencia de la normalidad del ácido nítrico en la cristalización, la relación entre la cantidad de NAN y ácido nítrico que debía existir y la separación del NAN del estroncio, único producto de fisión cuyo nitrato es poco soluble.

4.2.1. Solubilidad del NAN en medio ácido nítrico

Para estudiar la solubilidad del NAN en medio ácido nítrico y a distintas temperaturas, se pesaba una cantidad determinada de aquél, de modo que la disolución una vez fría a la temperatura deseada estuviera sobresaturada, y se añadía en un vaso junto con 100 ml. de ácido nítrico de diversa molaridad. La mezcla se calienta hasta disolución total y se deja después enfriar, en un baño termostático, para evitar que variara la temperatura de la disolución, se tomaban con una pipeta dos muestras del líquido sobrenadante; en una de ellas se analiza el ácido nítrico; la otra, se lleva a sequedad para eliminar el ácido nítrico y evitar que interfiera en la determinación analítica del aluminio, debido a la pequeña cantidad de este ión que hay en algunas de las muestras; después, el sólido se disuelve en un mínimo volumen de líquido y se analiza el aluminio.

El intervalo de temperaturas estudiado fué de -10°C a 40°C , y la normalidad del ácido nítrico utilizado, entre 12M y 20M. Se obtienen así los resultados expresados en la tabla 4.1 .

TABLA 4.1. - SOLUBILIDAD DEL NAN EN MEDIO NITRICO

Tiempo que se mantiene la disolución a la temperatura deseada: 2 hr.

Temp. (°C)		NO ₃ H 20M	NO ₃ H 18M	NO ₃ H 16M	NO ₃ H 14M	NO ₃ H 12M
40	NO ₃ H (N. final)	18,52	16,72	14,68	12,48	9,96
	Al ³⁺ (gr/l.)	1,08	3,4	6,16	11,08	18,08
30	NO ₃ H (N. final)	19,16	17,08	14,88	13,00	10,80
	Al ³⁺ (gr/l.)	0,56	1,84	3,88	6,48	9,00
20	NO ₃ H (N. final)	18,80	17,28	15,60	13,64	12,48
	Al ³⁺ (gr/l.)	0,44	1,36	2,32	3,08	6,56
15	NO ₃ H (N. final)	19,24	17,36	15,52	13,60	11,40
	Al ³⁺ (gr/l.)	0,32	0,96	1,68	2,08	4,44
10	NO ₃ H (N. final)	19,48	18,12	16,08	14,24	12,48
	Al ³⁺ (gr/l.)	0,24	0,52	0,96	0,80	2,40
0	NO ₃ H (N. final)	19,28	17,80	16,08	14,36	12,44
	Al ³⁺ (gr/l.)	0,04	0,48	0,28	0,44	1,20
-10	NO ₃ H (N. final)	20,48	18,08	16,56	14,60	12,40
	Al ³⁺ (gr/l.)	0,12	0,40	0,04	0,16	0,48

4.2.2. Solubilidad del nitrato de estroncio en medio ácido nítrico-NAN.

De todos los nitratos de los productos de fisión es el de estroncio el que presenta una solubilidad menor en ácido nítrico concentrado. Como el proceso que se desarrolla pretende separar nitrato de aluminio de los productos de fisión es necesario no alcanzar el límite de solubilidad del nitrato de estroncio en las etapas de fusión-cristalización del NAN a fin de que el estroncio no quede con aquél contaminándole y reduciendo la recuperación final de estroncio-90.

Se ha estudiado por el método de trazadores la solubilidad del nitrato de estroncio en ácido nítrico en función de la temperatura y de la concentración de éste, tanto en presencia como en ausencia de nitrato de aluminio.

El método con trazadores consiste en esencia en utilizar estroncio-85 de alta actividad específica (11 mC/mg). En vasos de precipitado se introduce 1 ml. de disolución de trazador que contiene 20 μ C de actividad y 2 μ gr. de estroncio; en cada vaso se añade además las cantidades deseadas de nitrato de estroncio como portador y de ácido nítrico, en los ensayos en presencia de NAN se añadían también 10 gr. de esta sal, todo ello se lleva hasta 100 ml. con agua, y se introduce en un baño termostático a la temperatura deseada. Al cabo de dos horas se toma muestra del líquido claro contenido en el vaso y se analiza el estroncio por contaje gamma y la concentración final de ácido químicamente.

Los resultados obtenidos se dan en la tabla 4.2.

4.2.3. Influencia de la cantidad y normalidad del ácido nítrico en la cristalización del NAN y en la separación del estroncio.

En vasos de precipitado se añadían 60, 70 y 80 gramos de NAN, respectivamente, se calentaba hasta fusión de la sal y se les añadía entonces 25 ml. de disolución acuosa de ácido nítrico de diversa molaridad y estroncio-85 como trazador. Esta mez

TABLA 4.2

SOLUBILIDAD DEL NITRATO DE ESTRONCIO EN MEDIO NAN-ACIDO NITRICO. (mg.)

Concentración inicial de aluminio en los ensayos: 0,27M

Tiempo que se mantiene la mezcla a la temperatura deseada: 2 horas

Trazador utilizado: Estroncio-85 , 11 mc/mg -

Cantidad de trazador: 2 μ gr. de estroncio

	NO ₃ H (M final)	TEMPERATURA, (°C)					
		80	60	40	20	0	-16
Sin NAN	11,8	-	-	2.650	2.160	1.300	850
	12,8	2.680	2.130	1.510	1.130	680	560
	14,0	650	430	280	210	140	88,5
	16,5	352	215	145	107	56,7	46,7
	18,0	68,3	42,5	25	17,6	-	9,2
	20,0	6	3,47	3	3,12	1,17	1,18
Con NAN	12,0	-	2.850	1.860	1.360	860	470
	13,3	1.800	1.190	770	510	360	160
	14,6	570	430	300	220	140	100
	16,8	338	262	227	179	92	62
	18,5	37,8	23,4	11	7,2	-	5,9
	20,4	3,6	3,7	3,47	4,44	5,23	5,61

cla de dejaba enfriar a la temperatura ambiente y una vez que cristalizaba el NAN se filtraba en un embudo de placa porosa, midiéndose el volumen del líquido filtrado y tomando muestras de él para analizar el aluminio y estroncio-85. Los cristales de NAN se disolvían en una determinada cantidad de agua y en esta disolución se volvían a analizar los mismos elementos. Los resultados de estas experiencias vienen expresados en la tabla 4.3 .

Se realizaron otras experiencias similares, pero esta vez con otros intervalos de normalidad del ácido nítrico, con menor concentración inicial de NAN y con distintas cantidades de ácido. Se pesan siempre 20 grs. de NAN y se añaden en cada vaso de precipitado junto con 20, 30, 40 y 50 ml. de ácido nítrico de distinta molaridad y una cantidad de estroncio-85 como trazador. La mezcla se calentaba hasta disolución total y se dejaba después enfriar hasta 20°C, separando, entonces, por filtración con embudo de placa, las dos fases, sólida y líquida. En la fase líquida, una vez medido su volumen, se analizaba aluminio y estroncio-85; la fase sólida se disolvía en agua y entonces se analizaban los mismos elementos. Los resultados de estas experiencias se expresan en la tabla 4.4.

En los ensayos anteriores se observó que la separación mecánica de las dos fases, es decir la filtración, se realizaba mejor cuando se cristalizaba el NAN con ácido nítrico 13,5*m* para una relación de peso en grs. de NAN/volumen en ml. de ácido de aproximadamente 2/3; para corroborar esta impresión se realizaron unas experiencias en las que se cristalizaba el NAN variando esta relación entre 0,1 y 3, y de los cristales obtenidos se sacaron unas fotografías al microscopio con 25 aumentos que se muestran en las figuras 17-25, donde efectivamente, se puede observar que los mayores cristales y los más homogéneos se obtienen para una relación de peso de NAN a volumen de ácido nítrico concentrado de 0,6 y 0,7.

4.2.4. Estudio sobre la descontaminación del NAN utilizando radioisótopos como trazadores.

En el aparato de fusión-cristalización, representado en la

TABLA 4.3

DEPENDENCIA DE LA COCRISTALIZACION DEL NAN Y ESTRONCIO CON LA NORMALIDAD DEL ACIDO NITRICO.

Trazador utilizado: Estroncio-85

Volumen inicial de líquido: 25 ml.

Temperatura de cristalización: 20°C

NAN inicial (gr.)	NO ₃ H utilizado (N)	Líquido filtrado		% de Al ³⁺ en cada fase (líquido/sólido)	% de Sr en cada fase (líquido/sólido)
		Vol. (ml.)	Al ³⁺ (M)		
60	0	51	2,4	76,8/23,2	98,2/1,8
70	0	50	2,44	65,3/34,7	97,2/2,8
80	0	49	2,47	54,8/45,2	96,0/4,0
60	2	52	1,8	81,0/19,0	96,7/3,3
70	2	47	1,9	64,3/35,7	91,3/8,7
80	2	47	2,1	44,2/55,8	93,7/6,3
60	4	40	1,7	49,5/50,5	94,3/5,7
70	4	42	1,7	42,3/57,7	93,0/7,0
80	4	41	1,7	35,4/64,6	92,4/7,6
60	8	30	1,14	18,8/81,2	94,7/5,3
70	8	26	1,07	19,5/80,5	88,4/11,6
80	8	20	1,2	12,2/87,8	94,1/15,9
60	13,5	14	0,37	5,25/94,75	55,0/45,0
70	13,5	12	0,39	4,3/95,7	46,5/53,5
80	13,5	8	0,32	2,8/97,2	37,8/62,2

TABLA 4.4

DEPENDENCIA DE LA COCRISTALIZACION DEL NAN Y ESTRONCIO CON LA NORMALIDAD Y CANTIDAD DEL ACIDO NITRICO.

Temperatura de cristalización: 20°C

Cantidad inicial de NAN: 20 grs.

Trazador utilizado: Estroncio-85

NO ₃ H utilizado		Líquido filtrado		% de Al ³⁺ en cada fase	% de Sr en cada fase
Vol. (ml.)	(N)	Vol. (ml.)	Al ³⁺ (M)	(líquido/sólido)	(líquido/sólido)
20	13,5	15	0,14	4/96	93,1/6,9
30	13,5	25	0,077	3/97	94,0/6,0
40	13,5	30	0,095	5/95	83,9/16,1
50	13,5	49	0,14	12/88	97,7/2,3
20	12	17	0,258	7/93	92,9/7,1
30	12	26	0,206	8/92	92,6/7,4
40	12	41	0,19	13/87	96,7/3,3
50	12	49	0,14	12/88	98,5/1,5
20	10	19	0,48	15/85	95,7/4,3
30	10	31	0,36	19/81	97,9/2,1
40	10	44	0,447	31,5/68,5	98,2/1,8
50	10	55	0,403	37/63	98,7/1,3
20	8	27	0,98	44,2/55,8	98,2/1,8
30	8	43	1,22	93/7	98,7/1,3

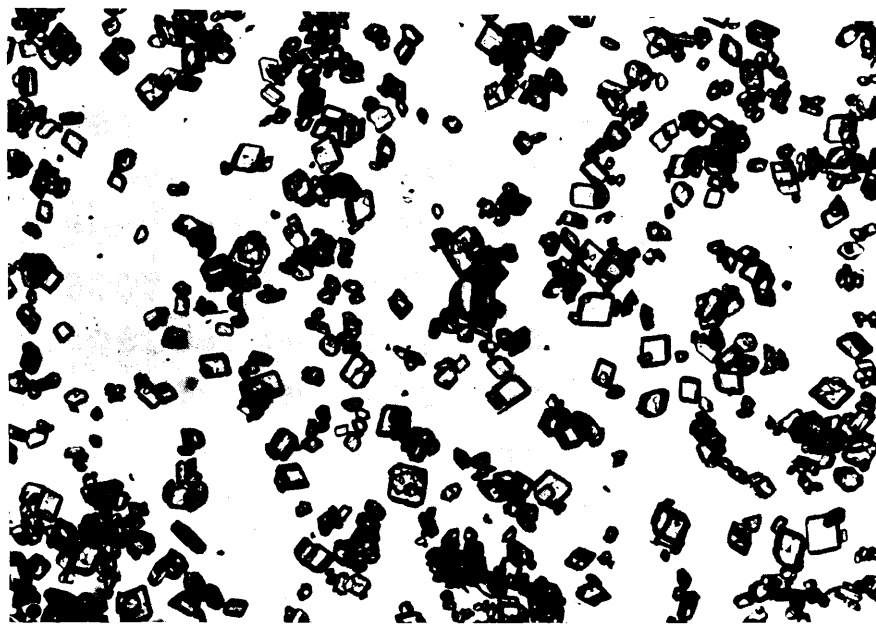


FIG. 17.- CRISTALES DE NAN FORMADOS PARA UNA RELACION DE $\text{NAN} / \text{NO}_3\text{H} = 0,1$ (25 AUMENTOS) .

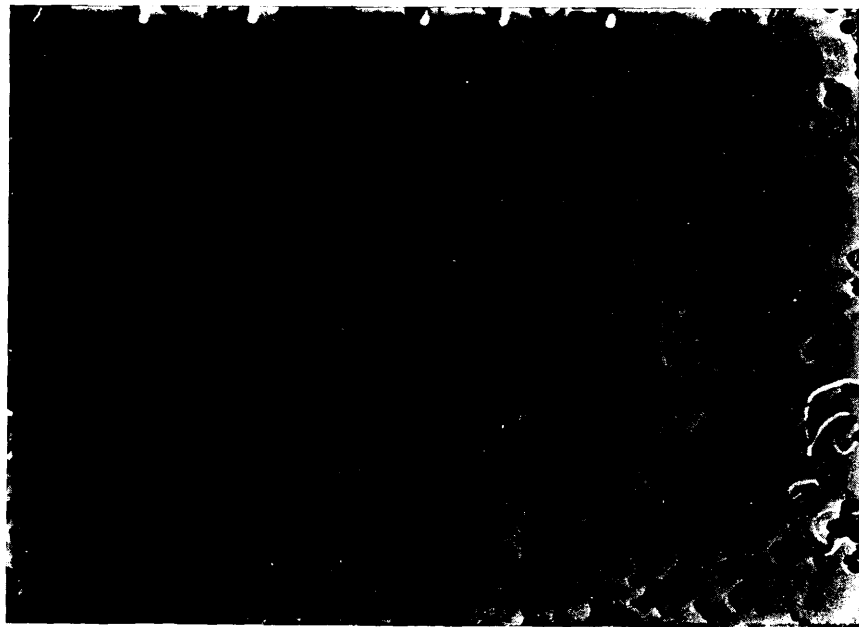


FIG. 18.- CRISTALES DE NAN FORMADOS PARA UNA RELACION DE $\text{NAN} / \text{NO}_3\text{H} = 0,2$ (25 AUMENTOS) .



FIG. 19.- CRISTALES DE NAN FORMADOS PARA UNA RELACION DE $\text{NAN}/\text{NO}_3\text{H} = 0,6$ (25 AUMENTOS).

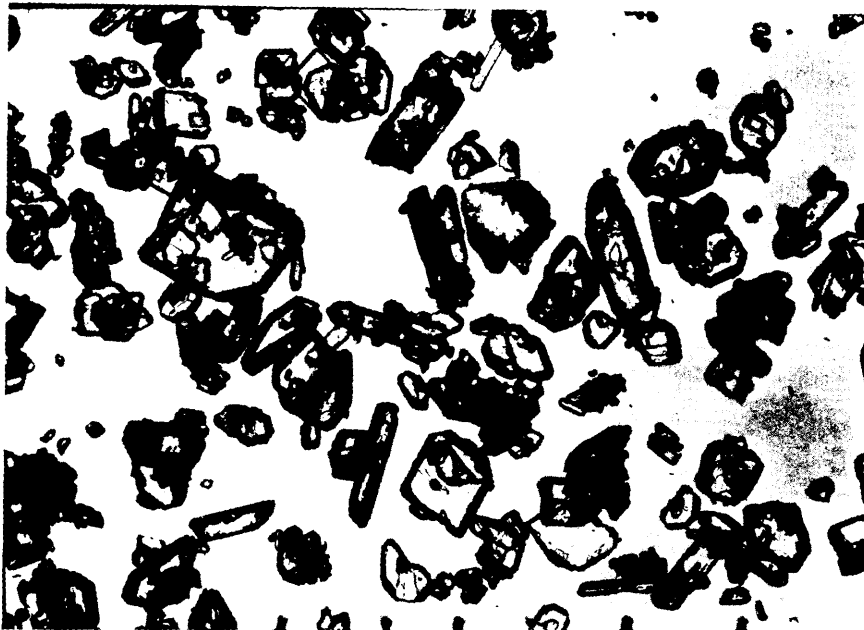


FIG. 20.- CRISTALES DE NAN FORMADOS PARA UNA RELACION DE $\text{NAN}/\text{NO}_3\text{H} = 0,7$ (25 AUMENTOS).



FIG. 21.- CRISTALES DE NAN FORMADOS PARA UNA RELACION DE $\text{NaN}/\text{NO}_3\text{H} = 0,8$ (25 AUMENTOS).



FIG. 22.- CRISTALES DE NAN FORMADOS PARA UNA RELACION DE $\text{NaN}/\text{NO}_3\text{H} = 1,4$ (25 AUMENTOS).

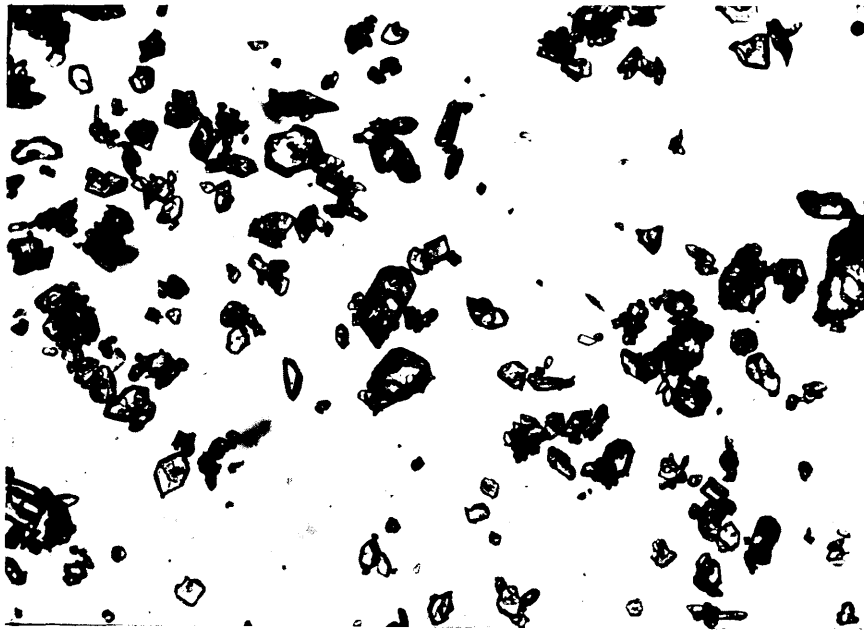


FIG. 23.- CRISTALES DE NAN FORMADOS PARA UNA RELACION
DE $\text{NAN}/\text{NO}_3\text{H} = 2$ (25 AUMENTOS).

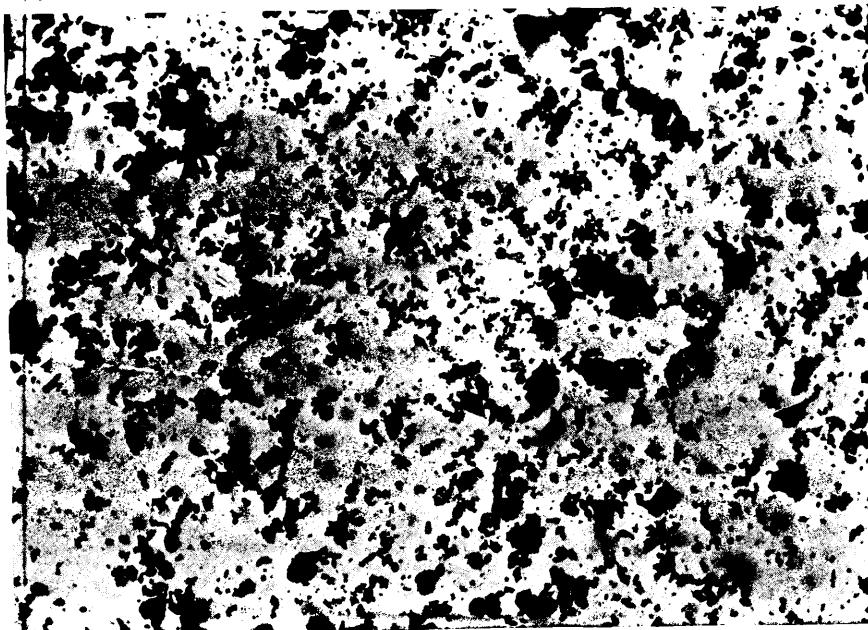


FIG. 24.- CRISTALES DE NAN FORMADOS PARA UNA RELACION
DE $\text{NAN}/\text{NO}_3\text{H} = 2,5$ (25 AUMENTOS).



FIG. 25.- CRISTALES DE NAN FORMADOS PARA UNA RELACION
DE $\text{NAN} / \text{NO}_3\text{H} = 3$ (25 AUMENTOS)

figura 7, se introducían 150 grs. de NAN a los que se añadía los mililitros necesarios de disolución del radioisótopo correspondiente utilizado como trazador; se adicionaba además 225 ml. de ácido nítrico concentrado y se calentaba la mezcla, pasando disolución de calefacción por la camisa del aparato, hasta 80°C; se enfría entonces con mezcla frigorífica hasta temperaturas comprendidas entre 10°C y 15°C. Se succiona entonces el líquido sobrenadante de la cristalización y se toman muestras de él. Sobre los cristales de NAN formados se vuelve a añadir la misma cantidad de ácido nítrico y se repite la operación succionándose al final otro volumen similar de líquido sobrenadante. Se realiza varias veces la misma operación sobre el mismo NAN de modo que cada vez se descontamina éste un poco más de los productos de fisión, que son arrastrados con el líquido sobrenadante que se succiona. Finalmente, sobre los cristales de NAN se añaden 200 ml. de agua y se calienta para disolverles y de esta disolución se toman muestras para analizar la cantidad del radioisótopo correspondiente que queda todavía en los cristales.

Los radioisótopos utilizados en estas experiencias fueron: estroncio-85, cesio-137, circonio-niobio-95 y mercurio-203. Los resultados obtenidos están expresados en las tablas 4.5 - 4.8 .

4.2.5. Estudio sobre la descontaminación del NAN utilizando disolución real de RAA.

Se preparó una disolución 1,2M de aluminio y 1M de ácido nítrico de la que se tomó sendas veces 330 ml. y se trazó sucesivamente con 1, 6 y 12 ml. de disolución real de residuos de alta actividad, tomándose muestras de estas disoluciones. Se concentran, en el evaporador descrito en el párrafo 3.1.1., hasta 100 ml. y se toman muestras de los destilados obtenidos. Los 100 ml. de disolución concentrada se pasan al aparato de fusión-cristalización donde se mezclan con 225 ml. de ácido nítrico concentrado, se calienta todo hasta 80°C y luego se enfría hasta 2°C, succionándose el líquido sobrenadante en la cristalización; esta operación se repite varias veces sobre los mis-

TABLA 4.5

DESCONTAMINACION DEL NAN DEL ESTRONCIO POR SUCESIVAS
FUSIONES-CRISTALIZACIONES

	Vol. (ml.)	Al ³⁺ (gr/l.)	NO ₃ H (N)	Sr-85 (%)
1 ^{er} . líquido succionado	199	2,12	13,1	83,734
2º " "	220	1,30	13,6	13,365
3º " "	192	3,70	13,5	1,987
4º " "	252	2,34	13,4	0,652
5º " "	226	1,86	13,5	0,184
Disolución final del NAN	313	28,9	2,23	0,078

TABLA 4.6

DESCONTAMINACION DEL NAN DEL CESIO POR SUCESIVAS
FUSIONES-CRISTALIZACIONES

	Vol. (ml.)	Al ³⁺ (gr/l.)	NO ₃ H (N)	Cs-137 (%)
1 ^{er} líquido succionado	194	3,26	12,6	79,043
2º " "	214	2,09	13,1	16,541
3º " "	237	2,09	13,3	3,713
4º " "	232	1,63	12,9	0,579
5º " "	227	1,63	13,2	0,093
6º " "	237	2,56	13,2	0,027
7º " "	226	2,79	13,0	0,003
Disolución final del NAN	302	44,6	1,43	0,001

TABLA 4.7

DESCONTAMINACION DEL NAN DEL ZIRCONIO-NIOBIO POR SUCESIVAS
FUSIONES-CRISTALIZACIONES.

	Vol. (ml.)	Al ³⁺ (gr/l.)	NO ₃ H (N)	Zr-Nb-95 (%)
1 ^{er} . líquido succionado	217	3,25	12,7	84,890
2º " "	209	2,32	13,2	9,613
3º " "	210	2,56	13,3	3,025
4º " "	224	1,86	13,3	0,786
5º " "	195	1,86	13,2	0,377
6º " "	266	4,65	13,0	0,384
7º " "	231	2,32	13,1	0,292
8º " "	231	2,79	12,9	0,231
9º " "	220	2,32	13,0	0,123
10º " "	227	1,86	13,1	0,122
Disolución final del NAN	280	28,80	1,26	0,157

TABLA 4.8

DESCONTAMINACION DEL NAN DEL MERCURIO POR SUCESIVAS
FUSIONES-CRISTALIZACIONES.

	Vol. (ml.)	Al ³⁺ (gr/l.)	NO ₃ H (N)	Hg-203 (%)
1 ^{er} . líquido succionado	128	1,67	13,1	53,350
2º " "	272	2,00	13,3	39,786
3º " "	242	2,00	13,1	5,769
4º " "	223	2,80	10,4	0,569
5º " "	258	1,60	13,2	0,300
6º " "	187	1,00	13,1	0,088
7º " "	262	2,20	13,1	0,067
8º " "	253	2,20	12,5	0,029
9º " "	215	1,60	13,1	0,021
10º " "	227	1,20	13,2	0,009
Disolución final del NAN	292	30,00	1,6	0,013

mos cristales de NAN añadiendo cada vez 225 ml. de ácido nítrico 13,5M y enfriando entre -1°C y 3°C . Finalmente, se añade al fusor-cristalizador 130 ml. de agua y se disuelve el NAN, separándose una disolución de la que se toma muestra para analizar. Los resultados obtenidos de estas experiencias se dan en las tablas 4.9 - 4.12 .

En otra operación se trabajó con 330 ml. de residuos reales de alta actividad, procedentes de la celda caliente M-1 de la JEN, como alimentación. Se concentraron hasta 100 ml. obteniéndose un destilado del que se toma muestra; y la disolución concentrada se pasa al aparato de fusión-cristalización donde se realizan varias operaciones añadiendo en cada una 225 ml. de ácido nítrico concentrado y succionándose una cantidad de líquido sobrenadante que lleva consigo gran parte de los productos de fisión. Finalmente, los cristales de NAN se disuelven con 200 ml. de agua y de esta disolución se toma la correspondiente muestra.

Los resultados de esta experiencia se muestran en las tablas 4.13 y 4.14 y los espectros gamma de los líquidos separados pueden observarse en las figuras 26 a 37.

Una vez que se ha sacado del aparato todas las disoluciones y cristales que contenía se lava éste con distintas sustancias para observar hasta qué punto se contamina el acero inoxidable con los productos de fisión.

Primeramente, se añaden al evaporador 500 ml. de agua y se tienen allí, agitando por borboteo de aire, durante 15 minutos; al cabo de los cuales se pasan al fusor-cristalizador, donde primero se calientan hasta 60°C y luego se enfrían hasta 30°C , agitando siempre por borboteo con aire; y, finalmente, se succionan a través del tanque de almacenamiento que contuvo los líquidos que arrastraban consigo los productos de fisión. Posteriormente, se añaden sobre el mismo aparato 200 ml. de NaOH 2M realizándose las mismas operaciones que con el agua anteriormente. Del mismo modo se hace luego con una disolución 1M de tartrato disódico (200 ml.). Finalmente, se lava el aparato igualmente con 200 ml. de ácido fosfórico 2M. De todos estos líquidos que salen del lavado del aparato se toman muestras pa

TABLA 4.9

DESCONTAMINACION DEL NAN DE UNA DISOLUCION TRAZADA CON 1 ml. DE RAA.

	Vol. (ml)	Al ³⁺ (gr/1)	NO ₃ H (N)	β (dpm/ml)	δ (dpm/ml)
ALIMENTACION	330	32,4	1	$7,3 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$
DESTILADO	175	-	0,206	10^3	10
1 ^{er} líquido succionado	230	2,42	10,9	$5,1 \cdot 10^7$	$8,9 \cdot 10^6$
2 ^o " "	210	0,88	11,4	$1,2 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^6$
3 ^o " "	234	0,60	12,9	$1,7 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^5$
4 ^o " "	245	0,77	13,0	$6,2 \cdot 10^5$	$9,4 \cdot 10^4$
5 ^o " "	210	0,72	13,0	$1,7 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^4$
6 ^o " "	220	0,63	12,9	$5,2 \cdot 10^4$	$7,4 \cdot 10^3$
Disolución final de NAN	240	35,50	3,16	$5,8 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^3$

TABLA 4.10

DESCONTAMINACION DEL NAN DE UNA DISOLUCION TRAZADA CON 6 ml. DE RAA.

	Vol. (ml)	Al ³⁺ (gr/1)	NO ₃ H (N)	β (dpm/ml)	δ (dpm/ml)
ALIMENTACION	330	32,4	1	$4,2 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^7$
DESTILADO	205	-	0,83	$4,0 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^2$
1 ^{er} líquido succionado	230	2,79	10,7	$2,8 \cdot 10^8$	$4,9 \cdot 10^7$
2 ^o " "	190	1,23	12,2	$6,6 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$
3 ^o " "	245	1,08	12,6	$1,3 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^6$
4 ^o " "	205	1,15	12,6	$3,0 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^5$
5 ^o " "	250	1,37	12,8	$8,9 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$
Disolución final del NAN	244	45,30	2,72	$1,6 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^4$

TABLA 4.11

DESCONTAMINACION DEL NAN DE UNA DISOLUCION TRATADA CON 12 ml. DE RAA.

	Vol. (ml)	Al ³⁺ (gr/l)	NO ₃ H (%)	β (dpm/ml)	γ (dpm/ml)
ALIMENTACION	330	32,4	1	$6,2 \cdot 10^8$	$9,2 \cdot 10^7$
DESTILADO	185	-	0,35	$5,5 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^3$
1 ^{er} líquido succionado	225	0,69	10,6	$5,0 \cdot 10^8$	$8,2 \cdot 10^7$
2 ^a " "	225	0,98	12,3	$1,3 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^7$
3 ^a " "	235	0,53	13,1	$2,5 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^6$
4 ^a " "	240	0,95	13,1	$3,5 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$
5 ^a " "	230	0,61	13,1	$1,8 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^5$
Disolución final del NAN	277	42,40	3,2	$3,8 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^4$

TABLA 4.12

FACTORES DE DESCONTAMINACION CROMIUMOS PARA EL DESTILADO DE LA CONCENTRACION Y PARA LA DISOLUCION FINAL DEL NAN DESPUES DE VARIAS FUSIONES-CRISTALIZACIONES DE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS CON DISOLUCIONES TRATADAS CON R.A.A.

		F.D. β	F.D. γ
DISOLUCION TRATADA CON 1 ml. de RAA.	Destilado	$1,38 \cdot 10^5$	$2,08 \cdot 10^6$
	Disolución final del NAN	$1,74 \cdot 10^3$	$1,69 \cdot 10^3$
DISOLUCION TRATADA CON 6 ml. de RAA.	Destilado	$1,69 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^5$
	Disolución final del NAN	$3,54 \cdot 10^3$	$3,48 \cdot 10^3$
DISOLUCION TRATADA CON 12 ml. de RAA.	Destilado	$1,30 \cdot 10^5$	$6,54 \cdot 10^4$
	Disolución final del NAN	$1,94 \cdot 10^3$	$1,81 \cdot 10^3$

TABLA 4.13

DESCONTAMINACION DEL NAN DE UNA DISOLUCION REAL DE R.A.A.

	Vol. (ml)	Al ³⁺ (M)	NO ₃ H (N)	Zr-Nb-95 (cpm/ml)	Ru-106 (dpm/ml)	Cs-137 (dpm/ml)	Sr-90 (dpsa/ml)	β (dpm/ml)	γ (dpm/ml)
Alimentación	330	1,82	0,48	1,0.10 ⁶	4,0.10 ⁸	3,1.10 ⁸	1,2.10 ⁹	2,1.10 ¹⁰	4,3.10 ⁹
Destilado	137	-	0,53	<25	6,1.10 ⁴	1,4.10 ⁵	1,6.10 ⁵	3,2.10 ⁶	4,8.10 ⁵
1 succión	155	-	12,2	1,7.10 ⁶	5,8.10 ⁸	2,2.10 ⁹	1,7.10 ⁹	2,9.10 ¹⁰	6,4.10 ⁹
2 "	245	-	12,3	1,2.10 ⁶	4,2.10 ⁸	7,0.10 ⁸	2,2.10 ⁹	7,7.10 ⁹	3,8.10 ⁹
3 "	225	-	11,8	5,5.10 ⁵	1,3.10 ⁸	7,7.10 ⁸	2,8.10 ⁸	4,7.10 ⁹	1,0.10 ⁹
4 "	220	-	12,4	4,3.10 ⁴	1,7.10 ⁷	4,9.10 ⁷	4,6.10 ⁷	7,5.10 ⁸	1,7.10 ⁸
5 "	265	-	12,4	2,8.10 ⁴	5,4.10 ⁶	1,5.10 ⁷	1,6.10 ⁷	2,0.10 ⁸	5,5.10 ⁷
6 "	210	-	12,3	1,2.10 ⁴	2,0.10 ⁶	6,0.10 ⁶	5,4.10 ⁶	6,7.10 ⁷	1,8.10 ⁷
7 "	210	-	12,4	7,3.10 ³	1,0.10 ⁶	3,1.10 ⁶	5,2.10 ⁶	2,8.10 ⁷	1,1.10 ⁷
8 "	215	-	12,4	6,4.10 ³	9,2.10 ⁵	2,4.10 ⁶	2,6.10 ⁶	3,0.10 ⁷	8,4.10 ⁶
9 "	180	-	12,3	7,0.10 ³	9,8.10 ⁵	2,2.10 ⁶	2,6.10 ⁶	4,0.10 ⁷	9,0.10 ⁶
10 "	210	-	12,5	2,6.10 ³	7,8.10 ⁵	1,5.10 ⁶	2,0.10 ⁶	2,7.10 ⁷	6,5.10 ⁶
Disolución NAN	360	1,36	3,14	2,2.10 ³	5,9.10 ⁵	7,5.10 ⁵	1,2.10 ⁶	2,0.10 ⁷	4,2.10 ⁶

TABLA 4.14

FACTORES DE DESCONTAMINACION OBTENIDOS EN LA OPERACION
 REALIZADA CON RAA REALES

	F.D. β	F.D. γ	F.D. Zr	F.D. Ru	F.D. Cs	F.D. Sr
DESTILADO	$1,16 \cdot 10^4$	$1,59 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^4$	$1,16 \cdot 10^4$	$3,92 \cdot 10^3$	$4,42 \cdot 10^3$
DISOLUCION FINAL DE NAN	$9,65 \cdot 10^2$	$9,43 \cdot 10^2$	$4,18 \cdot 10^2$	$6,24 \cdot 10^2$	$3,80 \cdot 10^2$	$9,20 \cdot 10^2$

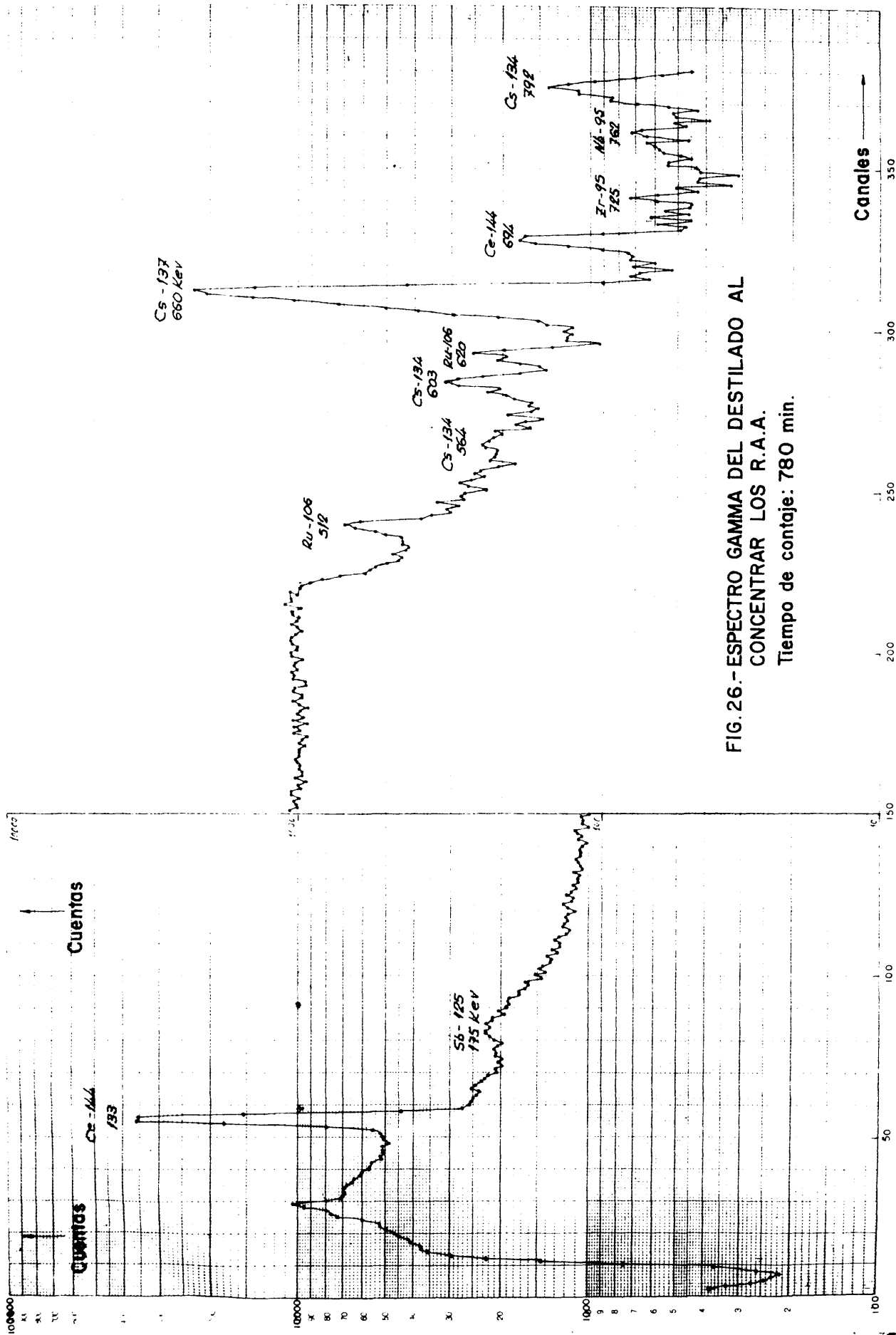


FIG. 26.- ESPECTRO GAMMA DEL DESTILADO AL
 CONCENTRAR LOS R.A.A.
 Tiempo de conteo: 780 min.

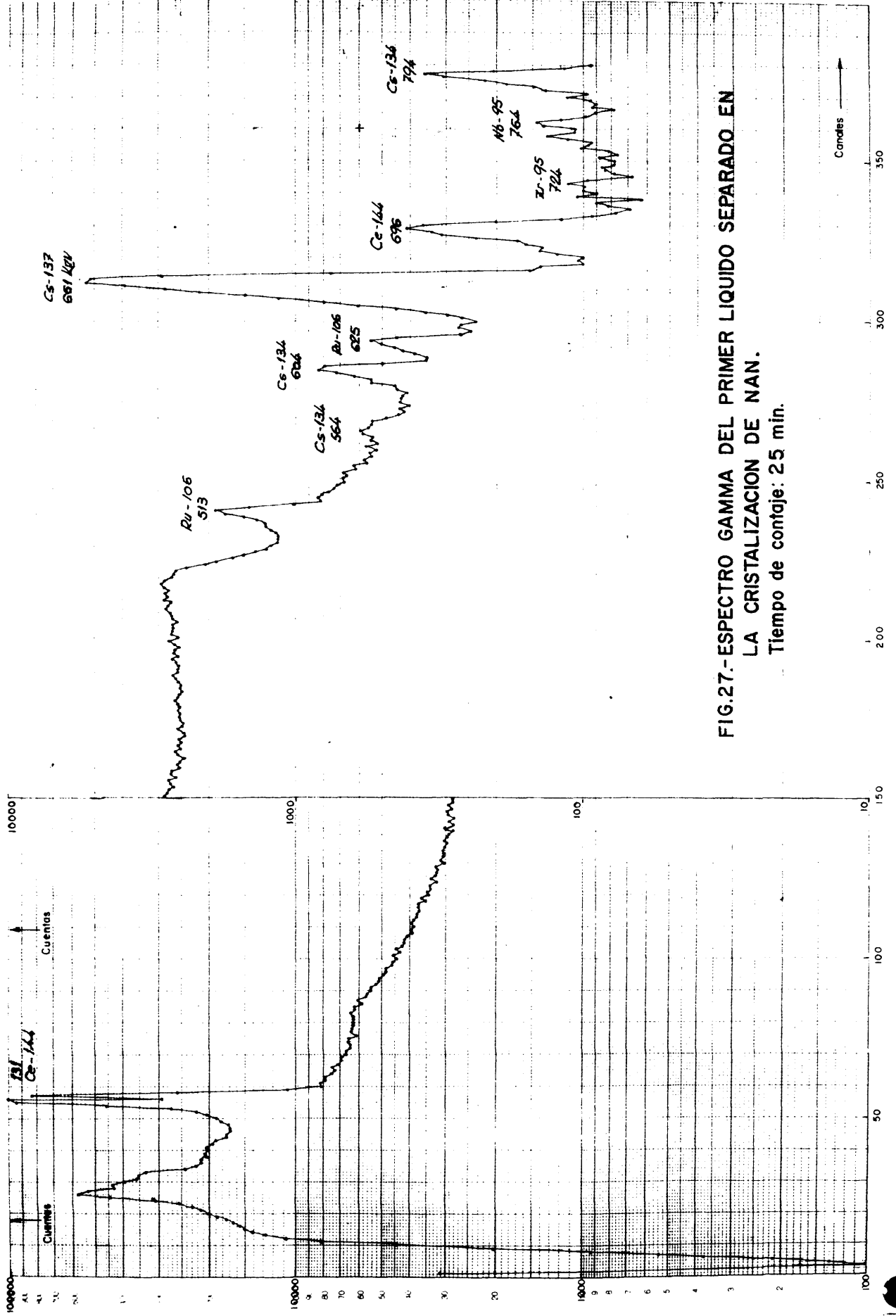


FIG.27.-ESPECTRO GAMMA DEL PRIMER LIQUIDO SEPARADO EN LA CRISTALIZACION DE NAN. Tiempo de conteo: 25 min.

Canales →

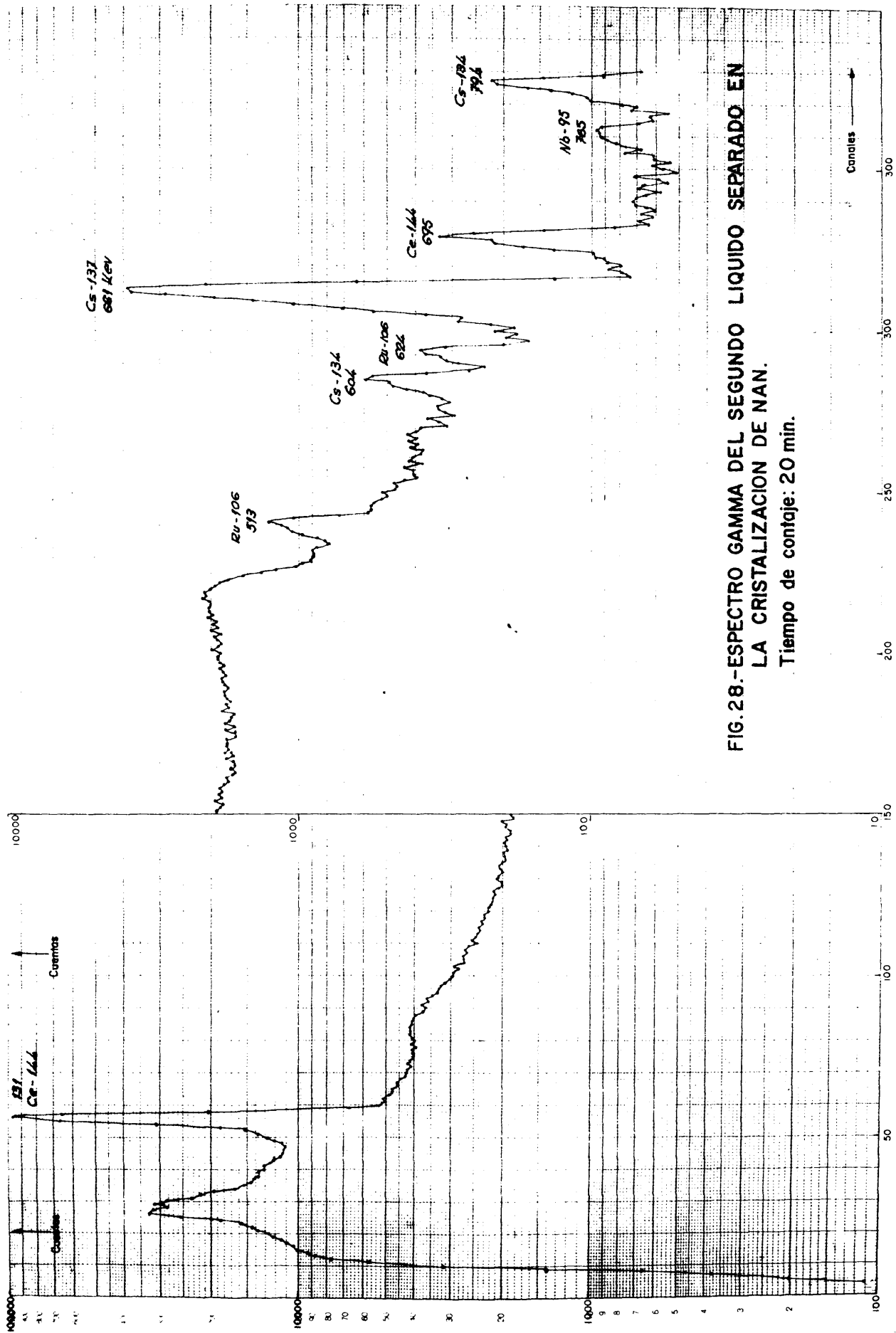


FIG.28.-ESPECTRO GAMMA DEL SEGUNDO LIQUIDO SEPARADO EN LA CRISTALIZACION DE NAN.

Tiempo de conteo: 20 min.

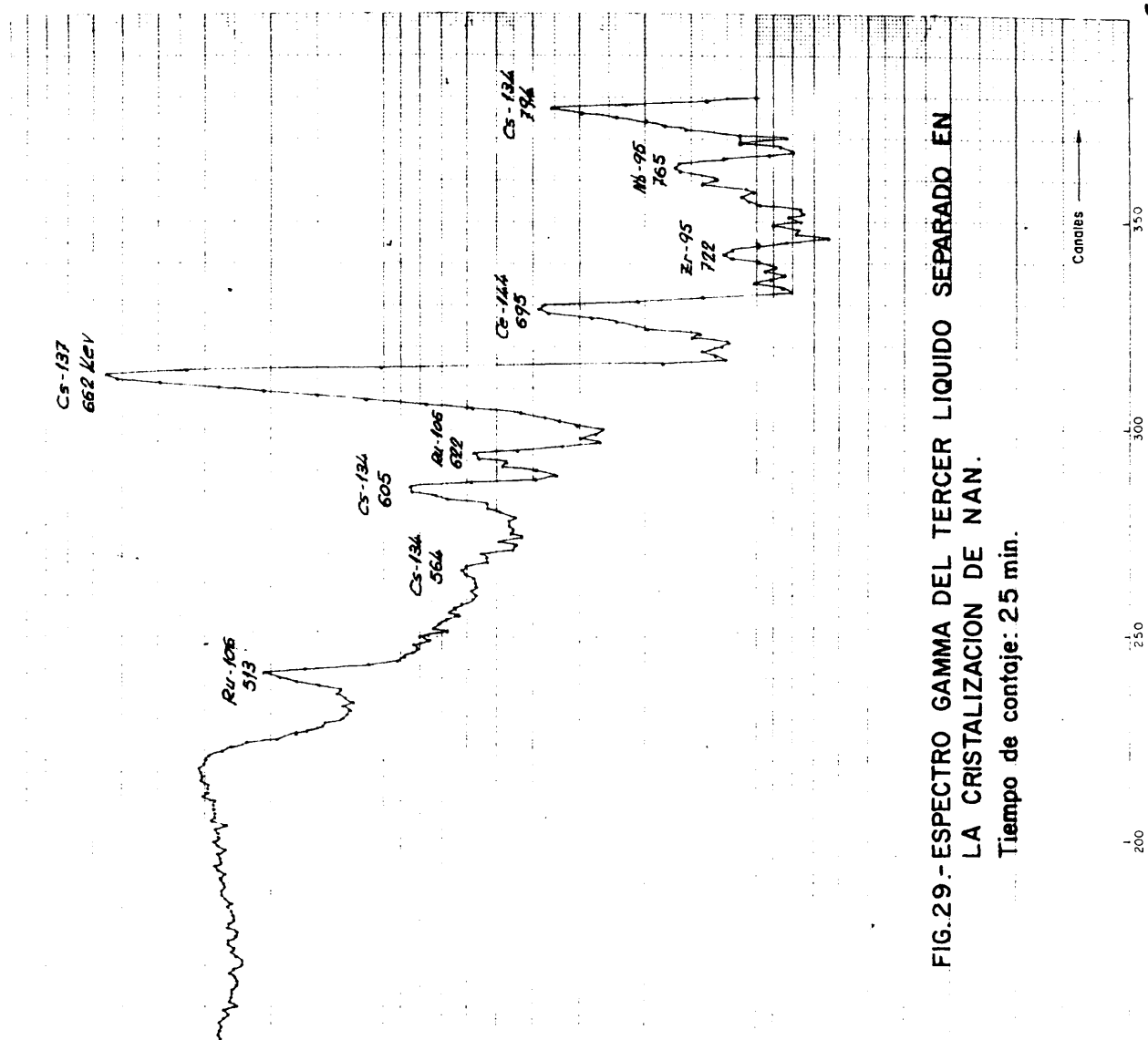
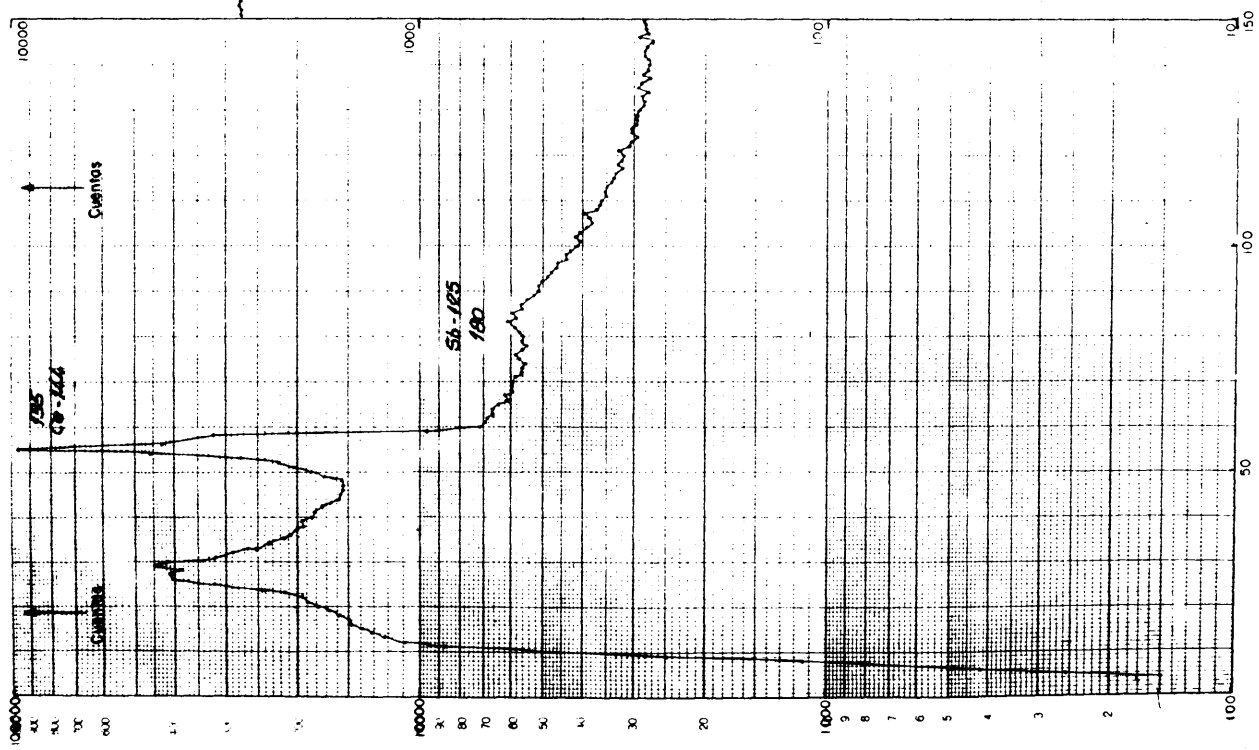
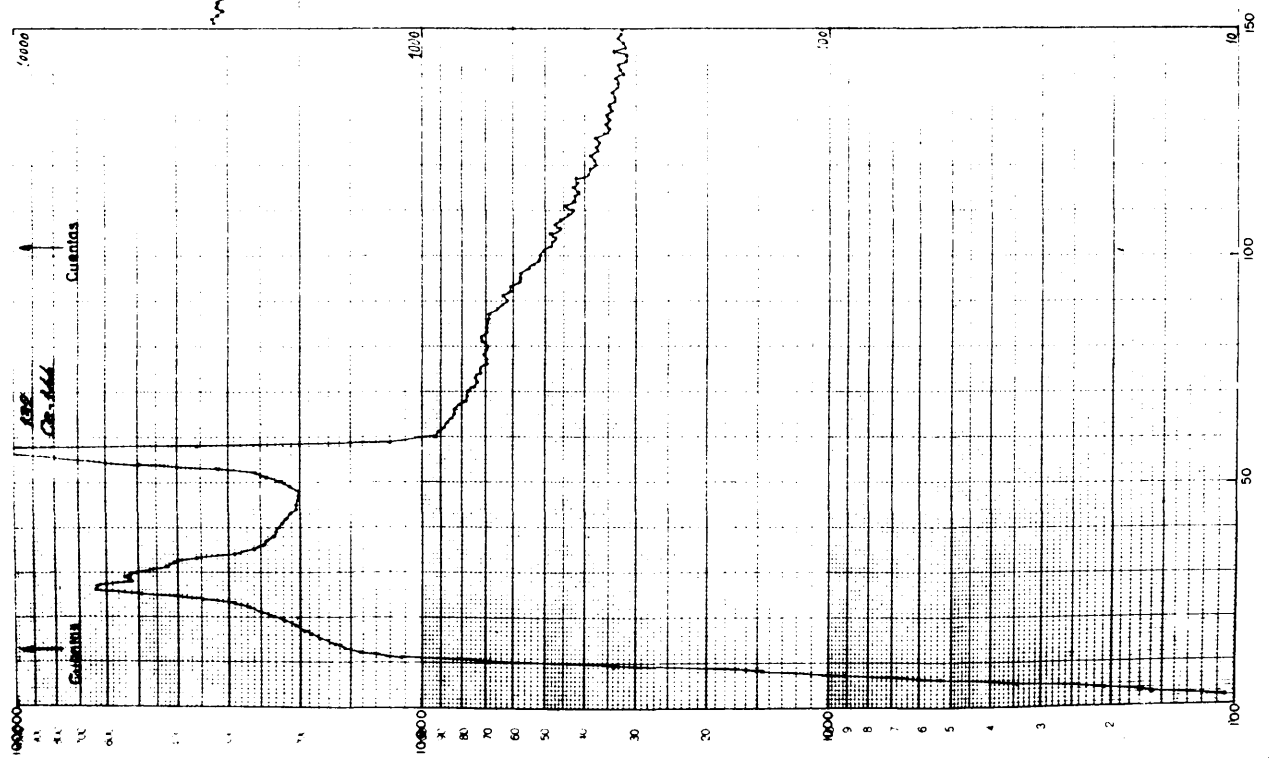


FIG.2.9 - ESPECTRO GAMMA DEL TERCER LIQUIDO SEPARADO EN LA CRISTALIZACION DE NAN.
Tiempo de conteo: 25 min.



Cs-137
662 KeV

Ru-106
513

Cs-134
605

525

Ru-106
622

Ce-144
696

Cs-134
794

Nb-93
765

Zr-95
794

FIG. 30.- ESPECTRO GAMMA DEL CUARTO LIQUIDO SEPARADO EN LA CRISTALIZACION DE NAN.

Tiempo de conteo: 30 min.

Canales

100 150 200 250 300 350

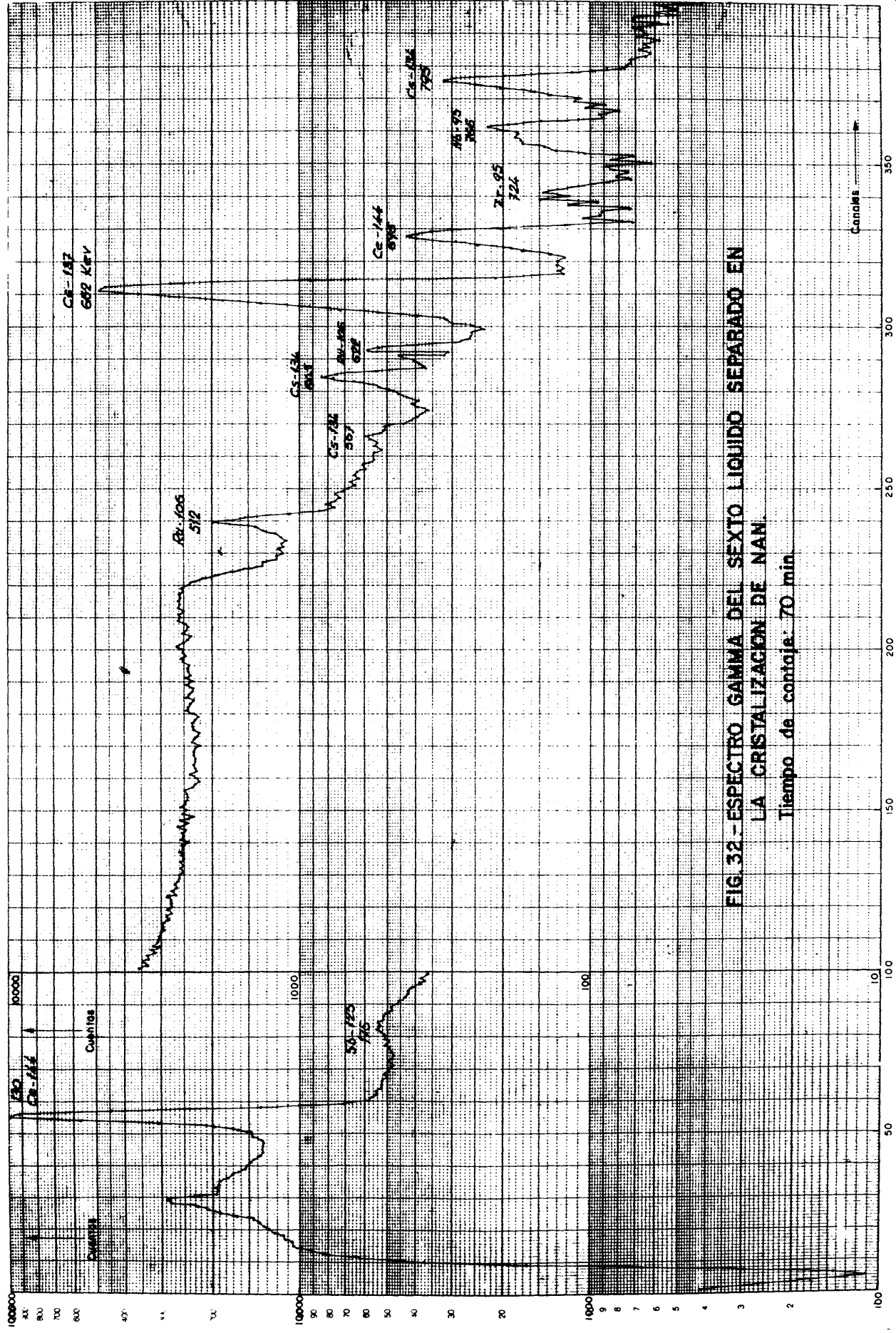


FIG. 32 - ESPECTRO GAMMA DEL SEXTO LIQUIDO SEPARADO EN LA CRISTALIZACION DE NAN.

Tiempo de contaje: 70 min.

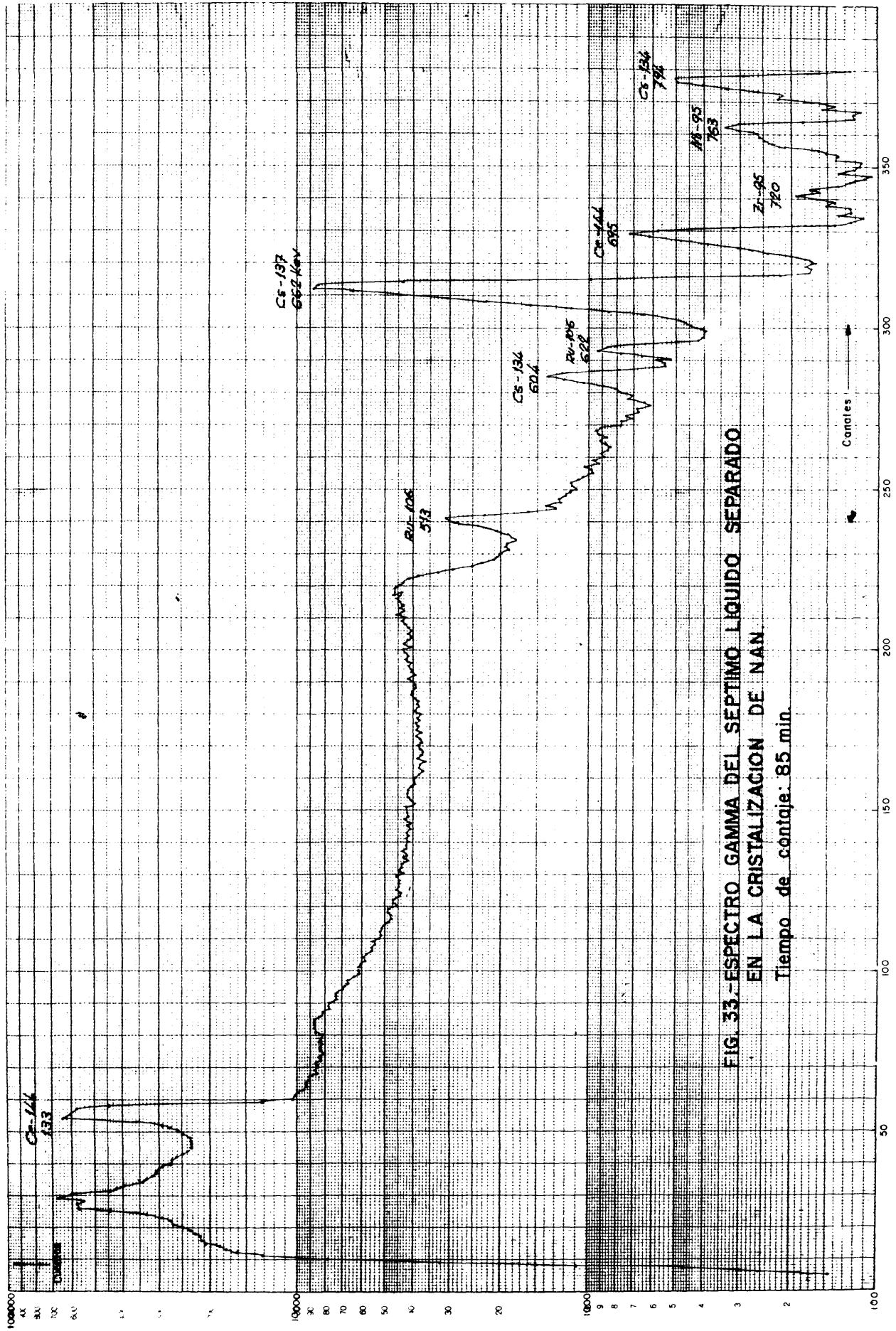


FIG. 33.-ESPECTRO GAMMA DEL SEPTIMO LIQUIDO SEPARADO EN LA CRISTALIZACION DE NAN.
 Tiempo de conteo: 85 min.

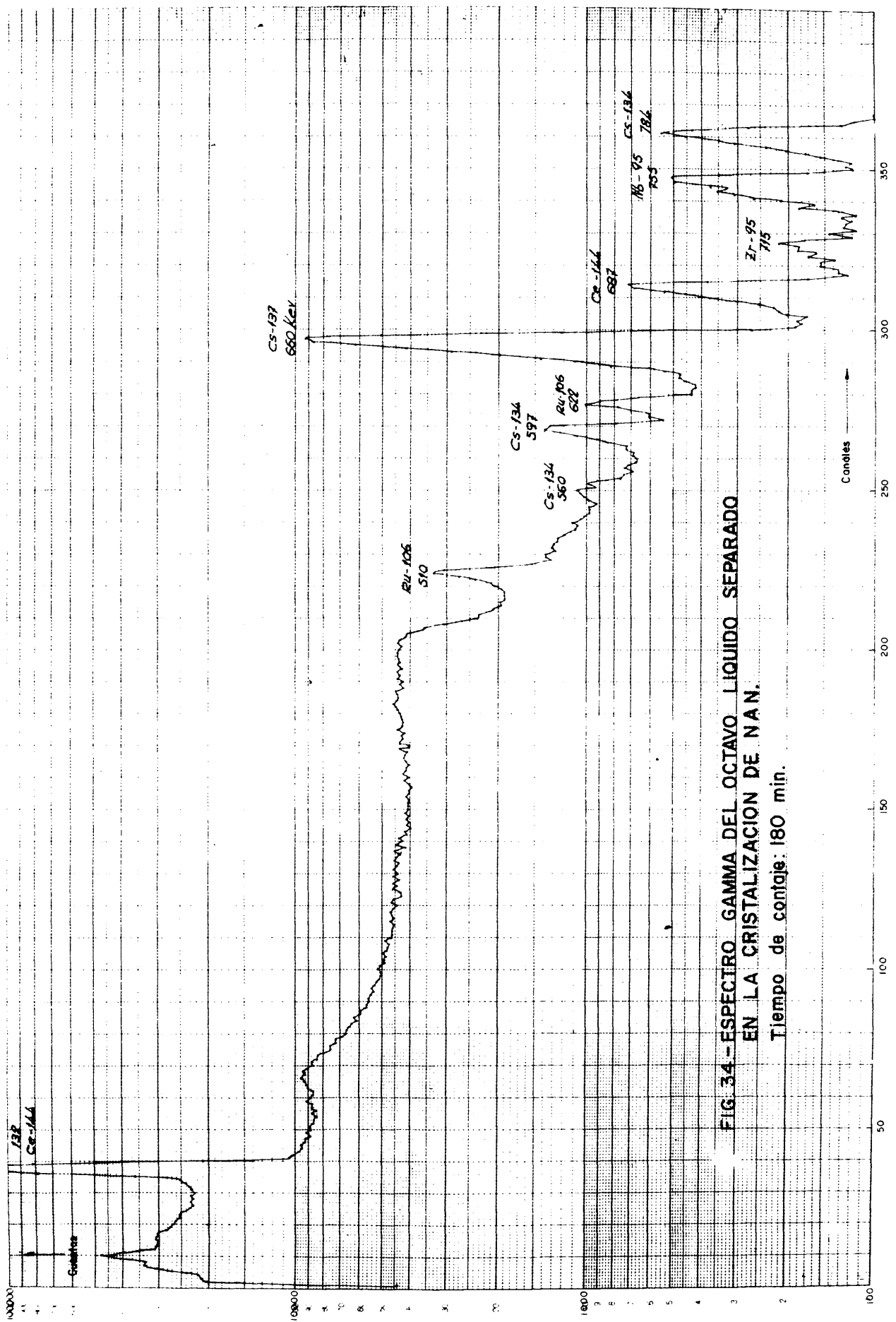


FIG. 34.-ESPECTRO GAMMA DEL OCTAVO LIQUIDO SEPARADO EN LA CRISTALIZACION DE N.A.N. Tiempo de contaje: 180 min.

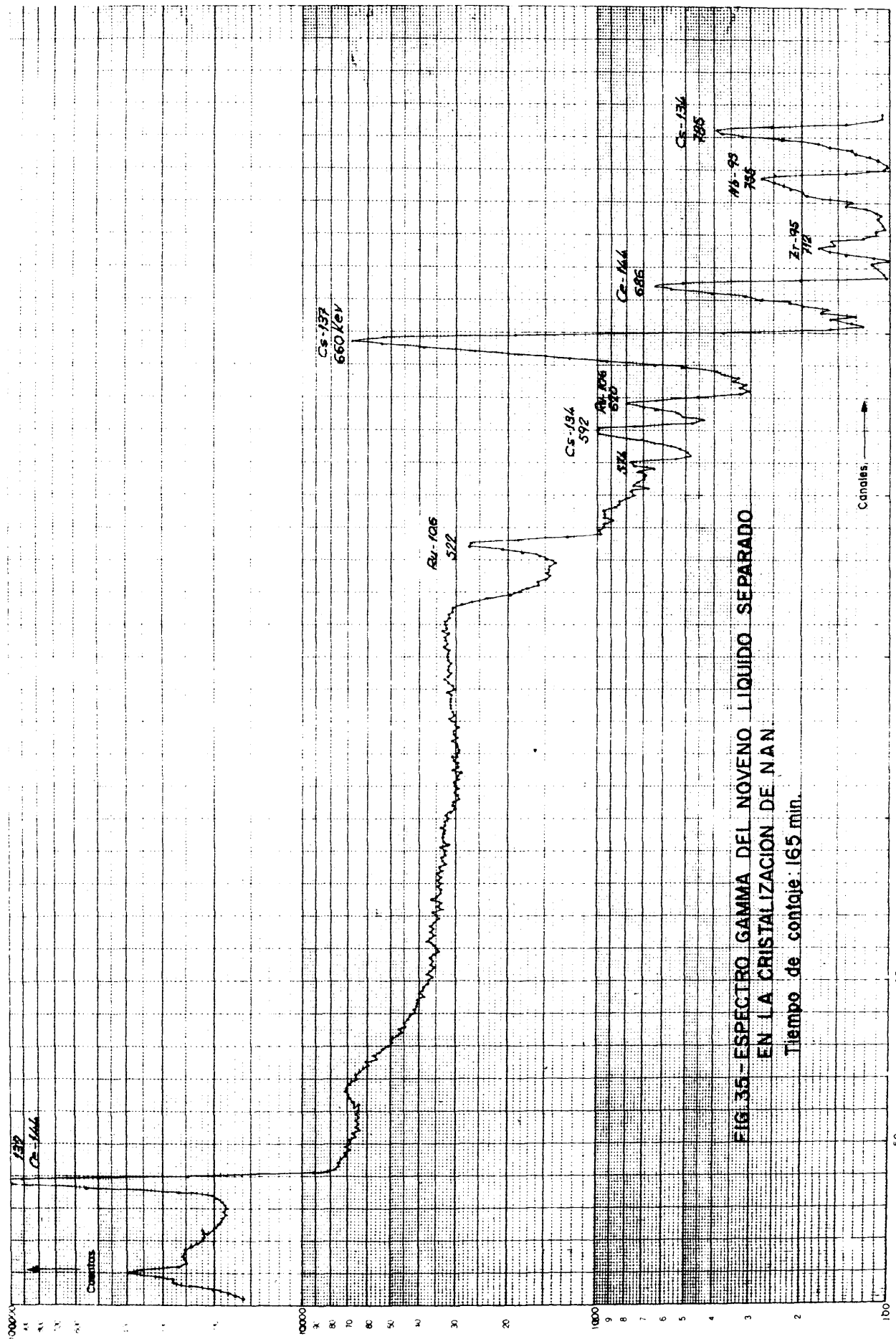


FIG. 35 - ESPECTRO GAMMA DEL NOVENO LIQUIDO SEPARADO EN LA CRISTALIZACION DE N.A.N. Tiempo de conteo: 165 min.

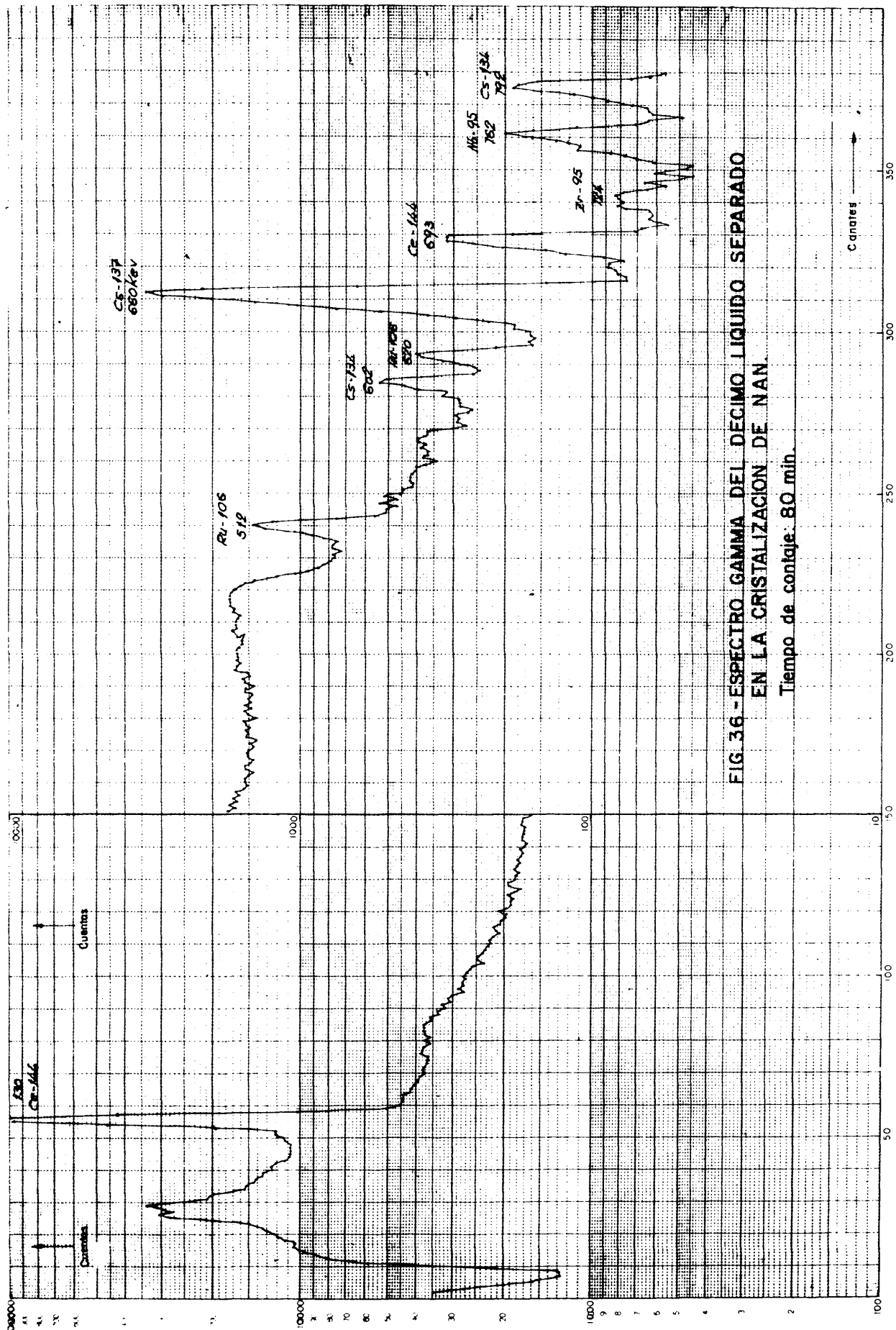


FIG 36 - ESPECTRO GAMMA DEL DECIMO LIQUIDO SEPARADO EN LA CRISTALIZACION DE NAN. Tiempo de conteo: 80 min.

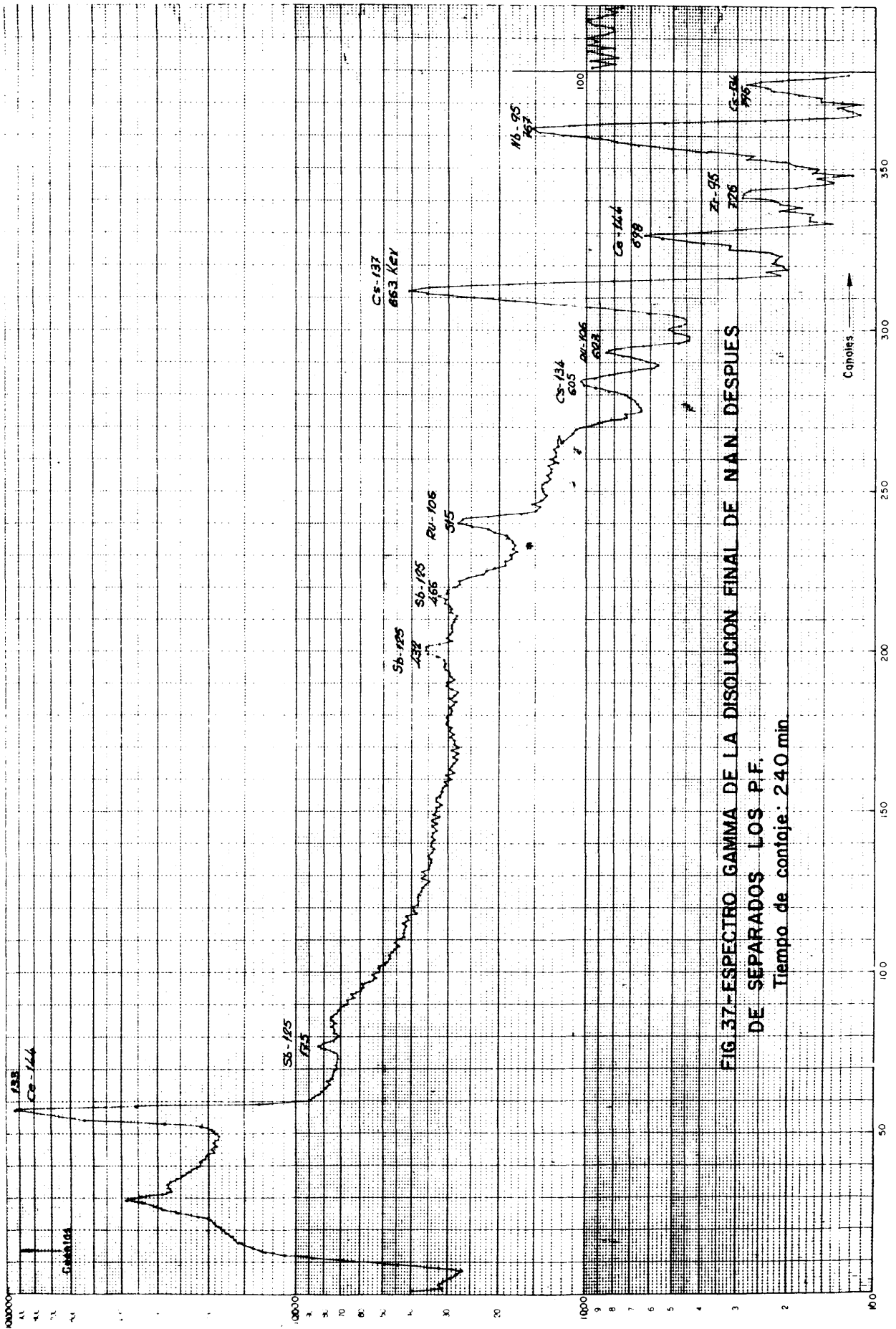


FIG.37-ESPECTRO GAMMA DE LA DISOLUCION FINAL DE NAN DESPUES DE SEPARADOS LOS P.F.
 Tiempo de conteo: 2.40 min.

ra analizar obteniéndose los resultados de la tabla 4.15. Los espectros gamma de estas disoluciones pueden observarse en las figuras 38 - 41 .

4.2.6. Estudio sobre la descontaminación del NAN en continuo.

El aparato propuesto (fig. 11) para descontaminar el NAN de forma continua se describe en el párrafo 3.1.7. La operación en dicho aparato se realiza tomando 700 ml. de disolución de NAN 4M trazada con RAA y caliente que se introduce en el recipiente F; se deja enfriar y por la parte superior del refrigerante R se añaden a F 700 ml. de ácido nítrico 13,5M, volumen suficiente para que la disolución alcance el rebosadero s. En el recipiente E se introducen 500 ml. de ácido nítrico 13,5M y se empieza a calentar F y a refrigerar con agua R poniendo, además, en marcha el agitador helicoidal, T. Cuando ha fundido el NAN que hay en F y comienzan a aparecer cristales en R, que son empujados hacia abajo por el agitador helicoidal, T, se empieza a calentar el recipiente E, en el que la velocidad de destilación del ácido nítrico es de 350 ml./hr. El aparato puesto así en marcha sigue funcionando continuamente hasta que se da por finalizada la operación.

En el proceso se pueden diferenciar dos ciclos, el del ácido nítrico y el del NAN; este último producto se funde en F y como disolución caliente asciende por el refrigerante R donde se enfría y se forman cristales de NAN que por ser más densos vuelven a caer al recipiente F ayudados en su descenso por el agitador T; aquí vuelven a encontrarse con ácido nítrico nuevo y caliente y vuelven a fundirse comenzando de nuevo el ciclo. El ácido nítrico caliente en el recipiente F asciende por el refrigerante R y sale por el rebosadero s llegando frío, y arrastrando consigo los productos de fisión y la pequeña cantidad de aluminio soluble en él, al recipiente E, donde destila el azeótropo de normalidad 13,5 que se condensa en el refrigerante C cayendo a través de la tubería b al recipiente F donde vuelve a comenzar su ciclo volviendo a descontaminar el NAN de los productos de fisión.

De este modo, al cabo de cierto tiempo, la mayor parte del

TABLA 4.15

RESULTADOS ANALITICOS DE LOS LIQUIDO DE LAVADO DEL
 APARATO CON QUE SE TRABAJO

LAVADO CON	Vol. (ml)	Zr-Nb-95 (cpm/ml)	Ru-106 (dpm/ml)	Cs-137 (dpm/ml)	Sr-90 (dpm/ml)	β (dpm/ml)	γ (dpm/ml)
Agua	500	$8,5 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^6$
NaOH 2M	200	$7,5 \cdot 10^2$	$9,8 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$	$9,4 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$
Tartrato 1M	200	$5,2 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^6$	$7,9 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^7$	$7,1 \cdot 10^6$
PO ₄ H ₃ 2M	200	$1,4 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^5$	$8,9 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$

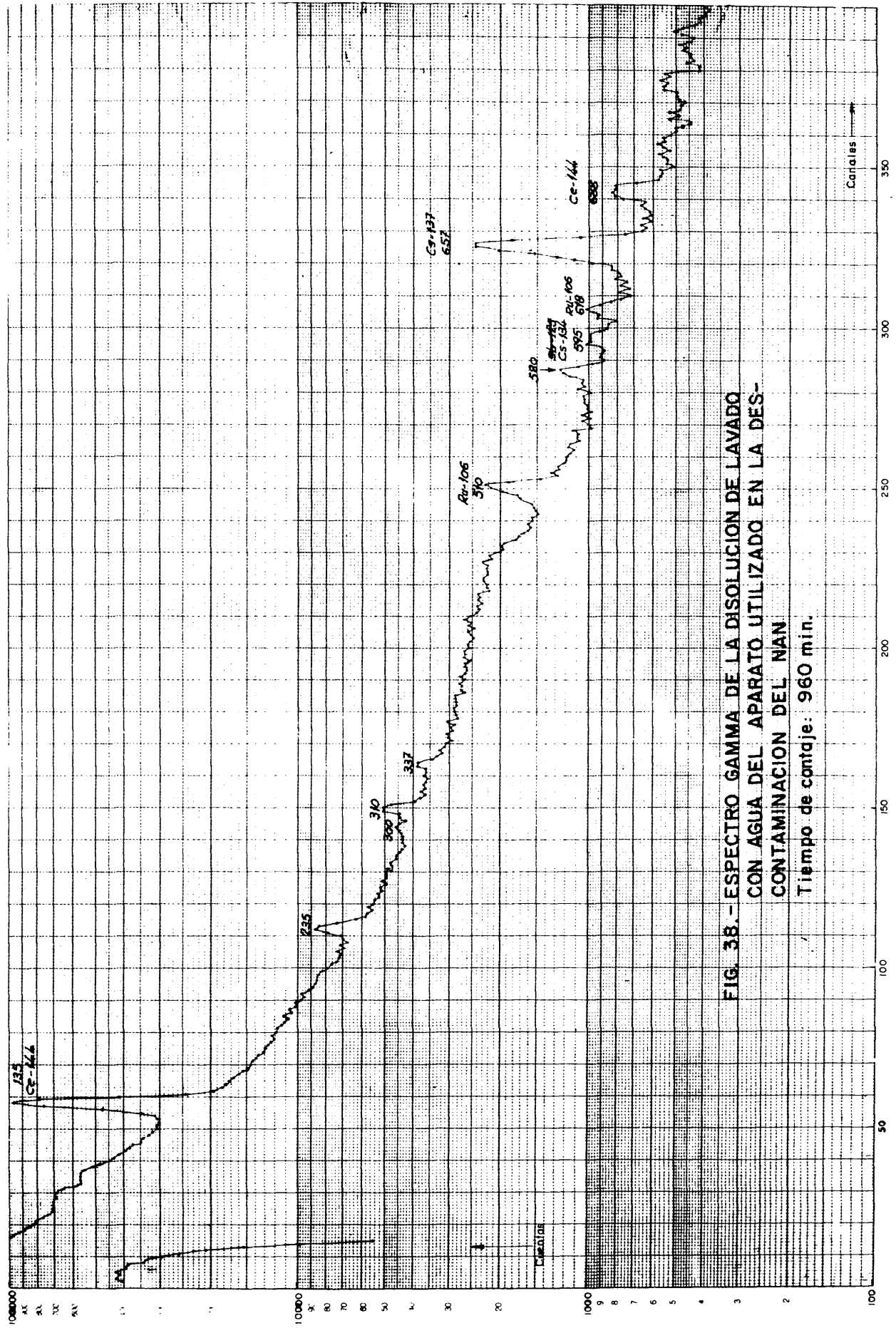


FIG. 38.- ESPECTRO GAMMA DE LA DISOLUCION DE LAVADO
 CON AGUA DEL APARATO UTILIZADO EN LA DES-
 CONTAMINACION DEL NAN
 Tiempo de conteo: 960 min.

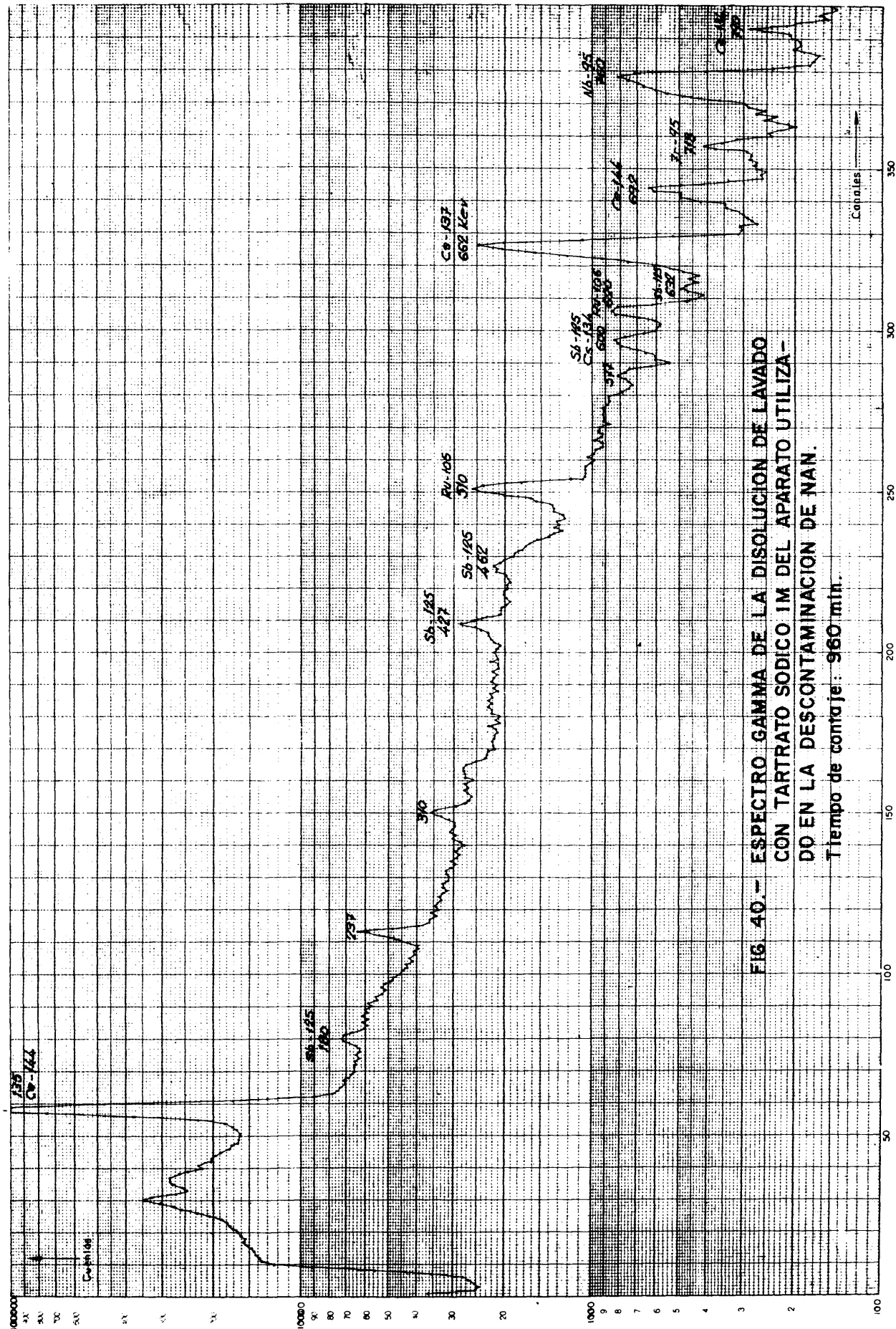


FIG. 40.- ESPECTRO GAMMA DE LA DISOLUCION DE LAVADO CON TARTRATO SODICO 1M DEL APARATO UTILIZADO EN LA DESCONTAMINACION DE NAN. Tiempo de contaje: 960 min.

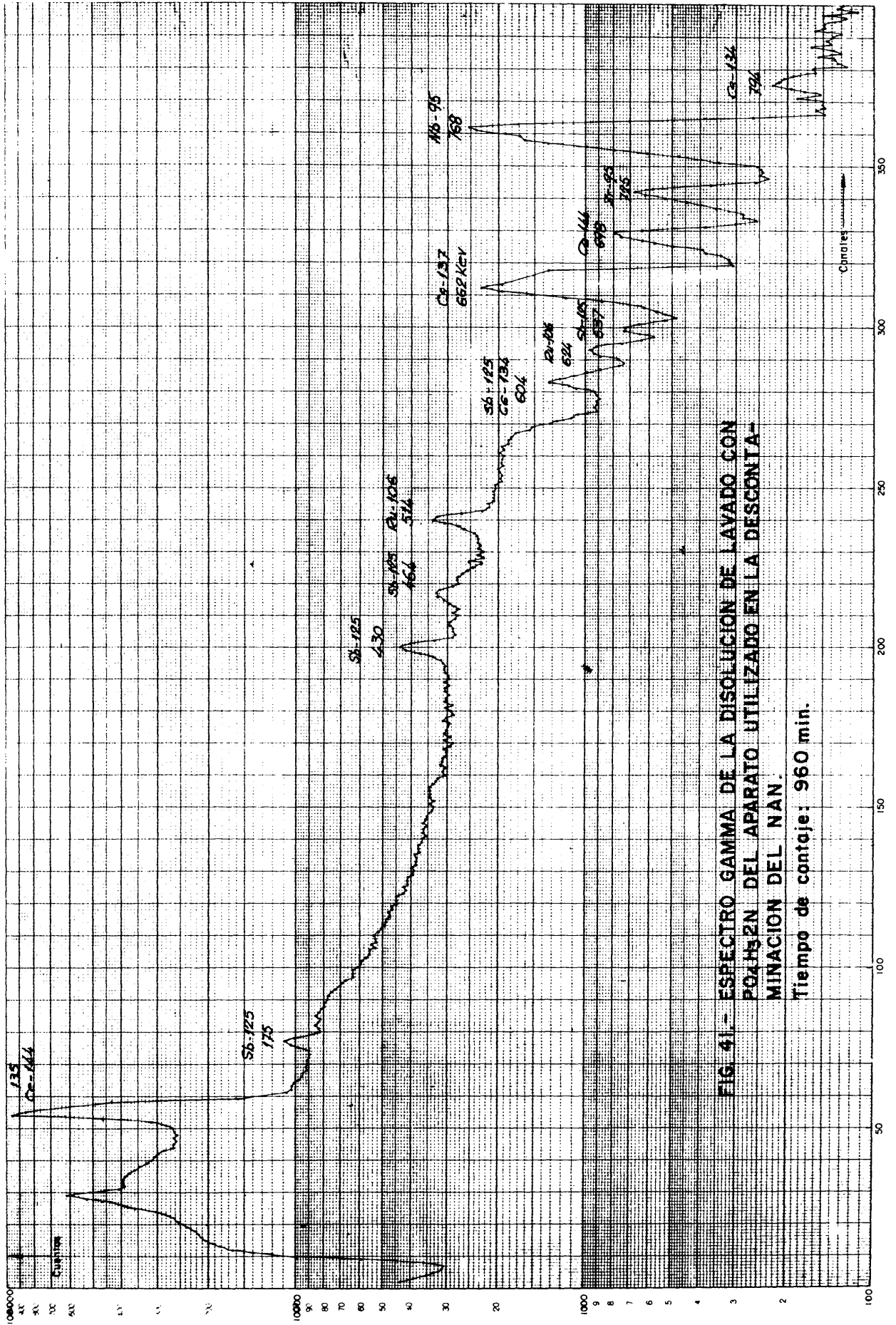


FIG. 41 - ESPECTRO GAMMA DE LA DISOLUCION DE LAVADO CON PO_4H_5ZN DEL APARATO UTILIZADO EN LA DESCONTAMINACION DEL NAN.

Tiempo de conteaje: 960 min.

NAN se encuentra en el calderín F descontaminado de los productos de fisión que se hallan en el recipiente E.

Cada operación dura 10,5 horas. Se toma una muestra del líquido en el rebosadero s cada 90 minutos y en ellas se determina el aluminio y la actividad gamma. Los resultados promedio de tres operaciones se representan en la figura 42.

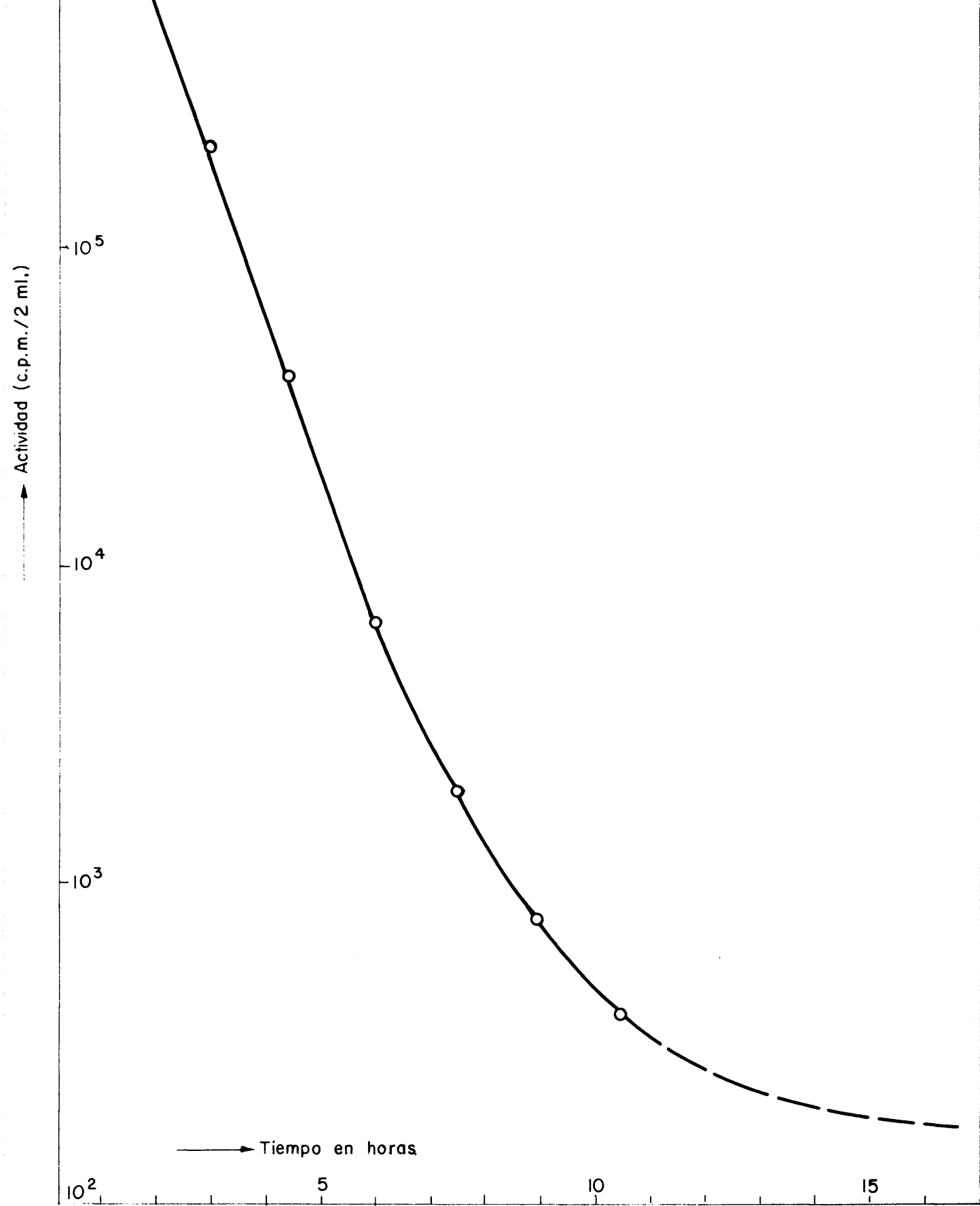
Finalizada la operación y después de enfriado el sistema, se separa el ácido nítrico del NAN en ambos recipientes (E y F). Los cristales de NAN que quedan en cada calderín se disuelven en 1000 ml. de agua cada uno. El balance final de radiactividad y de nitrato de aluminio se da en la tabla 4.16 .

4.3. CONCENTRACION DE LOS P.F. Y RECUPERACION DEL ACIDO NITRICO

Las disoluciones nítricas que se han ido separando en las experiencias anteriores llevan consigo la mayor parte de los productos de fisión y tienen entre 1 y 2 gr. de aluminio/l., por lo que pueden ser concentrados unas 20 veces destilándose el ácido nítrico concentrado que puede ser reciclado para las nuevas fusiones-cristalizaciones del NAN.

Los tres litros obtenidos de disolución nítrica con los productos de fisión en las tres experiencias realizadas con disoluciones sintéticas trazadas con residuos de alta actividad (párrafo 4.2.5.), se concentraron hasta 150 ml., obteniéndose 2.800 ml. de destilado. Los 150 ml. de disolución concentrada se vuelven a pasar al fusor-cristalizador y se enfrían hasta 7°C, se succionan entonces 80 ml. de líquido sobrenadante que contienen los productos de fisión. Sobre los cristales de NAN se añaden 200 ml. de agua, se calienta a 80°C y se obtienen 210 ml. de disolución de nitrato de aluminio. Los resultados de esta experiencia se dan en la tabla 4.17 .

De la experiencia realizada con disolución real de residuos de alta actividad se tienen 2 litros de ácido nítrico concentrado que llevan consigo los productos de fisión. Esta disolución se concentra también unas 20 veces obteniéndose 1880 ml.



IG. 42.-VARIACION DE LA ACTIVIDAD GAMMA QUE LLEVA CONSIGO EL ACIDO NITRICO QUE SALE DEL APARATO DE OPERACION CONTINUA DE FUSION-CRISTALIZACION FRENTE AL TIEMPO.

TABLA 4.16

BALANCE FINAL DE RADIOACTIVIDAD Y NITRATO DE ALUMINIO DE UNA OPERACION DE DESCONTAMINACION DEL NAN EN CONTINUO.

SISTEMA	FASE	VOLUMEN (ml.)	NAN (gr)	ACTIVIDAD GAMMA TOTAL (d.p.m.)
Calderín E	Líquida NO ₃ H 13,5M	410	9,4	6.10 ³
	Sólida NAN	1000 ^X	89	1,12.10 ³
Fusor- cristalizador F	Líquida NO ₃ H 13,5M	680	16	2,7.10 ⁵
	Sólida NAN	1000 ^X	920	2,1.10 ⁵

X : Volumen aforado después de disolver con agua el NAN sólido

TABLA 4.17

CONCENTRACION DE LA DISOLUCION DE P.F. Y RECRISTALIZACION DEL NAN; DE LOS LIQUIDOS SUCCIONADOS EN LAS FUSIONES-CRISTALIZACIONES QUE SE TRAZARON CON DISOLUCION REAL DE R.A.A.

	Vol. NO ₃ H (ml) (N)	Al ³¹ (gr/l)	β (dpm/ml)	γ (dpm/ml)	Sr (dpm/ml)	β (%)	γ (%)
Destilado	2800 13	-	5,2.10 ³	3,4.10 ³	550	0,014	0,05
Líquido succionado	80 8,7	1,23	1,14.10 ⁹	2,22.10 ⁸	1,08.10 ⁸	95,6	94,8
Disolución de NAN	210 0,15	0,62	2,0.10 ⁷	4,0.10 ⁶	1,7.10 ⁶	4,4	4,51

de destilado (ácido nítrico 13,5M). La disolución concentrada se pasa al fusor-cristalizador y se enfría hasta 8°C, separándose entonces 70 ml. de líquido sobrenadante. El NAN cristalizado se disuelve en agua y se obtienen 50 ml. de disolución. Los resultados de esta experiencia vienen dados en la tabla 4.18. En las figuras 43 - 45 pueden observarse los espectros gamma de estas disoluciones.

4.4. COPRECIPITACION DE LOS NITRATOS DE ALUMINIO Y ESTRONCIO

Una vez que se tiene una disolución concentrada de los productos de fisión con pequeña cantidad de aluminio, podría ser interesante volver a concentrar esta disolución y coprecipitar con ácido nítrico muy concentrado (fumante) los nitratos de aluminio y estroncio (tégase en cuenta que hasta aquí los productos de fisión se han podido concentrar 60 veces; se han concentrado primero 3 veces como se describe en el párrafo 4.2.5. y luego, 20 veces como se describe en el párrafo anterior) ya que este último también precipitaría aquí debido a que su concentración en la solución ha aumentado notablemente.

Para comprobar si esta idea se podía llevar a la práctica con buen éxito se realizaron unas experiencias. En la primera, un litro de ácido nítrico 13,5M, saturado de aluminio y con 10 mg. de estroncio y trazado con estroncio-85, se concentra hasta 100 ml. y la disolución concentrada se enfría hasta 10°C. Se separa el precipitado del líquido por filtración y el primero se disuelve en agua y se afora esta disolución a 100 ml. tomándose una muestra de ella. El líquido filtrado tiene un volumen de 75 ml. y se vuelve a concentrar hasta 25 ml. añadiéndose entonces otros 25 ml. de ácido nítrico fumante (23N) y enfriando la mezcla hasta 10°C para que cristalice el NAN; se filtra, y el líquido filtrado se afora con agua hasta 100 ml. de los que se toma una muestra. Este segundo precipitado se disuelve en agua y la disolución se afora a 100 ml. tomándose otra muestra de ella. De los resultados de esta experiencia se obtiene que el estroncio ha coprecipitado con el nitrato de aluminio en un 83,2% quedando el resto en el líquido filtrado.

TABLA 4.18

CONCENTRACION DE LA DISOLUCION DE P.F. Y RECRISTALIZACION DEL NAN; DE LOS LIQUIDO
 SUCCIONADOS EN LAS FUSIONES-CRISTALIZACIONES DE LA DISOLUCION REAL DE R.A.A.

	Vol. (ml)	NO ₃ H (N)	Al ³⁺ (gr/l)	Zr-95 (cpm/ml)	Ru-106 (dpm/ml)	Cs-137 (dpm/ml)	Sr-90 (dpm/ml)	β (dpm/ml)	γ (dpm/ml)
Destilado	1880	11,8	-	25	3,8.10 ⁴	8,2.10 ⁴	1,2.10 ⁵	1,2.10 ⁶	2,8.10 ⁵
Líqu. succionado	70	8,48	-	7,2.10 ⁵	1,5.10 ⁹	4,7.10 ⁹	5,0.10 ⁸	5,6.10 ¹⁰	1,2.10 ¹⁰
Disol. NAN	50	4,26	0,28	1,7.10 ³	1,0.10 ⁹	1,4.10 ⁹	1,6.10 ⁸	1,7.10 ¹⁰	4,1.10 ⁹

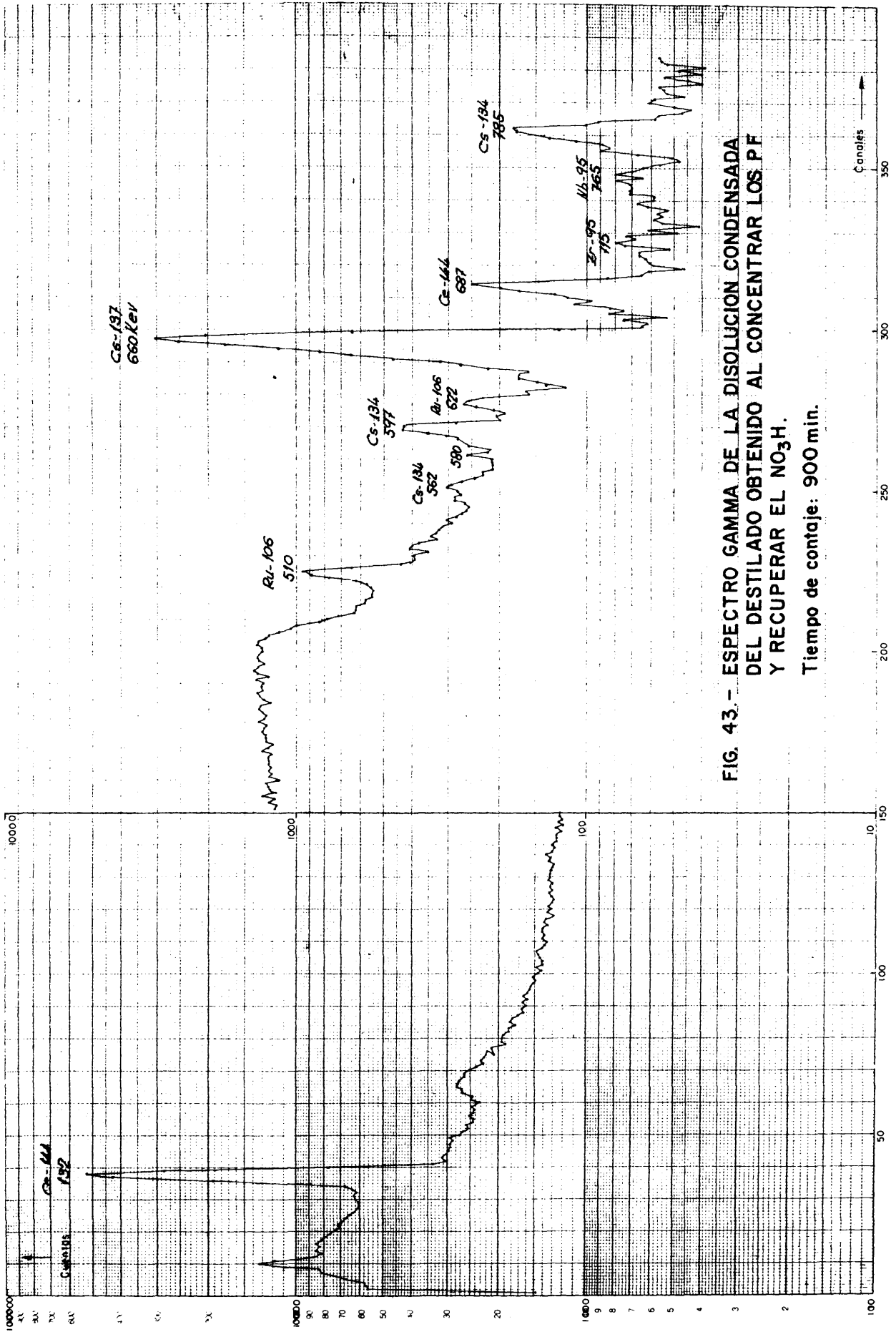


FIG. 43. - ESPECTRO GAMMA DE LA DISOLUCION CONDENSADA DEL DESTILADO OBTENIDO AL CONCENTRAR LOS P.F Y RECUPERAR EL NO₃H.

Tiempo de conteaje: 900 min.

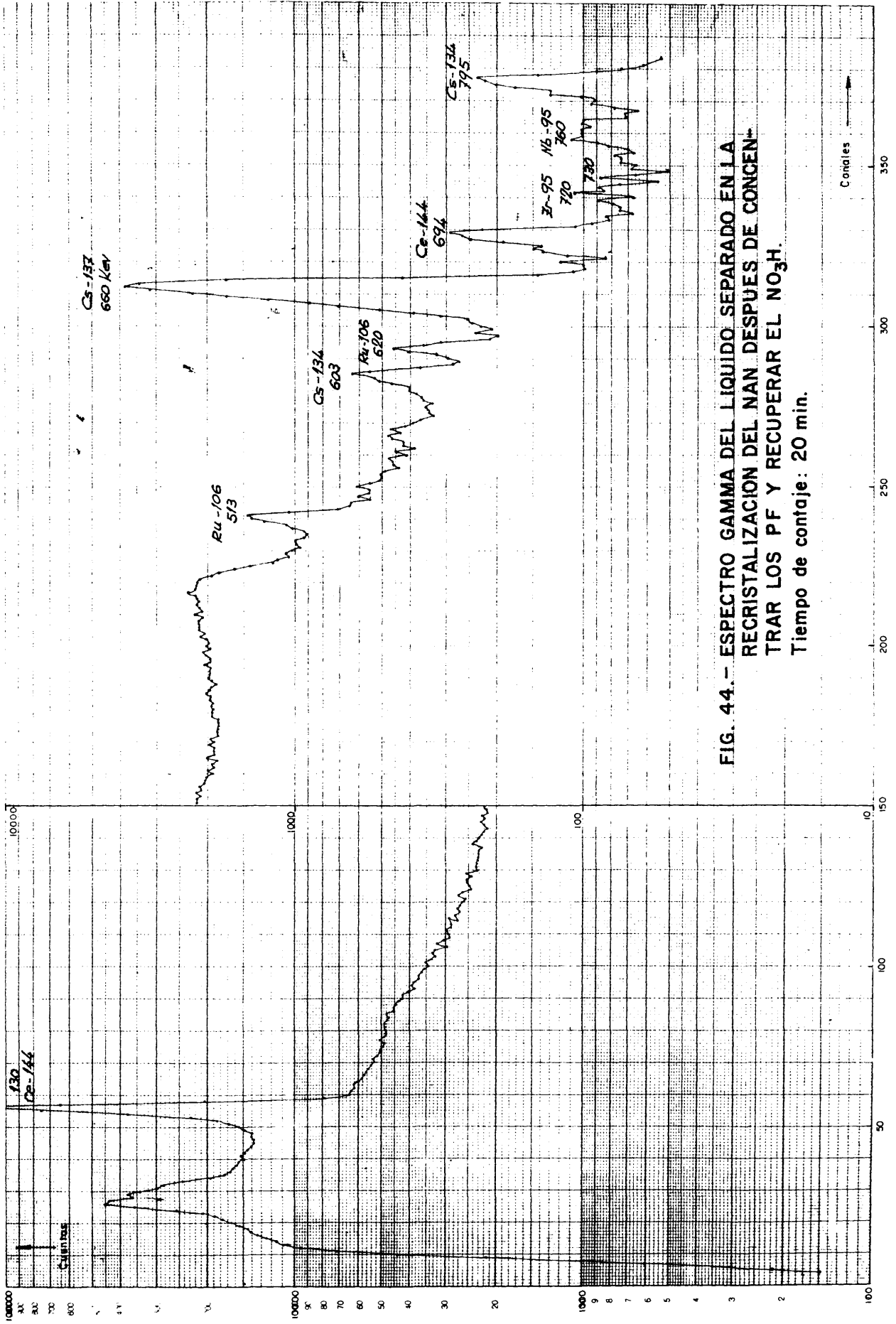


FIG. 44.- ESPECTRO GAMMA DEL LIQUIDO SEPARADO EN LA RECRISTALIZACION DEL NAN DESPUES DE CONCENTRAR LOS PF Y RECUPERAR EL NO₃H.
 Tiempo de conteo: 20 min.

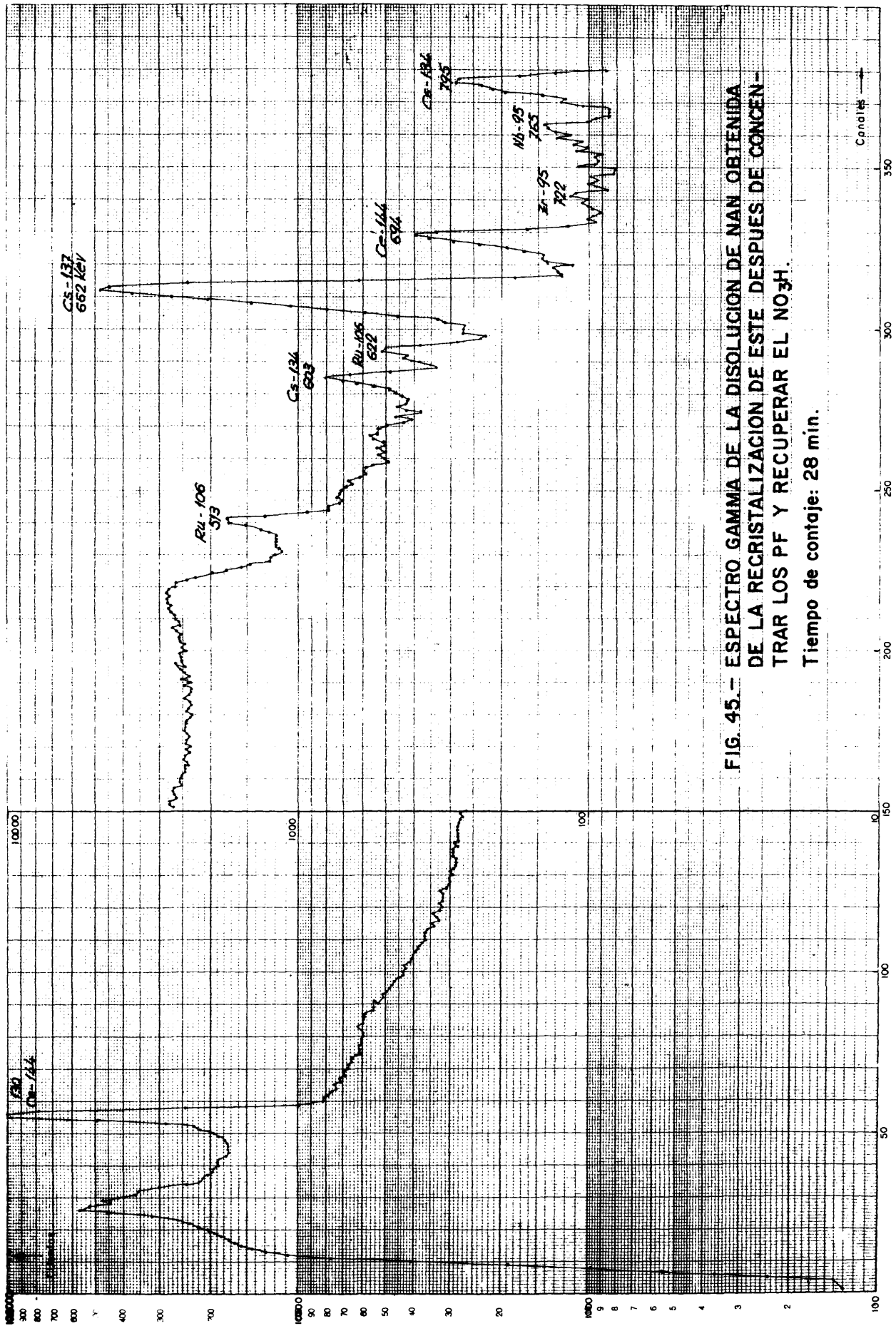


FIG. 45.- ESPECTRO GAMMA DE LA DISOLUCION DE NAN OBTENIDA DE LA RECRISTALIZACION DE ESTE DESPUES DE CONCEN- TRAR LOS PF Y RECUPERAR EL NO₃H.
Tiempo de conteo: 28 min.

Se realizó una segunda experiencia para otra concentración mayor de estroncio. Se tomaron 438 ml. de ácido nítrico 13,5M conteniendo 60 gr. de NAN y 20 mg. de estroncio y trazado con estroncio-85. Se enfría todo ello hasta 2°C, filtrando y obteniéndose un precipitado, 1, y un filtrado, 2. El precipitado 1 se trata sobre el mismo filtro con 100 ml. de ácido nítrico 13,5M y caliente hasta disolución completa; esta disolución se vuelve a enfriar y se separan el precipitado, 3, y el filtrado, 4; esta operación ha servido para lavar el precipitado 1 del estroncio que pudiera haber quedado retenido en él. El precipitado 3 se disuelve en agua aforándose esta disolución a 100 ml. de los que se toma una muestra. Los filtrados 2 y 4, que llevan el estroncio, se mezclan dando un volumen total de 200 ml., que se concentran hasta 10 ml.; y a esta disolución concentrada se añaden otros 10 ml. de ácido nítrico fumante y se enfría hasta 0°C, filtrando y separando el precipitado, 5, y el filtrado, 6. El precipitado 5 se disuelve en agua y se afora a 100 ml., tomándose una muestra de esta disolución. Los 20 ml. del filtrado 6 se aforan a 100 ml. y de ellos se toma otra muestra. Los resultados del contaje gamma efectuado sobre las muestras tomadas de esta experiencia nos reflejan que el 94,6% del estroncio queda en el precipitado 5 junto con el nitrato de aluminio.

Este método, pues, podría ser un camino para separar el estroncio de los productos de fisión si en su separación por extracción líquido-líquido surgieran dificultades insalvables.

4.5. DESTRUCCION DEL ACIDO NITRICO

Los productos de fisión se encuentran ya concentrados en una disolución con pequeña cantidad de aluminio por lo que éste ya no interferirá en los procesos de separación de aquéllos. Sin embargo, ahora existe con los productos de fisión una gran cantidad de ácido nítrico concentrado que tampoco resulta interesante para separar los P.F. según los métodos más destacados por la bibliografía. Así pues, se hizo necesario destruir el ácido nítrico de la disolución, dando vapores nitrosos, que se desprenden, con lo que también se concentran algo más los productos de fisión.

Se realizaron unas experiencias, pues, de destrucción del ácido nítrico con azúcar, producto comercial, variando la relación molar de los reaccionantes para observar cuál era la más conveniente para destruir el máximo de ácido nítrico. La reacción se verificaba en un matraz de vidrio a 80°C y utilizando metavanadato amónico, en concentración de $5 \cdot 10^{-3} M$, como catalizador. La duración de la reacción era de cinco horas. Las relaciones molares ácido nítrico/azúcar estudiadas variaban entre 14 y 32. Los resultados obtenidos se dan en la tabla 4.19 donde se observa que la mejor relación molar está comprendida entre 21 y 23, reduciéndose la molaridad del ácido nítrico en estas condiciones desde 13M a 0,1M.

4.5.1. Separación del mercurio de la disolución concentrada de productos de fisión.

Cuando se trató una disolución sintética concentrada de residuos de alta actividad, conteniendo:

Nitrato de estroncio	0, 35 gr/l.
Oxícloruro de Zirconio	1 gr/l.
Molibdato amónico	0,7 gr/l.
Nitrato de cesio	1 gr/l.
Nitrato de cerio (IV)	0,5 gr/l.
Nitrato de bario	0,3 gr/l.
Nitrato mercúrico	32,6 gr/l.
NAN	14 gr/l.
Acido nítrico	13 M

con azúcar para destruir el ácido nítrico resultó que al final de la operación quedaba en el matraz un precipitado blanco y cristalino soluble en ácido nítrico a ebullición. Había que saber de qué estaba formado este precipitado y si arrastraba consigo algunos productos de fisión y en qué cantidad.

Para obtener estos datos se realizaron varios ensayos añadiendo en un matraz 250 ml. de la disolución sintética anterior con 53 gr. de azúcar (relación molar: 21) y con metavanadato amónico como catalizador; en cada ensayo se añade además los radioisótopos mercurio-203, estroncio-85, cerio-144 y cesio-137 respectivamente, como trazadores. La mezcla se calienta a re-

TABLA 4.19

DESTRUCCION DEL ACIDO NITRICO CON AZUCAR.

Duración de la reacción : 5 horas

Catalizador : VO_3NH_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M

RELACION MOLAR (Ac.nitrico/Azúcar)	NO_3^- FINAL (gr/l)	NO_3^- FINAL (M)
14	11,49	0,1855
16	11,41	0,184
18	11,28	0,182
20	9,61	0,155
22	6,88	0,111
24	46,11	0,743
26	73,02	1,130
28	140,39	2,320
30	181,69	2,830
32	222,07	3,580

TABLA 4.20

SEPARACION DEL MERCURIO DE LOS PRODUCTOS DE FISION

	Hg-203 (%)	Sr-85 (%)	Ce-144 (%)	Cs-137 (%)
Líquido sobrenadante	3,6	97,72	97,42	97,92
Disolución del precipitado	96,4	2,28	2,58	2,08

flujo durante ocho horas a una temperatura de 80°C. Al final de la operación queda un líquido sobrenadante y un precipitado cristalino blanco perfectamente filtrable que se disuelve después en 150 ml. de ácido nítrico concentrado. Se toman muestras tanto del líquido sobrenadante como de la disolución del precipitado para conteo de los radioisótopos correspondientes y se obtienen los resultados representados en la tabla 4.20. Se observa perfectamente en esta tabla que el precipitado formado es de mercurio y que los demás radioisótopos probados no forman parte de él dado el bajo porcentaje de estos radioisótopos en el precipitado; porcentaje que podría disminuirse con varios lavados del precipitado.

Por otra parte, al tratar de neutralizar el líquido sobrenadante de la precipitación anterior aparece un precipitado blanco a pH=2, que se disuelve en ácido y en disolución de tartrato lo que hace pensar que pueda ser el aluminio que no está complejoado con los productos formados en la descomposición del azúcar ya que estos productos han debido precipitar con el mercurio. Para corroborar nuestras suposiciones anteriores se tomó disolución sintética sin contener mercurio y se trató con azúcar sin que apareciera precipitado alguno, lo que era una prueba más de que el precipitado estaba formado por una sal de este catión. Esta disolución tratada con azúcar, que no contenía mercurio, se podía llevar hasta pH=10 sin que apareciera precipitado alguno, por lo que es de suponer que en este caso el aluminio se encuentra complejoado por los productos de la descomposición del azúcar; y dado que cuando hay mercurio, a pH=2, aparece un precipitado se ha de suponer que es que los posibles complejantes del aluminio han sido separados previamente en el precipitado de mercurio.

Aunque se tenían ya indicios de que el precipitado aparecido de mercurio debía ser una sal de los productos de oxidación del azúcar se había de comprobar el porcentaje del catión en el precipitado para ver si coincidía con el habido en la sal de tartrato u oxalato. Se tomaron, pues, 500 ml. de disolución sintética que se hicieron reaccionar con 106 gr. de azúcar. El precipitado formado se filtró y se lavó varias veces con agua destilada; el precipitado así obtenido se secó en una estufa a 100°C durante toda una noche y se pesó obteniéndose 13 gr. de

precipitado seco. El análisis químico realizado sobre el precipitado nos dió que éste contenía un 79,38% de mercurio y dado que el oxalato mercuríco contiene un 69,3% de mercurio; el mercurioso, un 81,77% y el tartrato mercurioso un 72,83%, compuestos éstos orgánicos insolubles de mercurio, se ha de suponer que el ión mercuríco inicial en la disolución es reducido a mercurioso por el azúcar y precipita como tal con los tartratos y oxalatos producidos en la oxidación de aquélla; por lo que el precipitado que obtenemos es una mezcla de tartrato y oxalato mercuriosos.

4.6. SEPARACION DEL CESIO.

La disolución concentrada de productos de fisión queda ahora con unas pequeñas cantidades de ácido nítrico y de aluminio y sin mercurio ni sustancias orgánicas apreciables; así, pues, que se puede comenzar a separar de ella, como si fuera una disolución Purex, los radioisótopos más importantes.

La disolución así preparada debe neutralizarse, para lo cual se ha de añadir previamente una pequeña cantidad de complejante del aluminio por evitar que éste precipite como hidróxido. Se añade, pues, a la disolución sintética, después de tratada con azúcar y separado el mercurio, tartrato sódico hasta hacer la 0,2M en tartrato. En el párrafo 4.1. se advirtió sobre el perjuicio de complejar el aluminio con tartrato dado que al alcalinizar se forman sales de este anión que precipitan; pero esto depende de la concentración utilizada de tartrato, y para la pequeña concentración empleada aquí se observó que la disolución se puede elevar hasta un pH netamente alcalino sin que se rebase la solubilidad del bitartrato sódico; no apareciendo, por tanto, precipitado alguno.

4.6.1. Separación del cesio por intercambio iónico de disoluciones de cesio.

Se realizaron diversos ensayos en discontinuo con las resinas cambiadoras Decalso F y Abedem TiA usándose el aparato descrito en el párrafo 3.3.1. y estudiándose las variables temperatura, tiempo de contacto entre la resina y la disolución, normalidad del ácido en la disolución y el pH.

El coeficiente de distribución del cesio entre la resina y la disolución se expresa como cantidad del elemento en la resina partido por su cantidad en la disolución; pero dado que la cantidad de cesio es medida contando la actividad de su radioisótopo 137, se expresará el coeficiente de distribución por:

$$K_D = \frac{(A_i - A_f)/\text{grs. de resina}}{A_f/\text{ml. de disolución}}$$

donde A_i y A_f son las actividades inicial y final, respectivamente, del líquido en contacto con la resina.

Tiempo de contacto necesario para el intercambio iónico

Se realizan diversas experiencias con las resinas Abedem T1A y Decalso F tomando 0,5 grs. de éstas y mezclándolas con 15 ml. de disolución de cesio que contiene 0,3 gr/l. de cesio portador, trazada con cesio-137 de alta actividad específica, en ácido nítrico 0,1M. La mezcla, en un frasco de plástico, se agita durante tiempos variables y, finalmente, se centrifuga para separar ambas fases tomando muestra del líquido.

La variación del coeficiente de distribución con el tiempo de contacto se puede observar en la figura 46.

Influencia de la temperatura en la separación del cesio

Variando la temperatura se realizaron experiencias mezclando 0,5 grs. de resina con 15 ml. de disolución de cesio (0,03 gr/l.) a pH = 4, agitando durante dos horas y centrifugando posteriormente para tomar muestras del líquido final. Los resultados vienen expresados en la figura 47 donde se puede apreciar la variación del coeficiente de distribución frente a la temperatura.

En otras experiencias realizadas mezclando 0,5 grs. de Abedem con 10 ml. de disolución de nitrato de cesio (0,5 gr/l.) en ácido nítrico 0,1M y verificando la misma operación, de agitar y centrifugar, que anteriormente, se obtuvieron los resultados que se observan también en la figura 47.

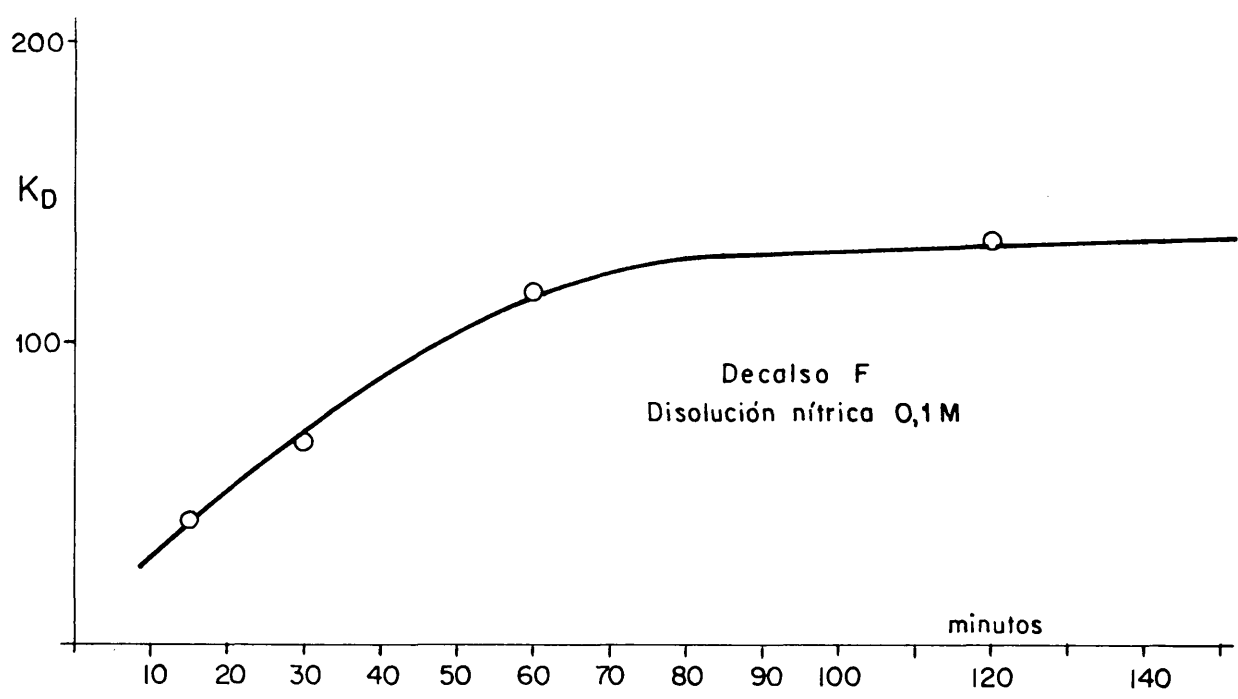
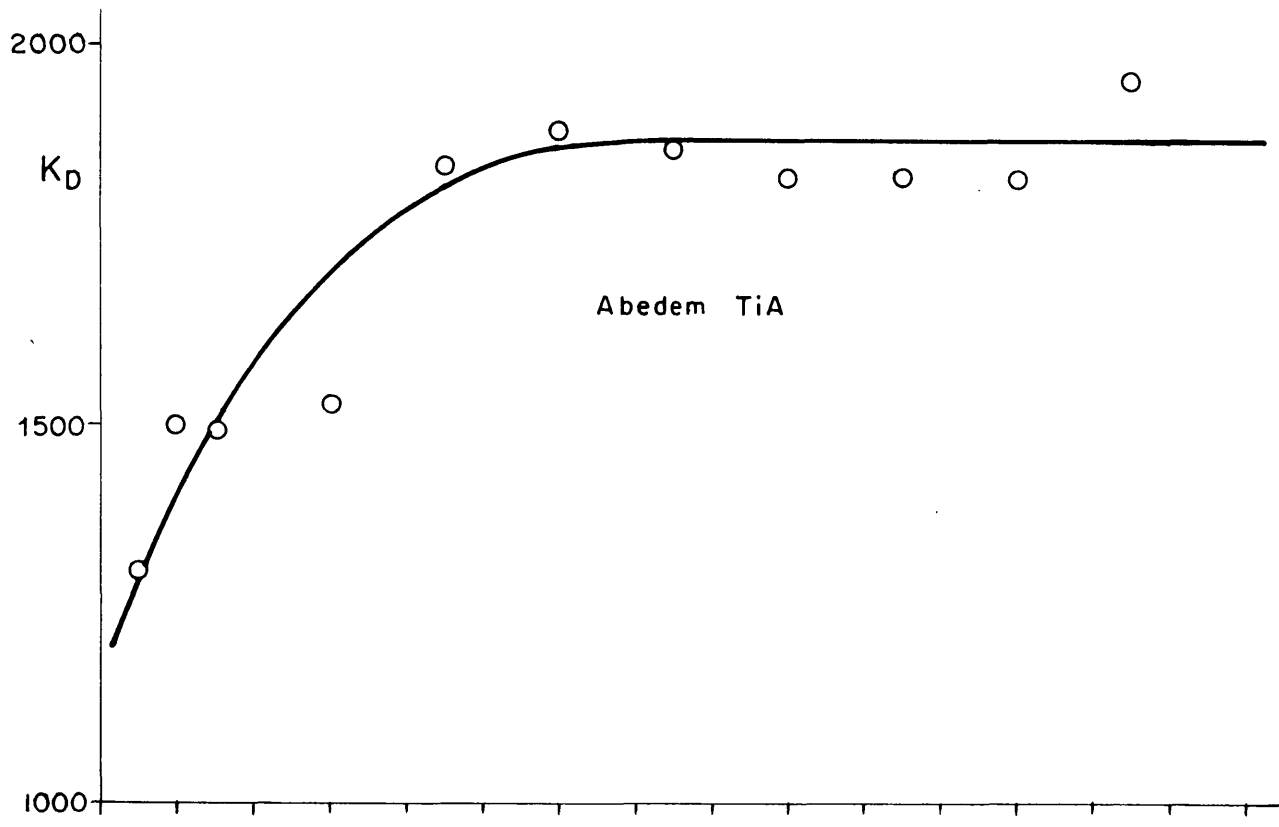


Fig.-46. VARIACION DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION DEL CESIO FRENTE AL TIEMPO DE CONTACTO DE LA DISOLUCION Y LA RESINA.

- 0,5 grs. de Decalso con 15 ml. de disolución de Cesio (0,03 gr/l) a pH= 4
- 0,5 grs. de Abedem con 15 ml. de disolución de Cesio (0,03 gr/l) a pH= 4
- 0,5 grs. de Abedem con disolución de Cesio (0,5 gr/l) en NO_3H 0,1 M

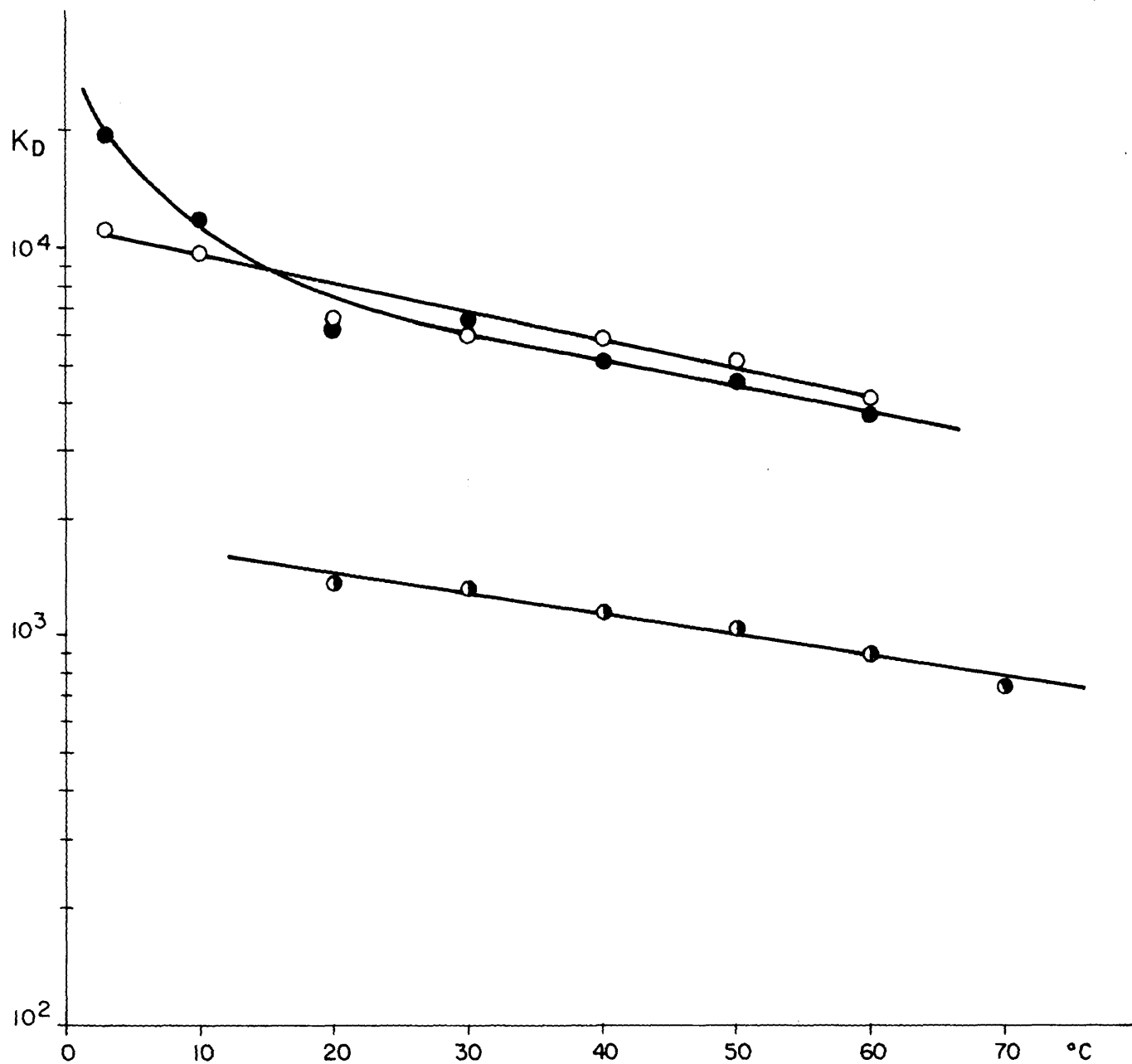


Fig. 47.- VARIACION DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION DEL CESIO FRENTE A LA TEMPERATURA.

Influencia de la acidez en la separación del cesio

Se preparan diversas disoluciones de cesio conteniendo diferentes normalidades de ácido nítrico y 0,03 gr. de cesio/litro; se toman de ellas 15 ml. y se añaden sobre 0,5 grs. de resina, agitándose la mezcla durante dos horas y centrifugándose después para tomar muestra del líquido claro. Los resultados obtenidos se representan en la figura 48 donde puede observarse la variación del coeficiente de distribución frente a la normalidad del ácido en la disolución.

Se realizaron otras experiencias similares, variando el pH; observándose los resultados obtenidos y la variación del coeficiente de distribución frente al pH en la figura 49.

Elución de las resinas

La elución del cesio de las resinas se realizó con las sales amónicas acetato y nitrato; y las variables estudiadas fueron la temperatura y la concentración de la disolución amoniacal.

0,5 grs. de resina se mezclan con 15 ml. de disolución conteniendo 0,5 grs. de cesio/litro y a pH=5, y se agita durante dos horas, se centrifuga y se separa el líquido sobrenadante, que contando su actividad del cesio-137, por diferencia con la disolución inicial, se sabe cuánto cesio quedó en la resina; ésta se lava con 15 ml. de agua agitando durante una hora y se vuelve a centrifugar, quedando así la resina cargada con cesio y dispuesta para ser eluída con la sal amónica. Se trata entonces con 15 ml. de disolución de acetato o nitrato amónico, agitando la mezcla durante dos horas, centrifugando finalmente y separando el líquido en el que se cuenta la actividad del cesio-137. Los resultados obtenidos se representan en las figuras 50 y 51.

4.6.2. Separación del cesio por intercambio iónico de disoluciones sintéticas de R.A.A.

Se preparó una disolución sintética con los mismos componen

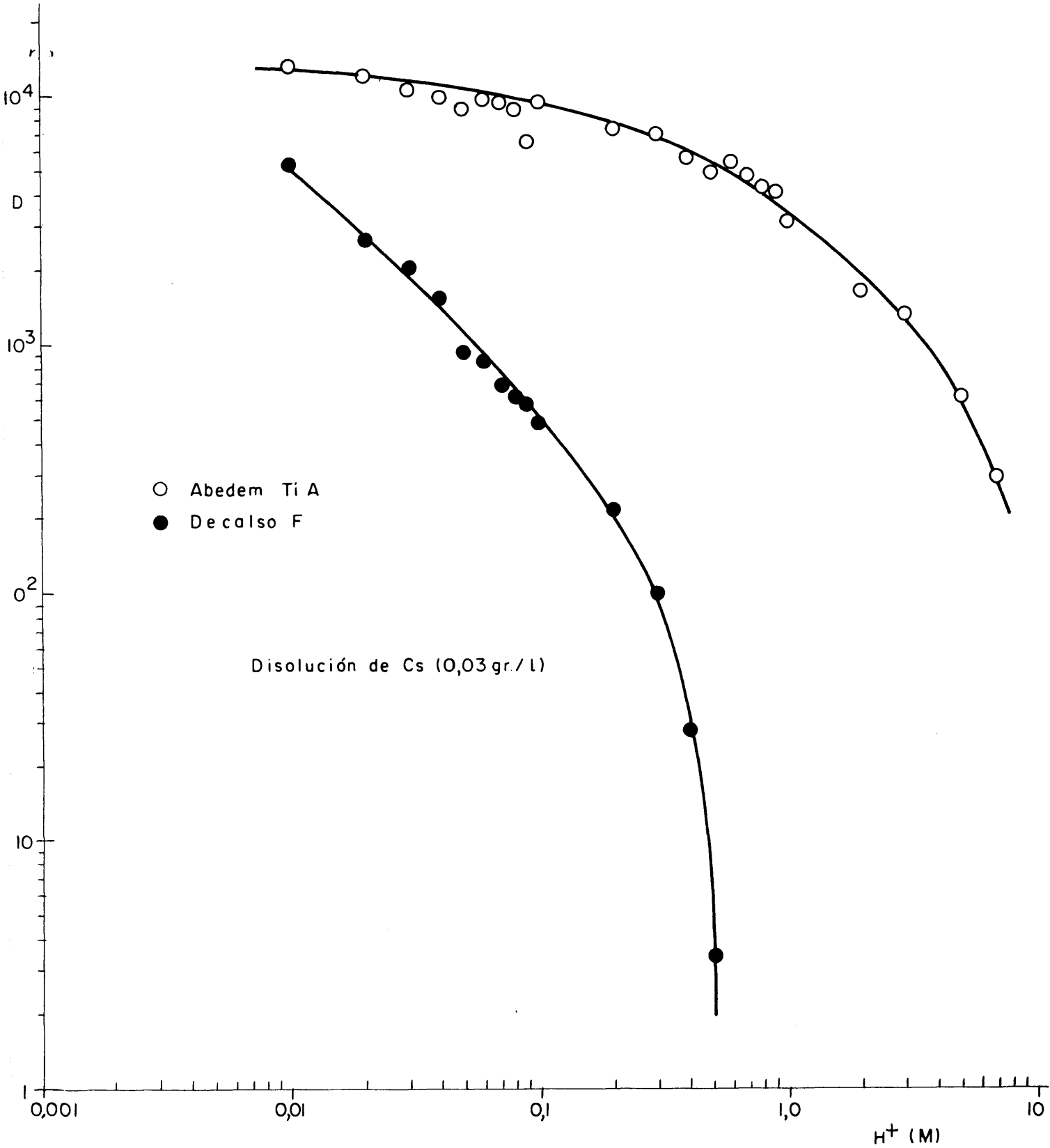


Fig. 48.- VARIACION DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION DEL CESIO FRENTE A LA NORMALIDAD DEL ACIDO

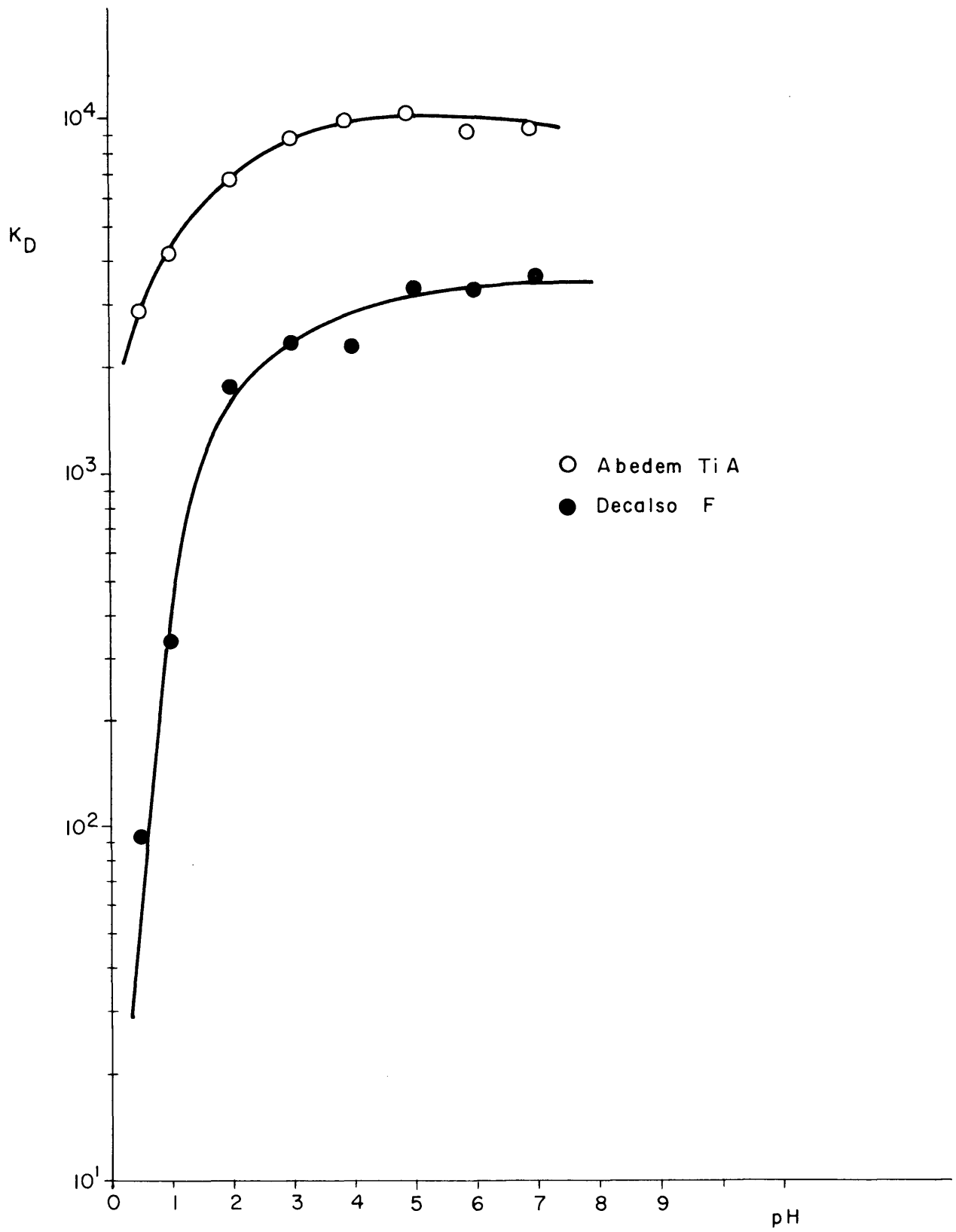


Fig. 49.- VARIACION DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION DEL CESIO FRENTE AL pH

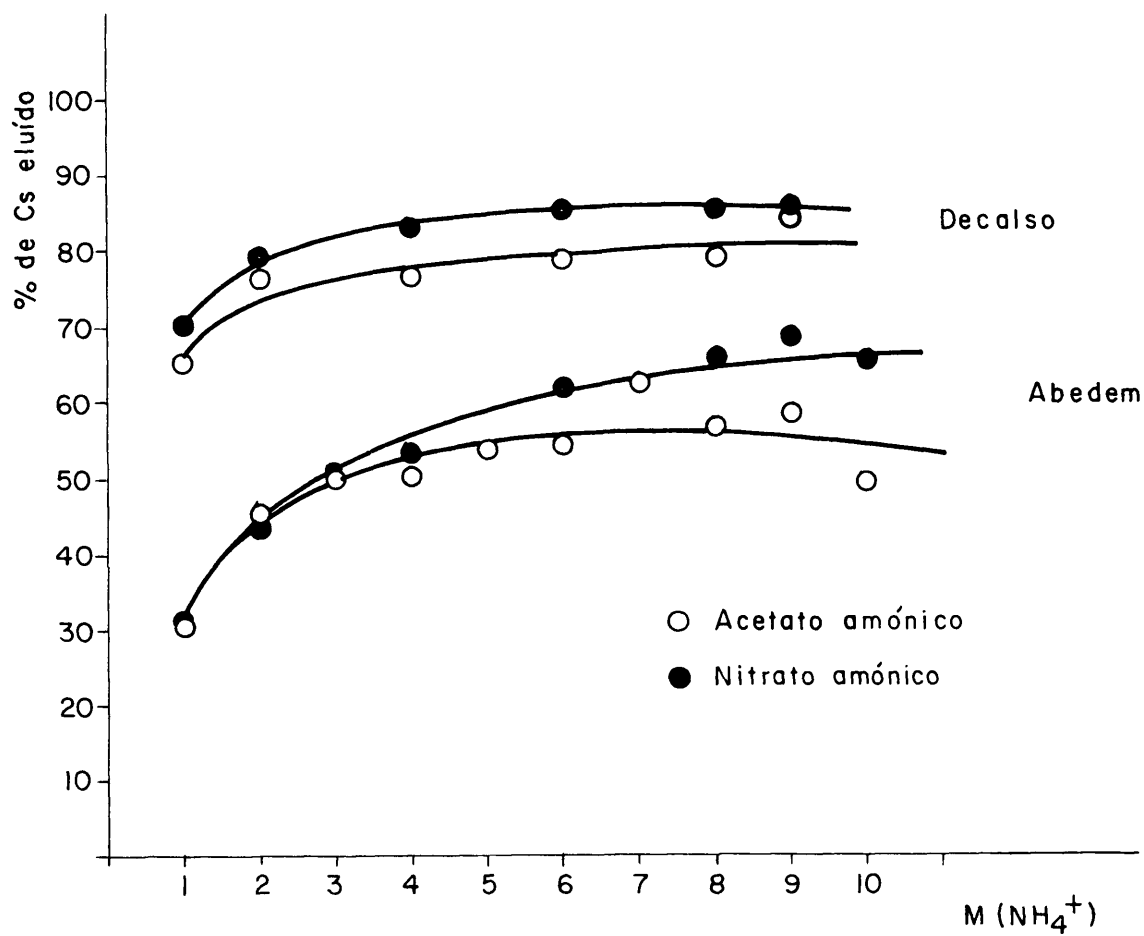


Fig. 50.- ELUCION DEL CESIO FRENTE A LA MOLARIDAD DEL ELUYENTE.

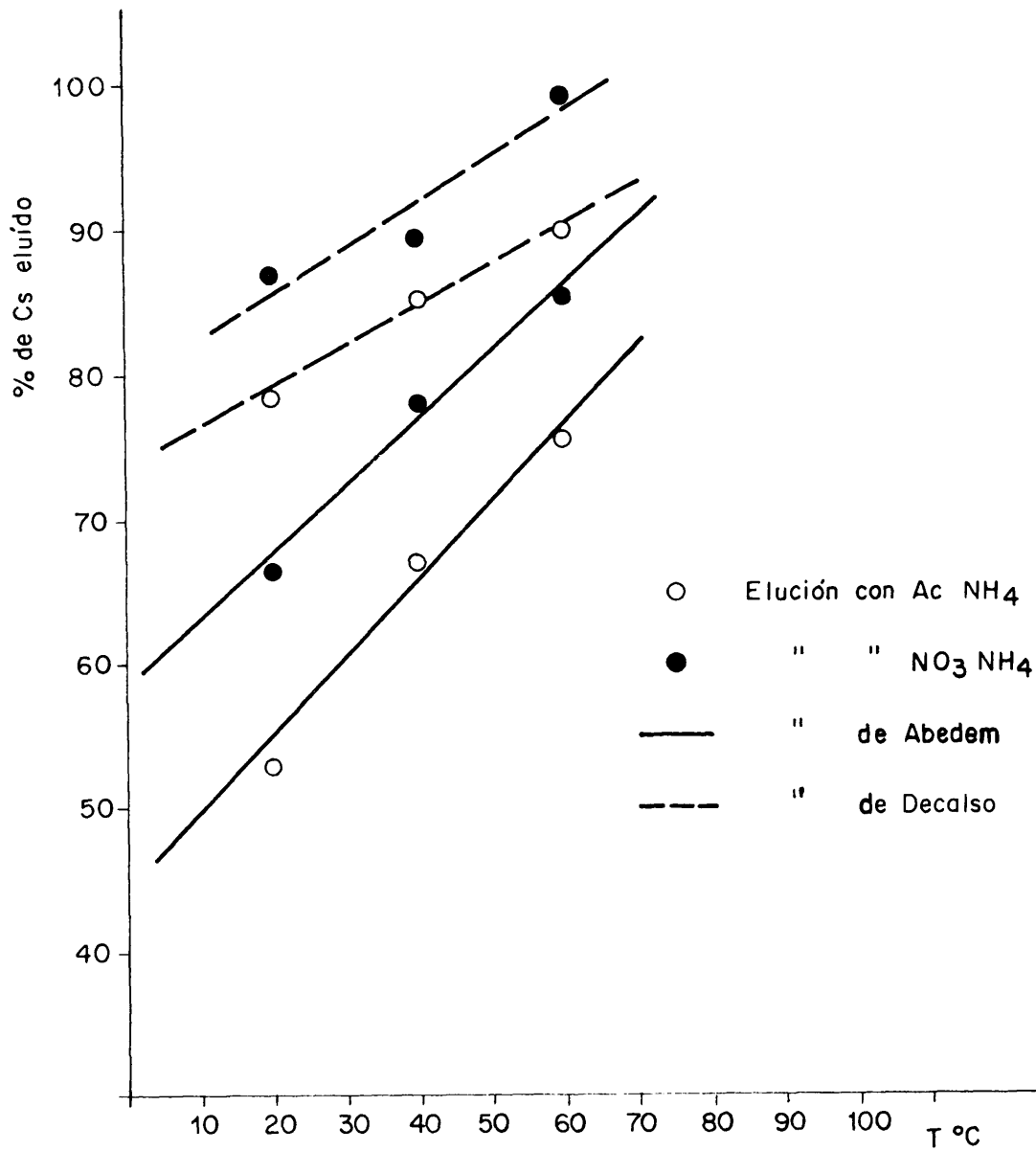


Fig. 51.- VARIACION CON LA TEMPERATURA DEL % DE CESIO ELUIDO

tes y en iguales cantidades que los dados en el párrafo 4.5.1.; se trató esta disolución con azúcar para destruir el ácido nítrico y separar el mercurio, y se llevó a $\text{pH} = 6$.

Con la disolución así preparada y trazada con cesio-137 se realizaron unas experiencias mezclando 10 ml. de esta disolución con 0,5 grs. de resina; agitando durante dos horas y centrifugando para tomar muestra del líquido final. Los resultados obtenidos dieron unos coeficientes de distribución del cesio en la resina de 1.660 para el Abedem T1A y de 6,2 para el Decal_{so} F.

El bajo coeficiente de distribución obtenido con el Decal_{so} hizo pensar que algunos iones de la disolución sintética interferían en la separación del cesio o bien que la alta concentración de este elemento influya tan negativamente en el coeficiente de distribución, por lo que se realizaron unas experiencias de separación de cesio con Decal_{so} para estudiar el problema.

Influencia de la concentración de cesio en el coeficiente de distribución.

Para observar la influencia de la concentración del cesio sobre el coeficiente de distribución en Decal_{so} se realizaron experiencias para diversas concentraciones de este elemento, unas con disoluciones puras de cesio y otras con disoluciones sintéticas que se iban diluyendo para variar la concentración de cesio. El pH de las disoluciones era de 6, el tiempo de agitación de dos horas, la cantidad de resina de 0,5 grs. y la cantidad de disolución de 10 ml. Los resultados obtenidos se representan en la figura 52 donde puede apreciarse claramente que, si bien la concentración de cesio siempre influye en el coeficiente de distribución, el valor de este coeficiente que se obtiene para una disolución conteniendo 1 gr. de cesio/litro es superior a 1000, en tanto que para esta misma concentración de cesio en la disolución sintética el valor del coeficiente de distribución obtenido es de 6 aproximadamente.

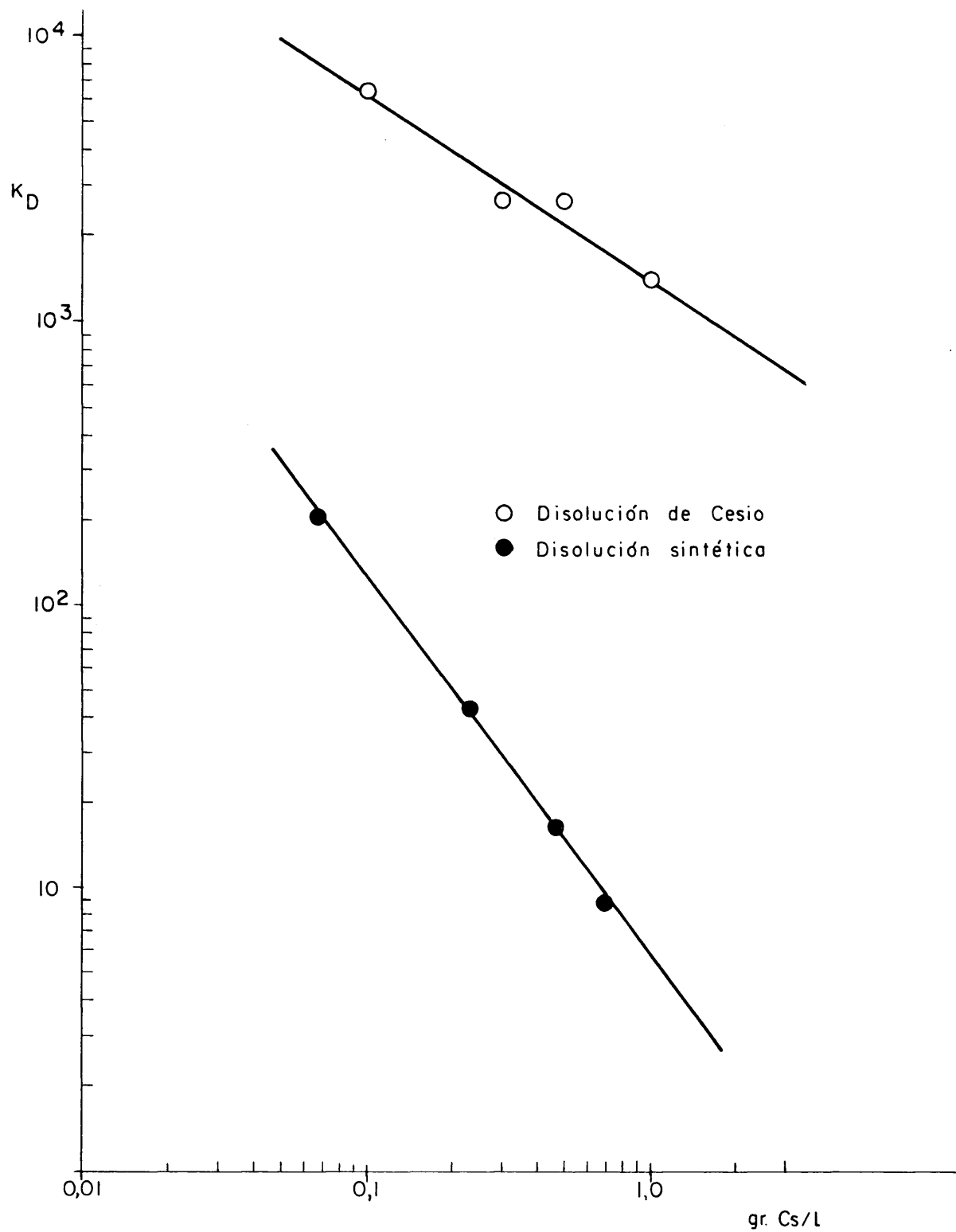


Fig. 52.- VARIACION DEL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION EN DECALSO CON LA CONCENTRACION DE CESIO

Por lo tanto, se hubo de pensar que aparte de la concentración del cesio existían algunas sustancias en la disolución sintética que influían notablemente en la separación del cesio con Decalso.

Influencia de los iones contenidos en los R.A.A. sobre el coeficiente de distribución del cesio con Decalso.

Se pensó que los iones que podrían influir más notablemente en la separación de cesio con Decalso serían:

Ión amonio.- Ya que la elución del cesio de la resina se verificaba con sales amónicas, la pequeña cantidad de ión amonio ($\sim 0,06$ gr/l.) existente en la disolución sintética podría hacer disminuir el coeficiente de distribución del cesio en Decalso.

Ión tartrato.- Ya que se utiliza como complejante del aluminio y el Decalso es un alumino-silicato sintético se pensó que también este ión podría influir.

Ión sodio.- Por su semejanza química con los iones cesio y amonio se pensó que la cantidad de sodio utilizada para neutralizar la disolución haría disminuir notablemente el coeficiente de distribución del cesio.

Se prepararon, pues, cuatro disoluciones distintas conteniendo diversos iones de la disolución sintética de R.A.A. y 0,5 gr. de cesio/litro, se trazaron con cesio-137, se tomaron 10 ml. de ellas y se mezclaron con 0,5 grs. de Decalso agitándose durante dos horas y centrifugándose para tomar muestra del líquido final. Los resultados obtenidos se dan en la tabla 4.21, donde se puede observar que son en las dos últimas disoluciones en las que disminuye notablemente el coeficiente de distribución y en ambas se encuentra como sustancia común el ácido tartárico. Así, pues, se puede suponer que en la separación del cesio con Decalso influye el ión tartrato o la cantidad de sodio que se utilizó para llevar al pH deseado el ácido tartárico añadido a la disolución.

TABLA 4.21

INFLUENCIA DE DIVERSAS SUSTANCIAS EN EL COEFICIENTE DE
DISTRIBUCION DEL CESIO EN DECALSO

Cantidad de resina: 0,5 gr.

Cantidad de disolución: 10 ml.

Tiempo de agitación: 2 horas

	Composición de la disolución	pH	Actividad inicial (cpm/ml)	Actividad final (cpm/ml)	K_D
1	Cs- 0,5 gr/l Ba- 0,16 gr/l Sr- 0,15 gr/l	3,8	7.112	233	590
2	Ca- 0,5 gr/l Mo- 0,4 gr/l NH ₄ ⁺ 0,06 gr/l	4,95	6.468	86	1.480
3	Cs- 0,5 gr/l Zr- 0,22 gr/l Ac.tartárico: 0,2M	4,9	5.167	810	107
4	Cs- 0,5 gr/l Al- 1 gr/l Ac.tartárico: 0,2M	5	5.986	1.066	92

Influencia de los iones tartrato y sodio en la separación del cesio con Decalso.

Se prepararon dos disoluciones, una de ácido tartárico y otra de nitrato sódico; de ellas se tomaron diversas cantidades que se unieron a disolución de cesio (0,4 gr/1.), se trazó esta disolución con cesio-137 y se llevó a pH = 4,5. Se mezclaron entonces 0,5 grs. de Decalso F con 10 ml. de cada una de estas disoluciones y se agitó la mezcla durante dos horas, centrifugándose finalmente para tomar muestra del líquido final.

La variación del coeficiente de distribución del cesio en Decalso, obtenida de los resultados experimentales puede observarse en la figura 53.

Se concluye de estos resultados que la separación del cesio con Decalso se ve interferida por diversas sustancias que se encuentran en la disolución acompañando al cesio, entre las que destaca el ión tartrato complejante del aluminio; y, dado que el coeficiente de distribución del cesio es mucho mayor en Abedem que en Decalso para las mismas condiciones de la disolución de R.A.A. habrá de usarse el primero en la separación del cesio.

4.6.3. Separación del cesio en continuo.

Una vez realizadas las experiencias sobre la separación del cesio por intercambio iónico habiendo estudiado las principales variables que pueden influir, se deseó observar la separación del cesio en una operación continua.

Se eligió para la experiencia la resina Abedem T1A ya que con el Decalso, como se ha dicho en el párrafo anterior, no se obtenían grandes coeficientes de distribución.

Así, pues, se tomó una columna de las que se describen en el párrafo 3.3.2 y se introdujo en ella 4,5 gramos de Abedem T1A que formaba un lecho de 5 ml. de volumen.

Una vez acondicionada la columna se comenzó a pasar disolu-

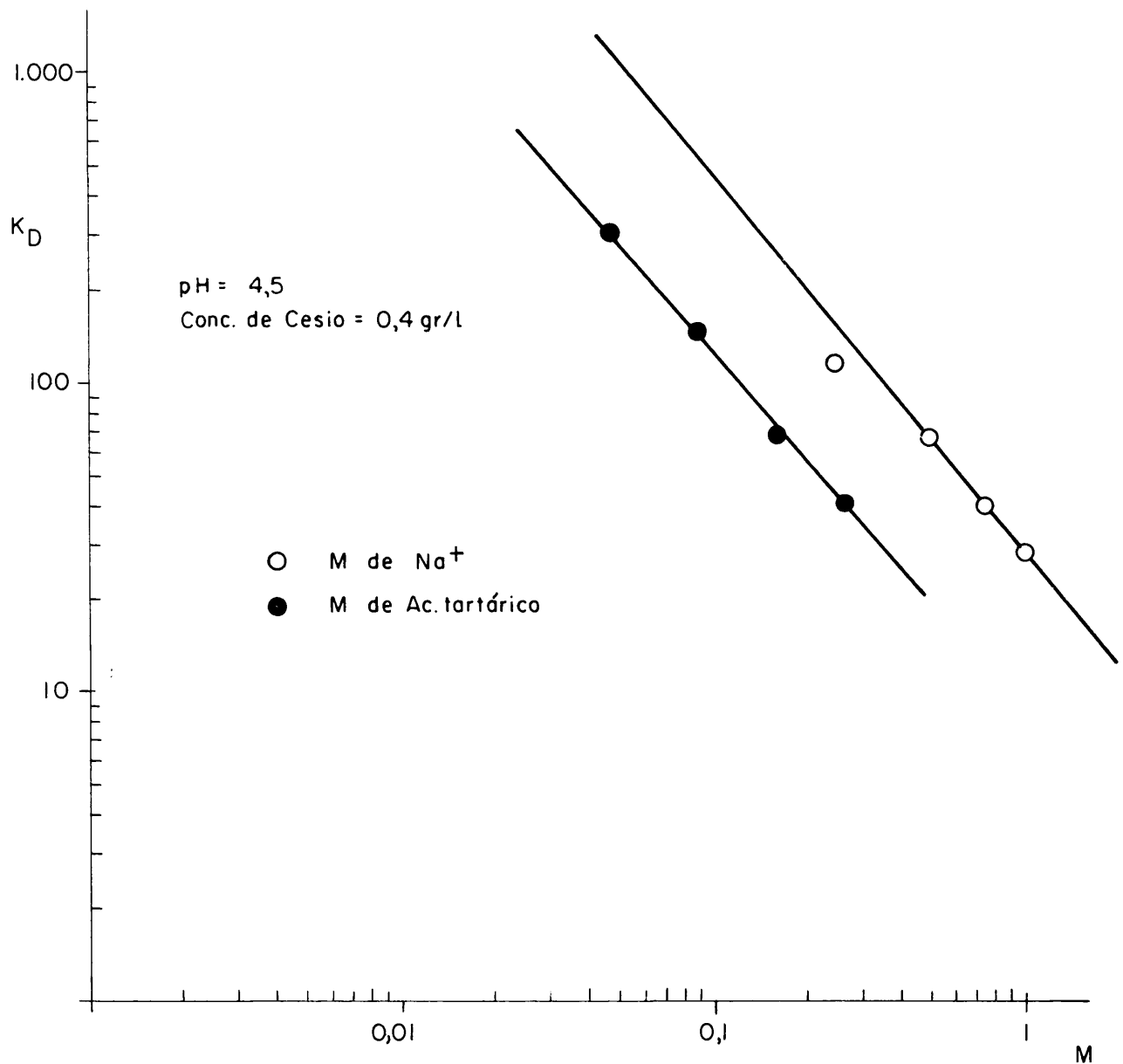


Fig. 53.- INFLUENCIA DE LAS CONCENTRACIONES DE SODIO Y TARTRATO EN EL COEFICIENTE DE DISTRIBUCION DEL CESIO EN DECALSO.

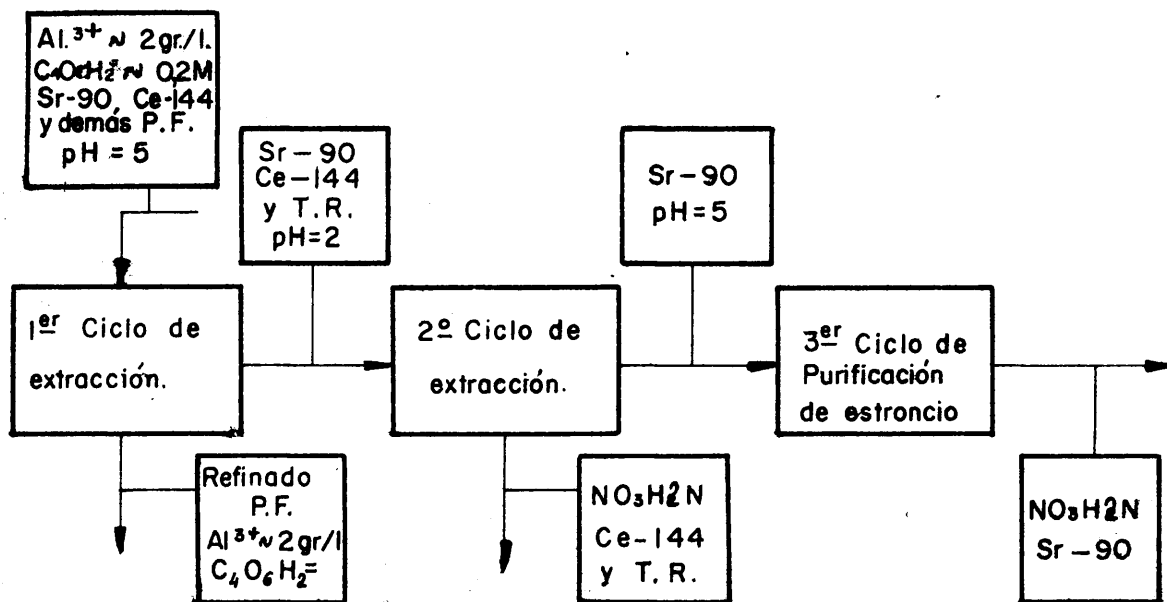
ción sintética de RAA trazada con residuos reales y a un pH=6. El caudal de paso de la disolución a través del lecho de resina era de 0,13 ml./min., y se mantuvo así funcionando la columna, sin parar, durante dos días y dos noches. Cada cierto tiempo se tomaba una muestra del efluente de la columna en el que se analizaba la actividad del cesio. Se obtuvo así la curva de carga que representa la figura 54. De una muestra, tomada cuando habían pasado a través de la columna 102 ml. de efluente, se realizó un espectro gamma para observar la cantidad de cesio que pasaba acompañando a los demás productos de fisión. En las figuras 55 y 56 se dan los espectros de la disolución de alimentación a la columna y de efluente que sale, respectivamente.

Una vez que se había cargado de cesio la columna se lavó 3 veces de forma descendente con 30 ml. de agua.

La elución del cesio en la columna se verificó con acetato amónico 5M pasando a través del lecho con un caudal de 0,07 ml/min. La curva de elución obtenida se da en la figura 57. Del efluente se tomó una muestra cuando habían pasado 30 ml., de la que se hizo un espectro gamma (fig. 58) para observar los productos de fisión que pudieran acompañar al cesio.

4.7. SEPARACION DEL ESTRONCIO

Siguiendo la bibliografía se realiza la extracción líquido-líquido del estroncio, con ácido di-2-etil-hexil-fosfórico, en tres ciclos de extracción-reextracción a distinto pH, según el esquema siguiente:



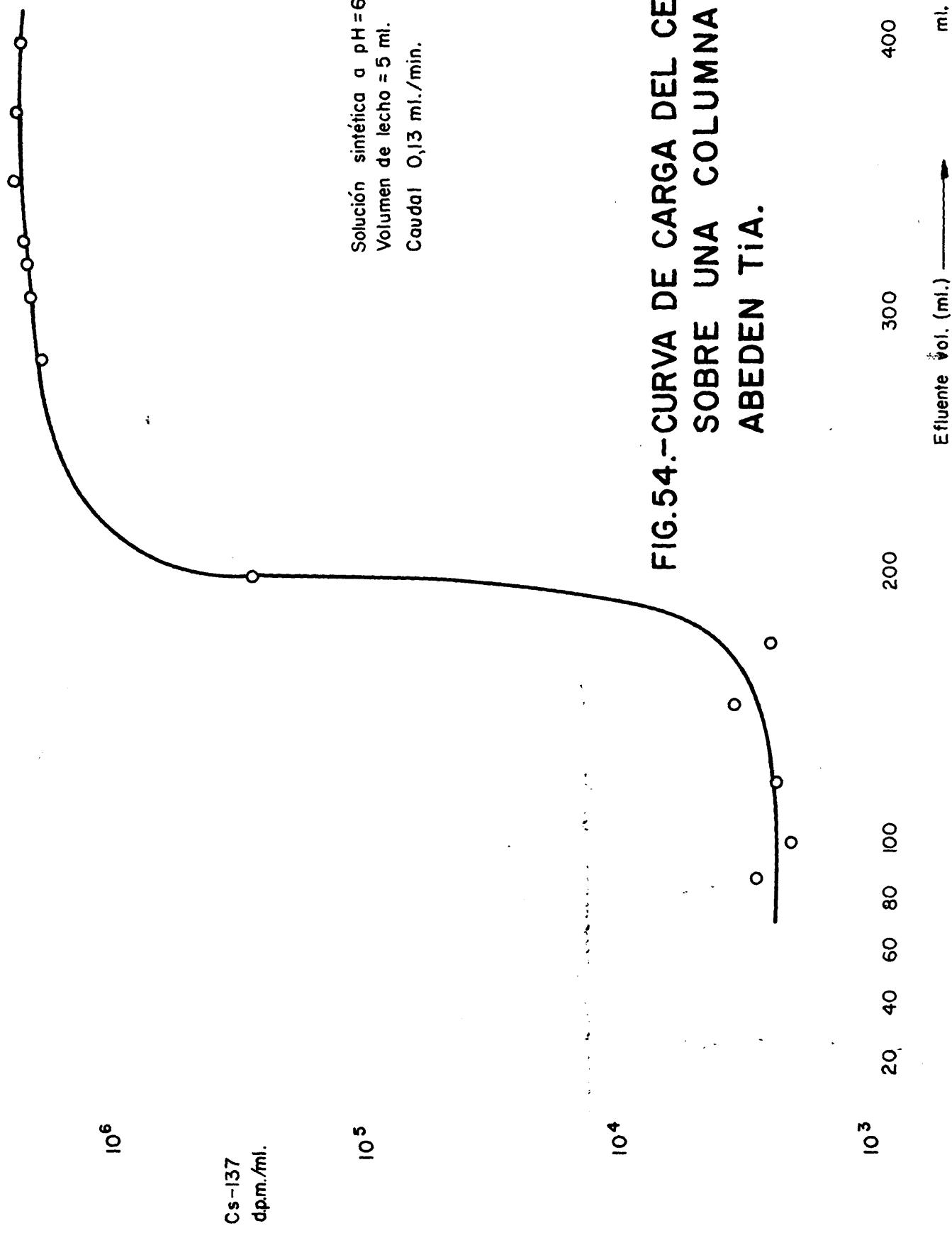


FIG.54.-CURVA DE CARGA DEL CESIO -137
 SOBRE UNA COLUMNA DE
 ABEDEN TIA.

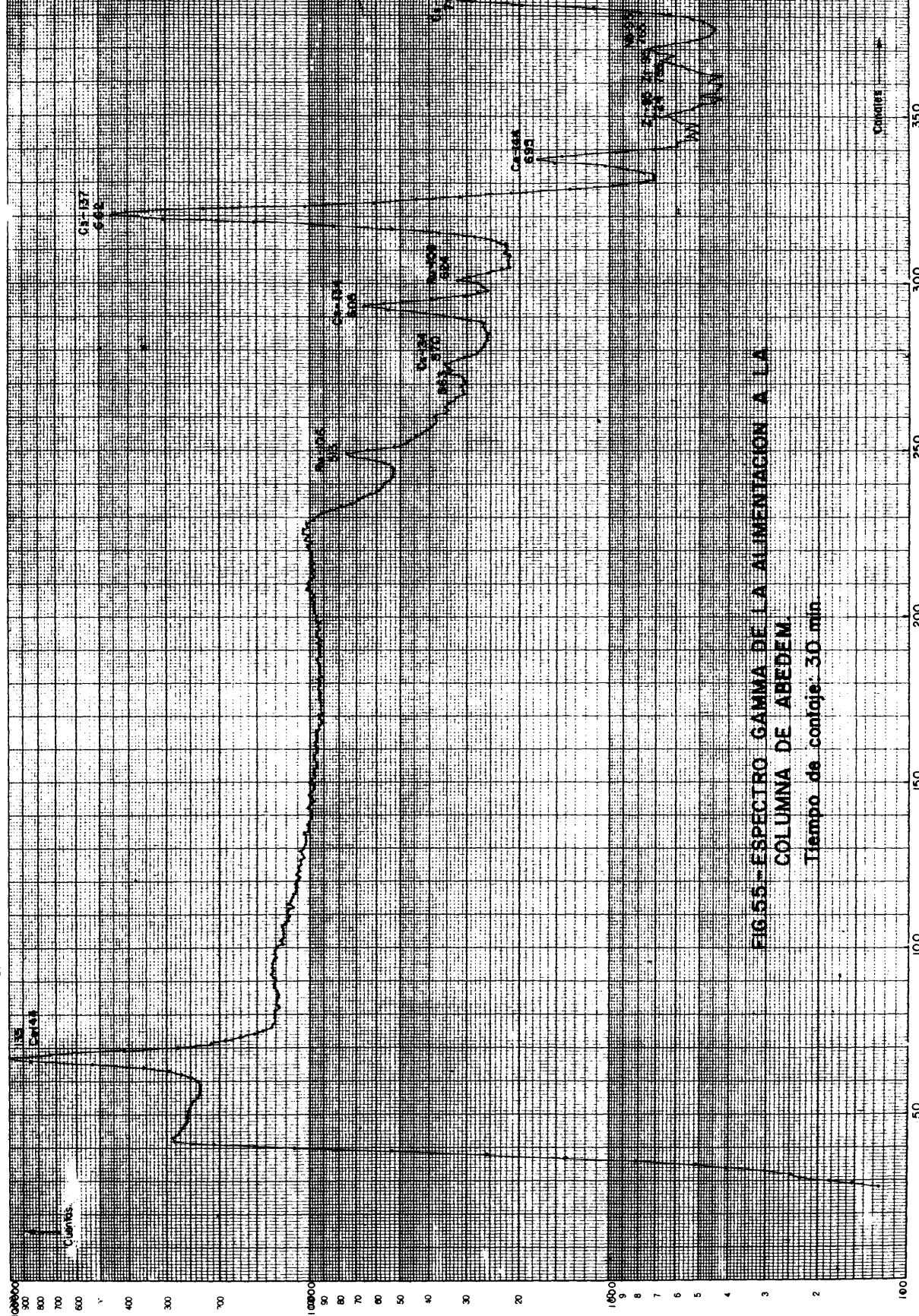


FIG. 55.-ESPECTRO GAMMA DE LA ALIMENTACION A LA COLUMNA DE ABEDEN
 Tiempo de conteo: 30 min

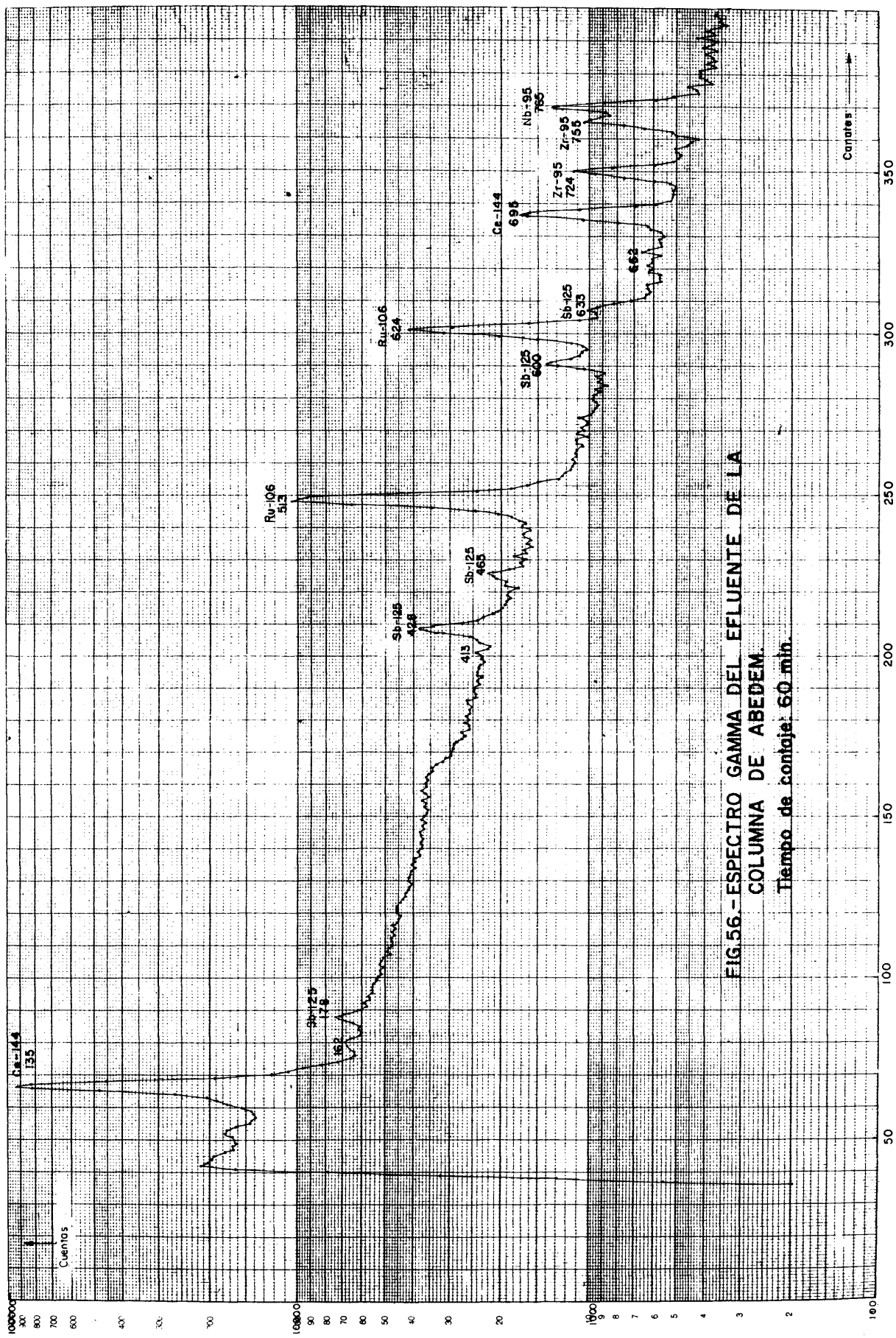


FIG.56.- ESPECTRO GAMMA DEL EFLUENTE DE LA COLUMNA DE ABEDEM
Tiempo de conteo: 60 min.

d.p.m./ml.

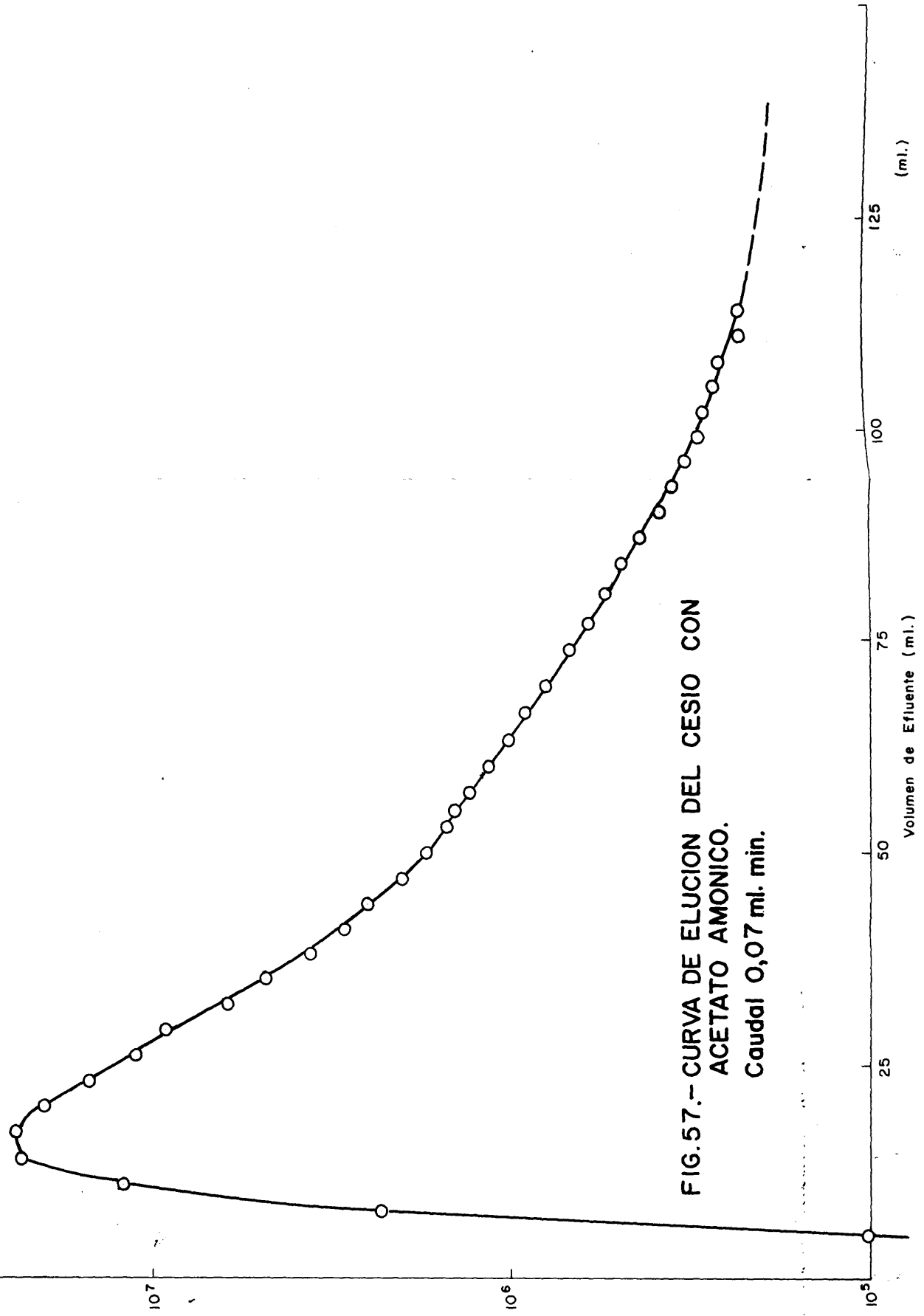


FIG. 57.- CURVA DE ELUCION DEL CESIO CON
ACETATO AMONICO.
Caudal 0,07 ml. min.

(ml.)

Volumen de Efluente (ml.)

125

100

75

50

25

10⁵

10⁶

10⁷

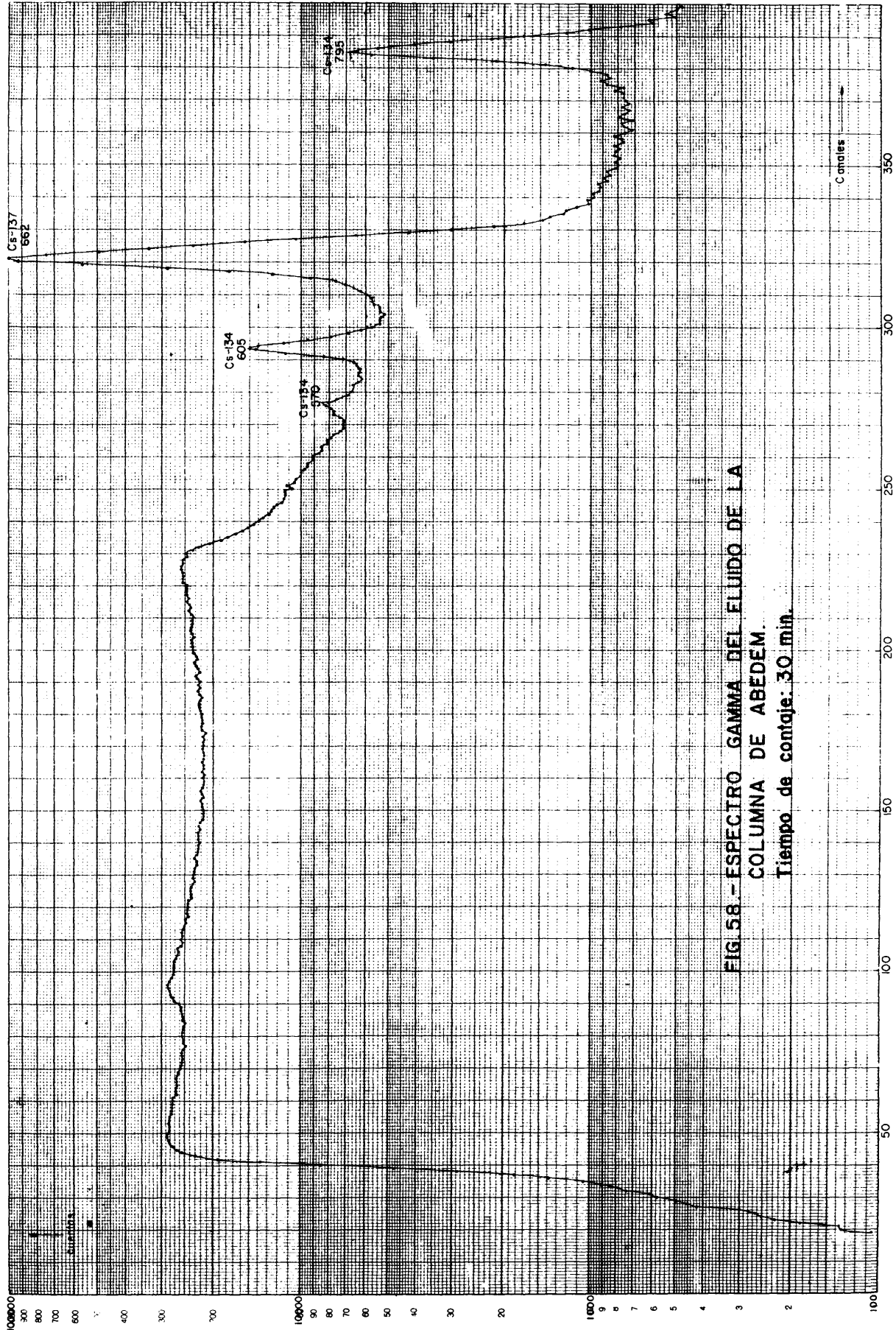


FIG. 58.- ESPECTRO GAMMA DEL FLUIDO DE LA COLUMNA DE ABEDEM. Tiempo de conteo: 30 min.

Se prepara una disolución sintética conteniendo:

Estroncio	:	0,5 gr/l.
Cesio	:	0,6 gr/l.
Cerio	:	0,6 gr/l.
Bario	:	0,25 gr/l.
Aluminio	:	3 gr/l.
Tartrato sódico	:	0,2 M

que se traza sucesivamente con los radioisótopos cerio-144 y estroncio-85 para realizar las primeras experiencias y con disolución real de RAA para las últimas experiencias.

4.7.1. Influencia del pH de la disolución

La extracción, tanto del cesio como del estroncio, varía notablemente con el pH; para observar esta variación se realizaron experiencias trazando la disolución sintética anterior con cada uno de estos radioisótopos.

Las condiciones de operación fueron:

- . Relación de fases orgánica/acuosa : 1/1
- . Tiempo de contacto : 2 min.
- . Tiempo de sedimentación : 15 min.
- . Fase orgánica: D2EHPH 0,2M, TBP 0,15M y D2EHPNa 0,081M en Shell-Sol-T.
- . Fase acuosa : Disolución sintética a distinto pH

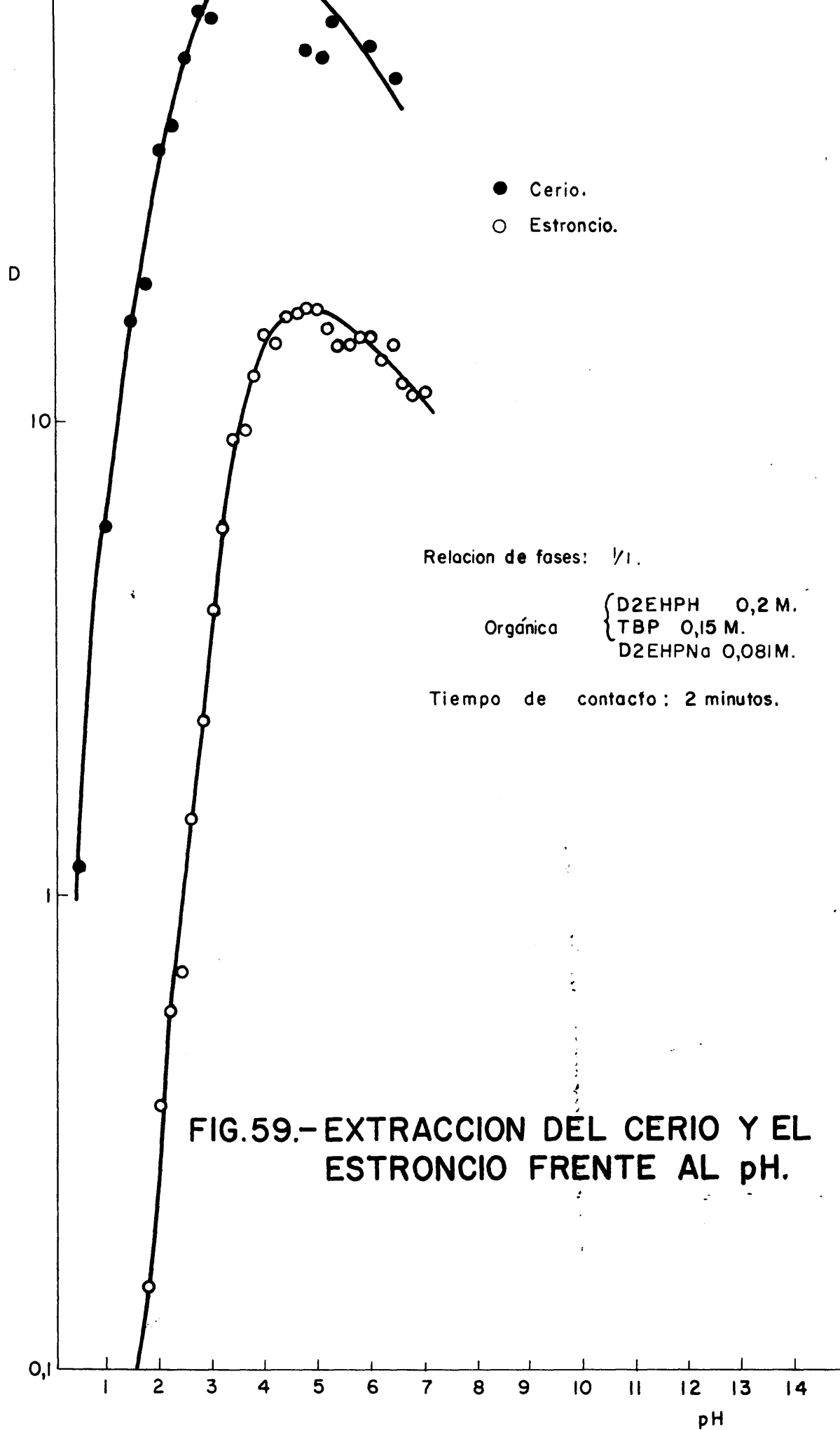
Las experiencias se realizaron con embudos de decantación provistos de un agitador movido por un motor eléctrico.

La variación del coeficiente de extracción frente al pH según los resultados obtenidos, puede observarse en la figura 59.

4.7.2. Separación del estroncio por extracción líquido-líquido

Primer ciclo de extracción

La disolución sintética se lleva a pH=5 y se traza con estroncio-85. Con esta disolución así preparada y con una disolución orgánica conteniendo D2EHPH 0,2M, TBP 0,15M y D2EHPNa



0,081M en Shell-Sol-T se realizan las experiencias en los embudos de decantación y con las siguientes condiciones:

- . Número de etapas de extracción : 4
- . Tiempo de contacto : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 20 min.
- . Relación de fases orgánica/acuosa : 40/20 (en ml.)

La extracción se verifica en contracorriente y después de realizar 14 equilibrios y obteniendo en todos una constancia de cantidad de estroncio en las corrientes de salida de la batería de extracción tanto orgánica como acuosa, se toman muestras de ambas fases en las cuatro etapas obteniéndose los resultados expuestos en la tabla 4.22 .

La reextracción del estroncio de la fase orgánica se realiza con ácido nítrico 2N, con las siguientes condiciones:

- . Número de etapas : 4
- . Tiempo de contacto : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 15 min.
- . Relación de fases, org/ac. : 40/8 (en ml.)

Al llegar al equilibrio se obtienen los resultados expresados en la tabla 4.23 .

Segundo ciclo de extracción

La fase acuosa salida de la reextracción del primer ciclo, 90 ml., se diluye con disolución sintética hasta 1 litro. La disolución total se lleva hasta pH=2 con NaOH 5M; y, una vez así preparada se utiliza como alimentación para la extracción del segundo ciclo; que se verifica con las siguientes condiciones y según el esquema de la figura 60:

- . Número de etapas de extracción : 4
- . Número de etapas de lavado : 3
- . Fase orgánica: D2EHPH 0,2M, TBP 0,15M y D2EHPNa 0,081M
- . Fase acuosa de lavado : NO_3Na 2N a pH = 2
- . Fase acuosa de alimentación ; la descrita arriba
- . Tiempo de contacto : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 15 min.
- . Relación de fases, Alimentación/org/lavado : 40/10/10 (en ml.)

TABLA 4.22

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION DEL ESTRONCIO EN CADA ETAPA
DEL PRIMER CICLO DE EXTRACCION

ETAPA	PH FINAL DE LA DISOLUCION ACUOSA	K
1	4,38	10,45
2	4,32	4,00
3	4,28	1,14
4	4,26	1,27

TABLA 4.23

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION DEL ESTRONCIO EN CADA ETAPA
DEL PRIMER CICLO DE REEXTRACCION

Fase orgánica: La de salida de la reextracción

Fase acuosa: $\text{NO}_3\text{H } 2\text{N}$

Tiempo de agitación: 3 minutos

Tiempo de sedimentación: 15 minutos

Relación de fases org/ac. : 5/1

ETAPA	K
1	0,00067
2	0,00111
3	0,00577
4	-

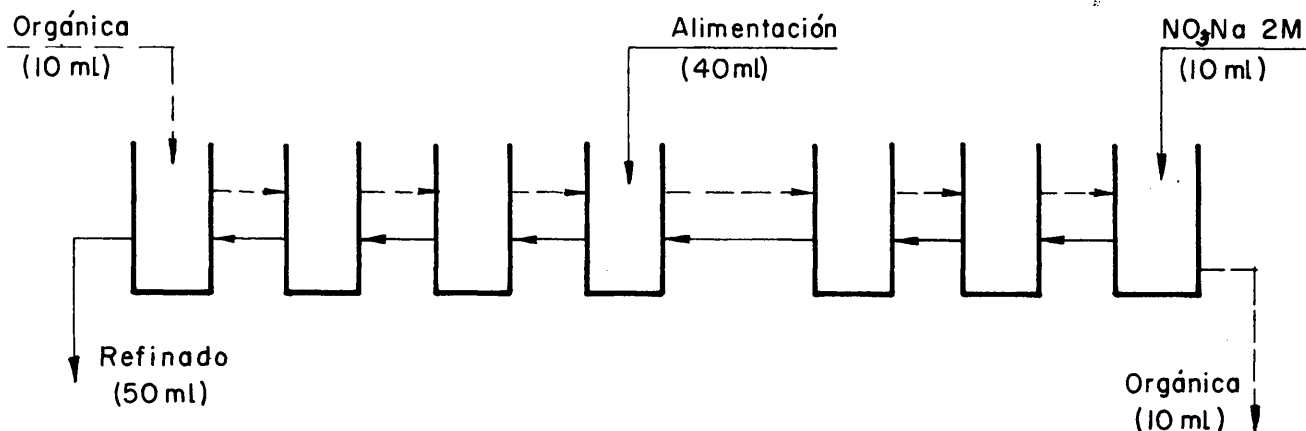


FIG. 60 - ESQUEMA DE LA EXTRACCION Y LAVADO DEL SEGUNDO CICLO

Quando se llega al equilibrio del sistema se toma muestra de ambas fases en todas las etapas, obteniéndose los resultados expresados en la tabla 4.24 .

Con la orgánica separada en la extracción anterior se realiza la reextracción del segundo ciclo. Debido a que se tiene poco volumen de esta fase y no se puede diluir ya que existe muy pequeña cantidad de estroncio-85 en ella y, si se diluye, este radioisótopo no sería detectado por los contadores gamma; se han realizado solamente tres equilibrios para esta reextracción con los que, si bien no obtendremos resultados cuantitativos por haber poca actividad en la fase orgánica de alimentación, sí serán indicativos.

Las condiciones de la reextracción son :

- . Número de etapas : 3
- . Fase orgánica : la salida de la extracción
- . Fase acuosa : NO₃H 2N
- . Tiempo de contacto : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 15 min.
- . Relación de fases org/ac. : 40/8 (En ml.)

Los resultados obtenidos se dan en la tabla 4.25, donde se puede observar que los coeficientes de distribución son grandes para una reextracción debido al gran error existente dado que la actividad de la fase orgánica es pequeña. De todos mo-

TABLA 4.24

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION DEL ESTRONCIO EN LA EXTRACCION
Y LAVADO DEL SEGUNDO CICLO

Fase orgánica: D2EHPH 0,2M; TBP 0,15M y D2EHPNa 0,081M

Fase de lavado: NO_3Na 2M

Tiempo de agitación: 3 minutos

Tiempo de sedimentación: 15 minutos

Relación de fases Alimentación/org/lavado: 40/10/10 (en ml.)

ETAPA	pH final de acuosa	fase acuosa (cpm/ml)	fase orgánica (cpm/ml)	K
Extracción-1	1,98	24.943	144	0,005773
Extracción-2	1,95	25.215	133	0,005274
Extracción-3	1,92	24.551	128	0,005213
Extracción-4	2,20	24.689	327	0,013244
Lavado - 1	1,70	1.231	23	0,018683
Lavado - 2	1,72	66	4	-
Lavado - 3	1,75	63	11	0,17460

TABLA 4.25

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION PARA EL ESTRONCIO EN LA
REEXTRACCION DEL SEGUNDO CICLO.

Tiempo de contacto: 3 minutos

Tiempo de sedimentación: 15 minutos

Relación de fases org/ac. : 40/8 (en ml.)

Fase acuosa: NO_3H 2N

ETAPA	ORGANICA (cpm/ml)	ACUOSA (cpm/ml)	K
1	21	133	0,16
2	33	82	0,40
3	21	100	0,21

dos, cuando se traza con estroncio-85 los resultados de esta reextracción del segundo ciclo son de poca importancia ya que casi todo el estroncio queda en la fase acuosa de salida (refinado) en la extracción.

Tercer ciclo de extracción

En el segundo ciclo de extracción se separó el cerio del estroncio, quedando este último en la fase acuosa refinado de la extracción. Esta fase acuosa se lleva a $\text{pH}=6$ con $\text{NaOH } 5\text{M}$ y se utiliza como alimentación en el tercer ciclo de extracción, que se realiza cumpliendo las siguientes condiciones:

- . Número de etapas : 3
- . Fase acuosa : $\text{D2EHPH } 0,2\text{M}$, $\text{TBP } 0,15\text{M}$ y $\text{D2EHPNa } 0,081\text{M}$
- . Relación de fases org/ac. : 10/60 (en ml.)
- . Tiempo de contacto : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 15 min.

Al llegarse al equilibrio del sistema se toman muestras de las dos fases de cada etapa obteniéndose los resultados que muestra la tabla 4.26 .

La orgánica salida de esta extracción se diluye 10 veces, por disponer de poco volumen y se reextrae de ella el estroncio con ácido nítrico 2M en dos etapas. Las condiciones de reextracción son:

- . Número de etapas : 2
- . Fase acuosa : $\text{NO}_3\text{H } 2\text{N}$
- . Fase orgánica : salida de la extracción del tercer ciclo
- . Tiempo de contacto : 3 min.
- . Tiempo sedimentación : 15 min.
- . Relación de fases org/ac. : 60/12 (en ml.)

Una vez que el sistema llega al equilibrio se toman muestras de las dos fases en ambas etapas obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 4.27 .

TABLA 4.26

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION PARA EL ESTRONCIO EN EL
TERCER CICLO DE EXTRACCION

Tiempo de contacto: 3 minutos
 Tiempo de sedimentación: 15 minutos
 Relación de fases org/acuosa: 10/60 (en ml.)
 pH de la fase acuosa : 6

ETAPA	pH final en la acuosa	ORGANICA (cpm/ml)	ACUOSA (cpm/ml)	K
1	4,7	3.516	168	20,93 ≈ 21
2	4,9	18.633	761	24,48 ≈ 25
3	5,2	69.375	2.595	26,73 ≈ 27

TABLA 4.27

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION PARA EL ESTRONCIO EN LA
REEXTRACCION DEL TERCER CICLO

Tiempo de contacto : 3 minutos
 Tiempo de sedimentación : 15 minutos
 Relación de fases org/ac. : 5/1
 Fase acuosa : NO₃H 2N

ETAPA	ORGANICA (cpm/ml)	ACUOSA (cpm/ml)	K
1	53	52.875	0,0010
2	8	2.542	0,00315

4.7.3. Separación del cerio por extracción líquido-líquido

Se realizan experiencias similares a las anteriores pero trazando las disoluciones con cerio-144 para observar el comportamiento de este radioisótopo en la extracción.

Primer ciclo de extracción

Se realiza simultáneamente la extracción y reextracción de este ciclo, siendo la disposición de las etapas la representada en la figura 61.

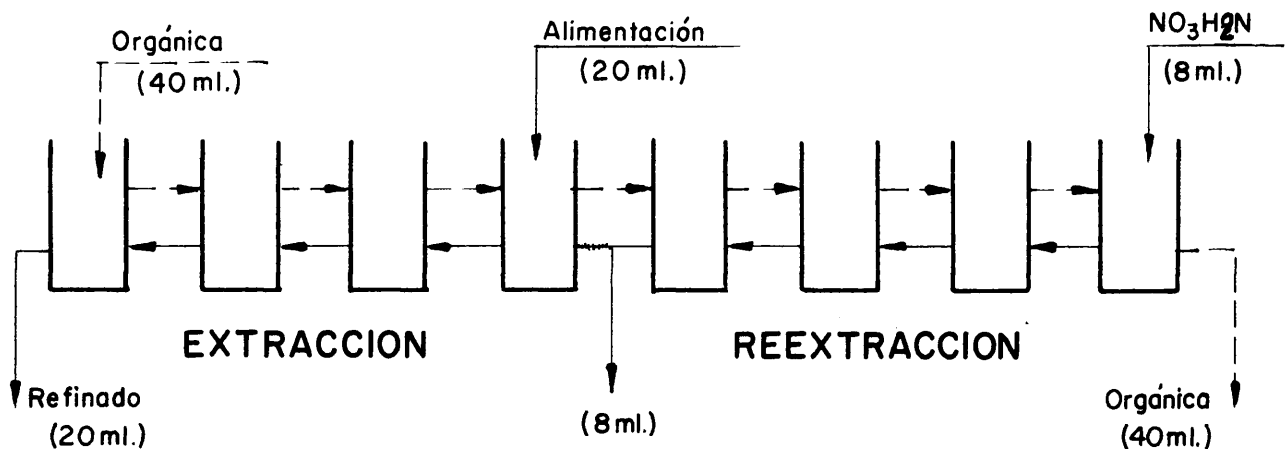


FIG. 61 - ESQUENA DE LA DISPOSICIÓN DE LAS ETAPAS EN EL PRIMER CICLO DE EXTRACCIÓN

Las condiciones de la operación son las siguientes:

- Número de etapas de extracción : 4
- Número de etapas de reextracción : 4
- Alimentación : Disolución sintética de P.F. a pH = 5
- Fase orgánica : D2EHPH 0,2M, TBP 0,15M y D2EHPNa 0,081M
- Fase acuosa de reextracción : NO_3H 2N
- Tiempo de contacto : 3 min.
- Tiempo de sedimentación : 15 min.
- Relación de fases, Alimentación/org/ NO_3H = 20/40/8 (en ml.)

Una vez que se alcanza el equilibrio en el sistema se toman muestras de ambas fases de cada etapa obteniéndose los resultados de la tabla 4.28 .

Segundo ciclo de extracción

La fase acuosa salida de la reextracción del primer ciclo se diluye cuatro veces y se lleva a pH=2 con NaOH 5M. La disolución así preparada se utiliza como alimentación al segundo ciclo. Las condiciones de la extracción del segundo ciclo son:

- . Número de etapas : 4 de extracción y 3 de lavado
- . Alimentación: Acuosa salida de la reextracción anterior, a pH = 2
- . Fase orgánica : D2EHPH 0,2M, TBP 0,15M y D2EHPNa 0,081M
- . Fase acuosa de lavado : NO_3Na 2M a pH =2
- . Relación de fases Alimentación/org/ac.de lavado= 40/10/10
- . Tiempo de contacto : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 5 min.

El esquema de distribución de las etapas es igual al representado en la figura 60.

Una vez que el sistema llega al equilibrio se toman muestras de ambas fases de cada etapa obteniéndose los resultados que muestra la tabla 4.29 .

La reextracción se realiza alimentando la disolución orgánica salida de la extracción anterior diluida cinco veces y con las siguientes condiciones:

- . Número de etapas : 3
- . Tiempo de agitación : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 5 min.
- . Relación de fases org./ac. : 40/8 (en ml.)
- . Fase acuosa : NO_3H 2M

Cuando se ha llegado al equilibrio del sistema se toma muestra de ambas fases de cada etapa obteniéndose los resultados de la tabla 4.30 .

TABLA 4.28

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION DEL CERIO-144 EN EL PRIMER
CICLO DE EXTRACCION

Alimentación: Disolución sintética a pH = 5

Orgánica: D2EHPH 0,2M; TBP 0,15M y D2EHPNa 0,081M

Acuosa de reextracción : NO₃H 2N

Relación de fases: Alim./org./Ac. de Reex. = 1/2/0,4

Tiempo de contacto: 3 minutos

Tiempo de sedimentación: 15 minutos

OPERACION	ETAPA	pH final acuosa	ORGANICA (cpm/ml)	ACUOSA (cpm/ml)	K
Extracción	1	4,52	1.131	131	8,63
	2	4,40	58	100	0,58
	3	4,33	- 9	73	-
	4	4,30	- 6	59	-
Reextracción	1	-	258	5.060	0,051
	2	-	61	2.130	0,029
	3	-	8	434	0,018
	4	-	- 7	131	-

TABLA 4.29

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION DEL CERIO-144 EN EL SEGUNDO
CICLO DE EXTRACCION

Tiempo de agitación : 3 minutos
 Tiempo de sedimentación : 5 minutos
 Relación de fases: Alimentación/org/ac.de lavado = 4/1/1

OPERACION	ETAPA	pH final acuosa	ORGANICA (cpm/ml)	ACUOSA (cpm/ml)	K
Extracción	1	2,10	7.196	149	48,30
	2	2,15	667	53	12,60
	3	2,18	64	28	2,30
	4	2,28	23	41	0,56
Lavado	1	1,96	7.400	128	57,80
	2	1,93	7.353	127	57,90
	3	1,90	7.047	93	75,80

TABLA 4.30

COEFICIENTES DE DISTRIBUCION DEL CERIO-144 EN LA REEXTRACCION
DEL SEGUNDO CICLO

Fase acuosa : NO₃H 2N
 Tiempo de agitación : 3 minutos
 Tiempo de sedimentación : 5 minutos
 Relación de fases org/acuosa : 5/1

ETAPA	ORGANICA (cpm/ml)	ACUOSA (cpm/ml)	K
1	614	6.499	0,094
2	383	2.190	0,175
3	246	976	0,252

Tercer ciclo de extracción

En la fase acuosa salida de la reextracción del segundo ciclo ha quedado el cerio-144; en tanto que, el estroncio queda en la fase acuosa de la extracción del mismo segundo ciclo. Por tanto, para este tercer ciclo es inútil hacer experiencias con cerio-144 ya que se realiza solamente para purificar el estroncio de otros radioisótopos que lo contaminan.

4.7.4. Estudios sobre la separación del cerio y el estroncio con disolución de RAA.

Se tomó un litro de disolución sintética concentrada y sin mercurio y se trazó con dos ml. de residuos de alta actividad, llevándose posteriormente a pH = 5,4 . Con esta disolución así preparada se realizaron las experiencias de separación de estroncio y cerio.

Extracción de cerio y estroncio (primer ciclo)

Se verifica la separación de cerio y estroncio en experiencias que cumplen las siguientes condiciones;

- . Fase orgánica : D2EHPH 0,2M, TBP 0,15M y D2EHPNa 0,081M
- . Alimentación : Disolución sintética trazada con RAA a pH=5,4
- . Fase acuosa de reextracción : NO_3H 2N
- . Número de etapas de reextracción : 4
- . Número de etapas de extracción : 4
- . Tiempo de agitación : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 15 min.
- . Relación de fases Alimentación/org/ NO_3H 2N = 40/20/8 (en ml.)

La disposición de las etapas en este primer ciclo es igual a la esquematizada en la figura 61.

Los volúmenes que salen de esta operación son: 840 ml. de disolución acuosa refinado de la extracción, 460 ml. de disolución nítrica de la reextracción y 1.950 ml. de disolución orgánica. Se analizan las salidas acuosas pero no la orgánica por no disponer de métodos analíticos apropiados. Los resultados

de los análisis se dan en la tabla 4.31 . En la figura 62 puede verse el espectro gamma de la alimentación al primer ciclo, que se puede comparar con la figura 63, espectro del refinado de este ciclo, y con las 64 y 65, espectros de las fases orgánica y acuosa salidas de la reextracción del mismo ciclo.

Separación del cerio del estroncio (segundo ciclo).

A los 400 ml. de la acuosa salida de la reextracción del primer ciclo, se le añaden otros 400 ml. de nitrato sódico 2M y se lleva todo a pH = 2 con NaOH 5M, teniéndose al final unos 900 ml. de disolución que se alimenta al segundo ciclo de extracción.

Se realizan las experiencias cumpliendo las siguientes condiciones:

- . Fase orgánica : D2EHPH 0,2M, TBP 0,15M y D2EHPNa 0,081M
- . Fase acuosa de lavado : NO_3Na 2M, a pH = 2
- . Tiempo de agitación : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 15 min.
- . Relación de fases : Alimentación/org/ac.de lavado = 40/10/10
(en ml.)
- . Número de etapas : 4 de extracción y 3 de lavado

Al final de la operación se obtienen 1.080 ml. de disolución acuosa, refinado de esta extracción; y 242 ml. de fase orgánica.

La reextracción de esta fase orgánica, que se diluye al doble, se realiza cumpliendo las siguientes condiciones:

- . Número de etapas : 3
- . Fase orgánica: el extracto anterior diluido al doble
- . Fase acuosa: NO_3H 2N
- . Tiempo de agitación : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 15 min.
- . Relación de fases org/ac. = 40/8 (en ml.)

Al final de la reextracción se obtienen 480 ml. de fase orgánica y 126 ml. de fase acuosa.

TABLA 4.31

RESULTADOS DEL PRIMER CICLO DE EXTRACCION DEL CERIO
Y ESTRONCIO

Número de etapas: 4 de extracción y 4 de reextracción

Tiempo de agitación : 3 min.

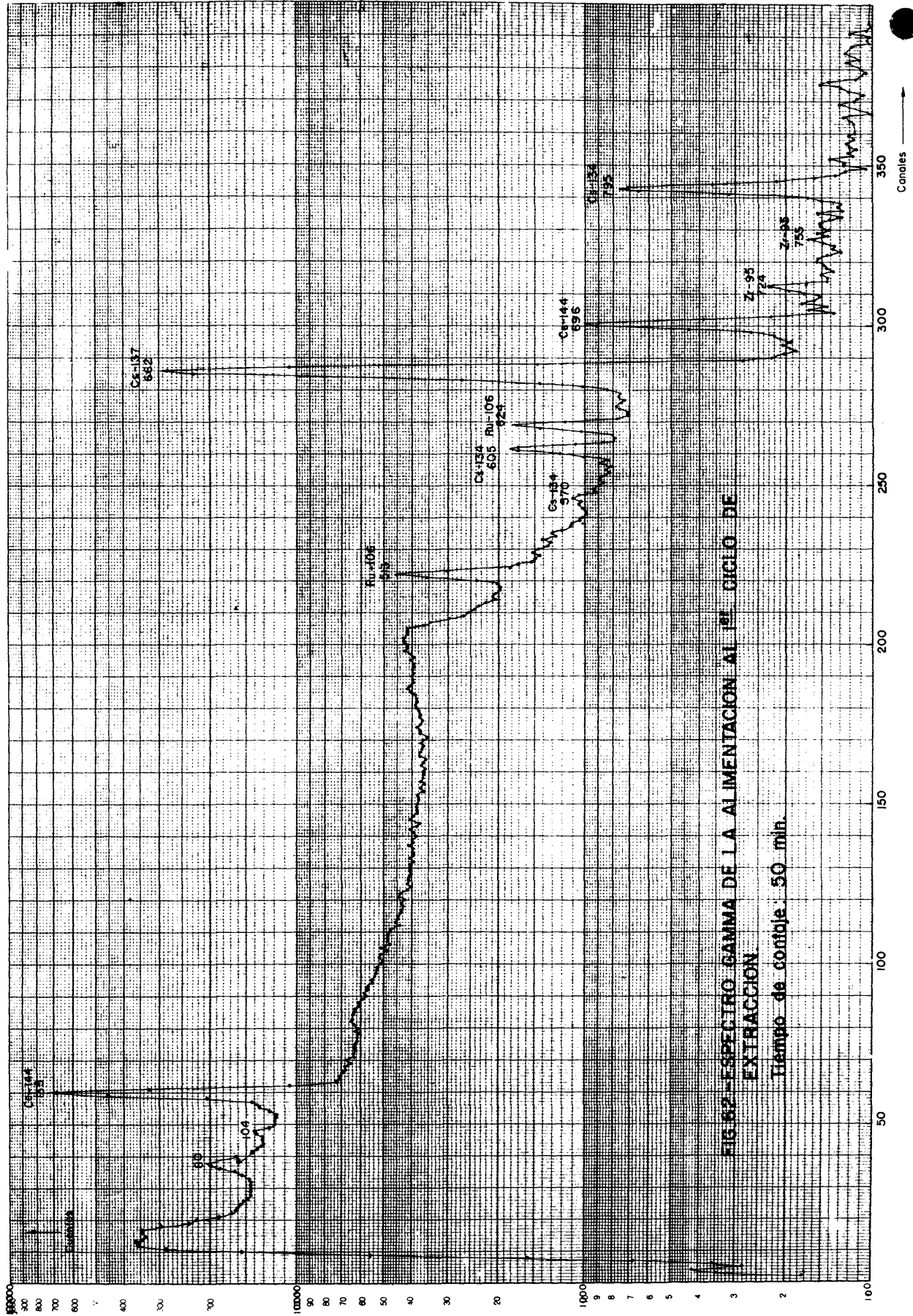
Tiempo de sedimentación : 15 min.

Relación de fases: Alimentación/og./ac. de reextracción =
= 40/20/8 (en ml.)

Producto	Vol. (ml)	β (dpm/ml)	γ (dpm/ml)	Cs-137 (dpm/ml)	Sr-90 (dpm/ml)	Zr-Nb-95 (cpm/ml)	Ru-106 (dpm/ml)
Alimentación	980	$8,65 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^6$	-	$1,6 \cdot 10^5$
RE1C ^x	840	$1,10 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	$8,0 \cdot 10^3$	60	$1,3 \cdot 10^5$
AR1C ^x	460	$1,50 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^6$	70	$1,5 \cdot 10^4$

RE1C^x = Refinado de la Extracción del primer ciclo

AR1C^x = Acuosa salida de Reextracción del primer ciclo



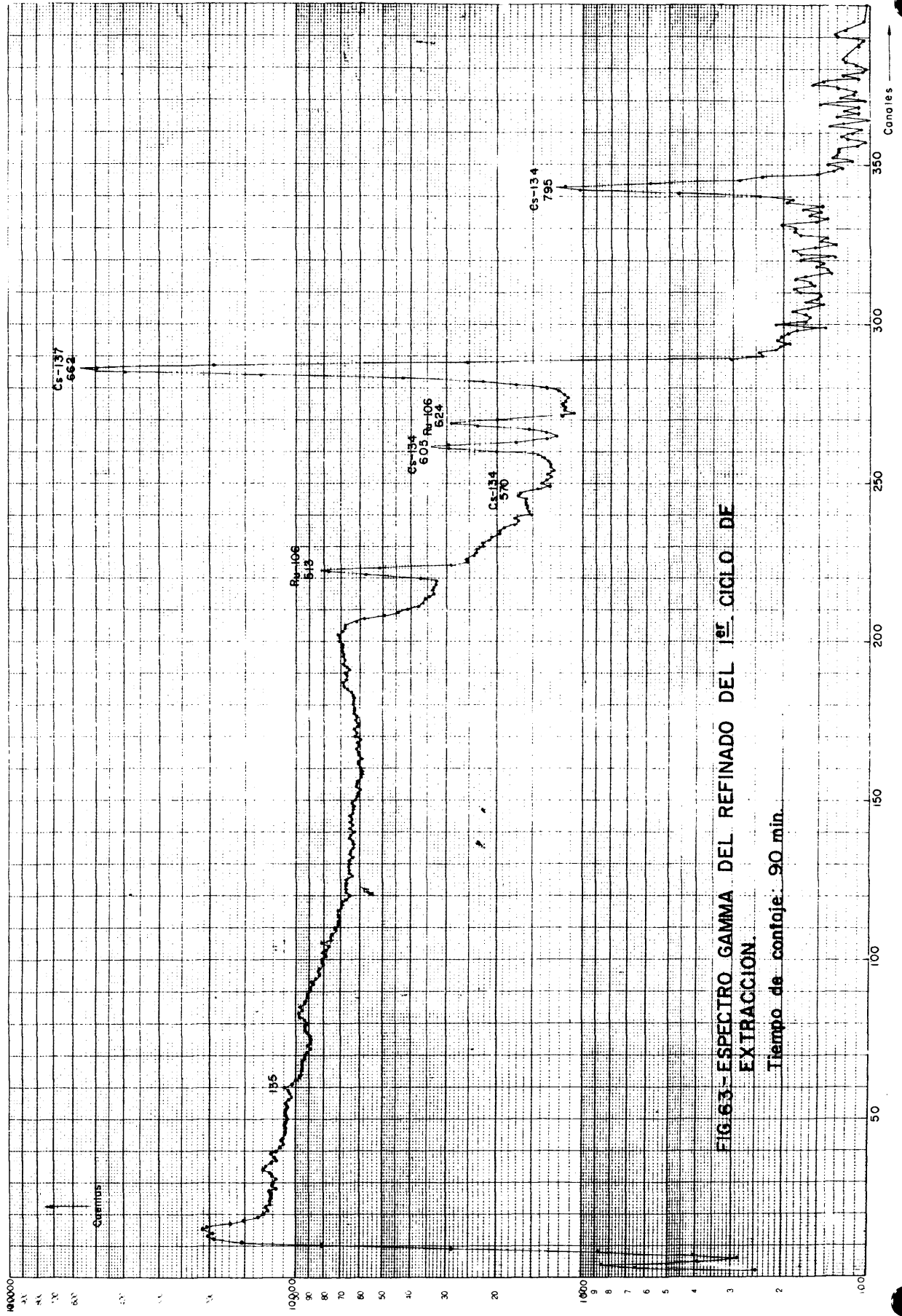


FIG.63- ESPECTRO GAMMA DEL REFINADO DEL 1^{er}. CICLO DE EXTRACCION.

Tiempo de conteaje: 90 min.

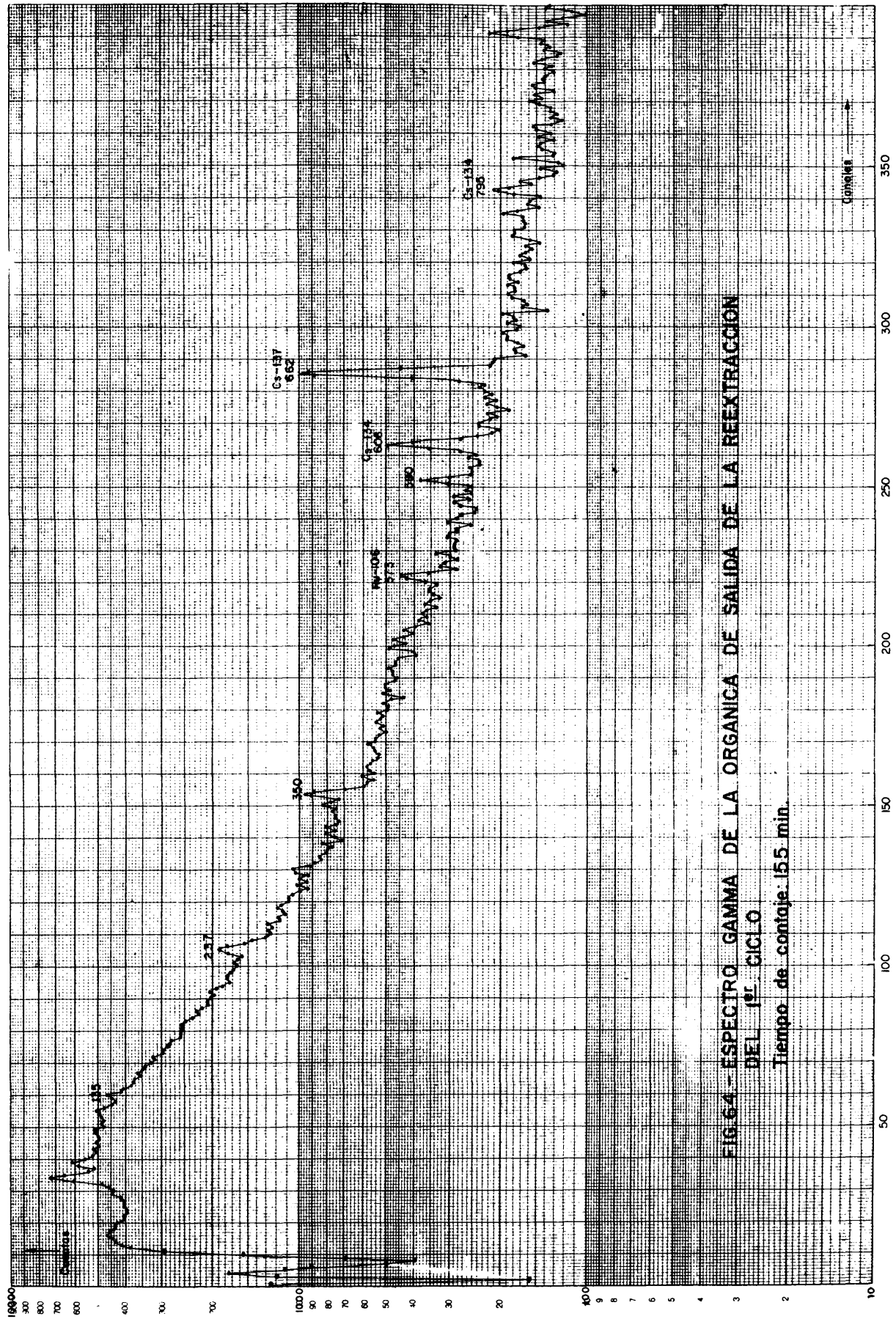


FIG. 64 - ESPECTRO GAMMA DE LA ORGANICA DE SALIDA DE LA REEXTRACCIÓN DEL 1º CICLO
 Tiempo de conteo: 155 min.

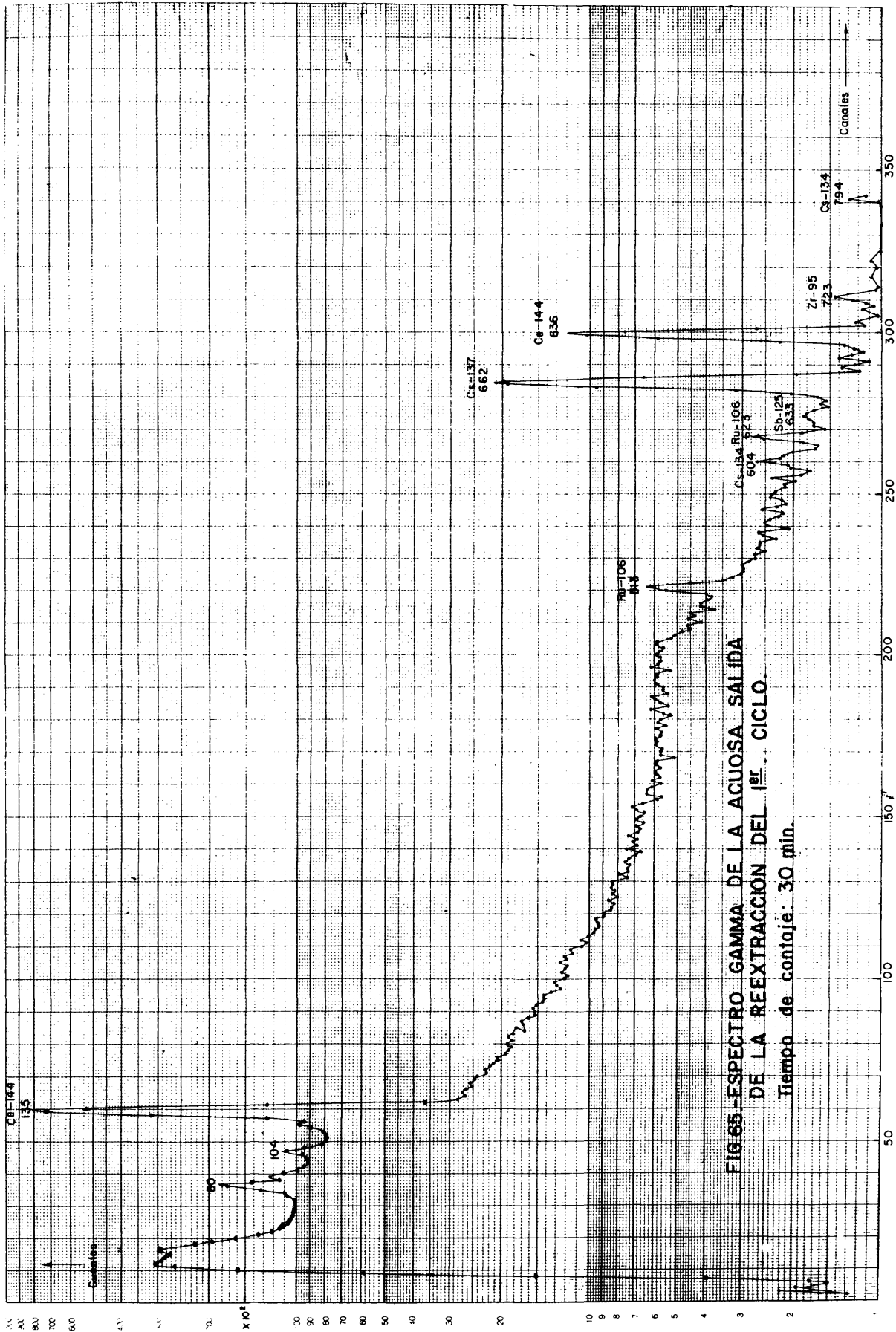


FIG. 65.-ESPECTRO GAMMA DE LA ACUOSA SALIDA
 DE LA REEXTRACCION DEL 1^{er} CICLO.
 Tiempo de conteo: 30 min.

En la tabla 4.32 se dan los resultados obtenidos en este segundo ciclo de extracción. En las figuras 66, 67 y 68 pueden observarse los espectros gamma de las salidas orgánica y acuosa de la extracción y la acuosa salida de la reextracción, respectivamente.

Purificación del estroncio (tercer ciclo)

El estroncio ha quedado en la disolución acuosa refinado del segundo ciclo de extracción; por tanto, esta disolución llevada a $\text{pH}=6$ será la alimentación del tercer ciclo. Se utiliza este ciclo de extracción para purificar y concentrar el estroncio separándole de los contaminantes que le acompañan.

La extracción de este tercer ciclo se verifica en las siguientes condiciones:

- . Número de etapas : 3
- . Fase acuosa : Refinado del segundo ciclo de extracción a $\text{pH}=6$
- . Fase orgánica: D2EHPH 0,2_M, TBP 0,15_M y D2EHPNa 0,081_M
- . Tiempo de agitación : 3 min.
- . Tiempo de sedimentación : 5 min.
- . Relación de fases org/ac. = 10/60 (en ml.)

Al final de la operación se obtienen 1000 ml. de fase acuosa y 240 ml. de fase orgánica.

La fase orgánica separada en esta extracción se diluye al doble y sobre esta disolución se realiza la reextracción del estroncio cumpliendo las siguientes condiciones:

- . Número de etapas : 2
- . Fase orgánica: la salida de la extracción diluida al doble
- . Fase acuosa : $\text{NO}_3\text{H } 2\text{N}$
- . Tiempo de agitación: 3 min.
- . Tiempo de sedimentación: 5 min.
- . Relación de fases org/ac. = 50/10 (en ml.)

Se obtienen al final de la operación 480 ml. de fase orgánica y 100 ml. de fase acuosa.

Los resultados de este tercer ciclo de extracción vienen

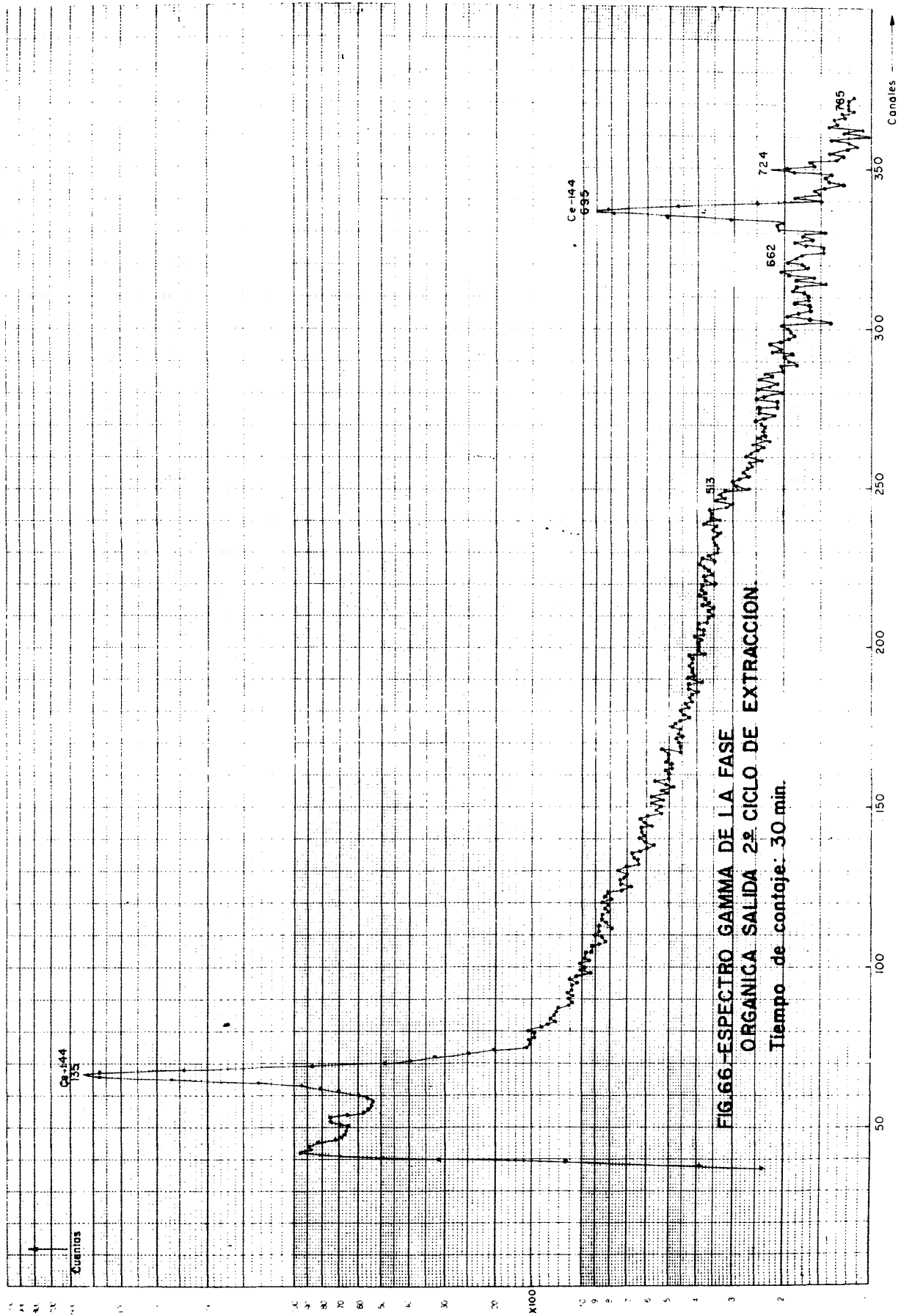


FIG.66-ESPECTRO GAMMA DE LA FASE ORGANICA SALIDA 2º CICLO DE EXTRACCION. Tiempo de conteo: 30 min.

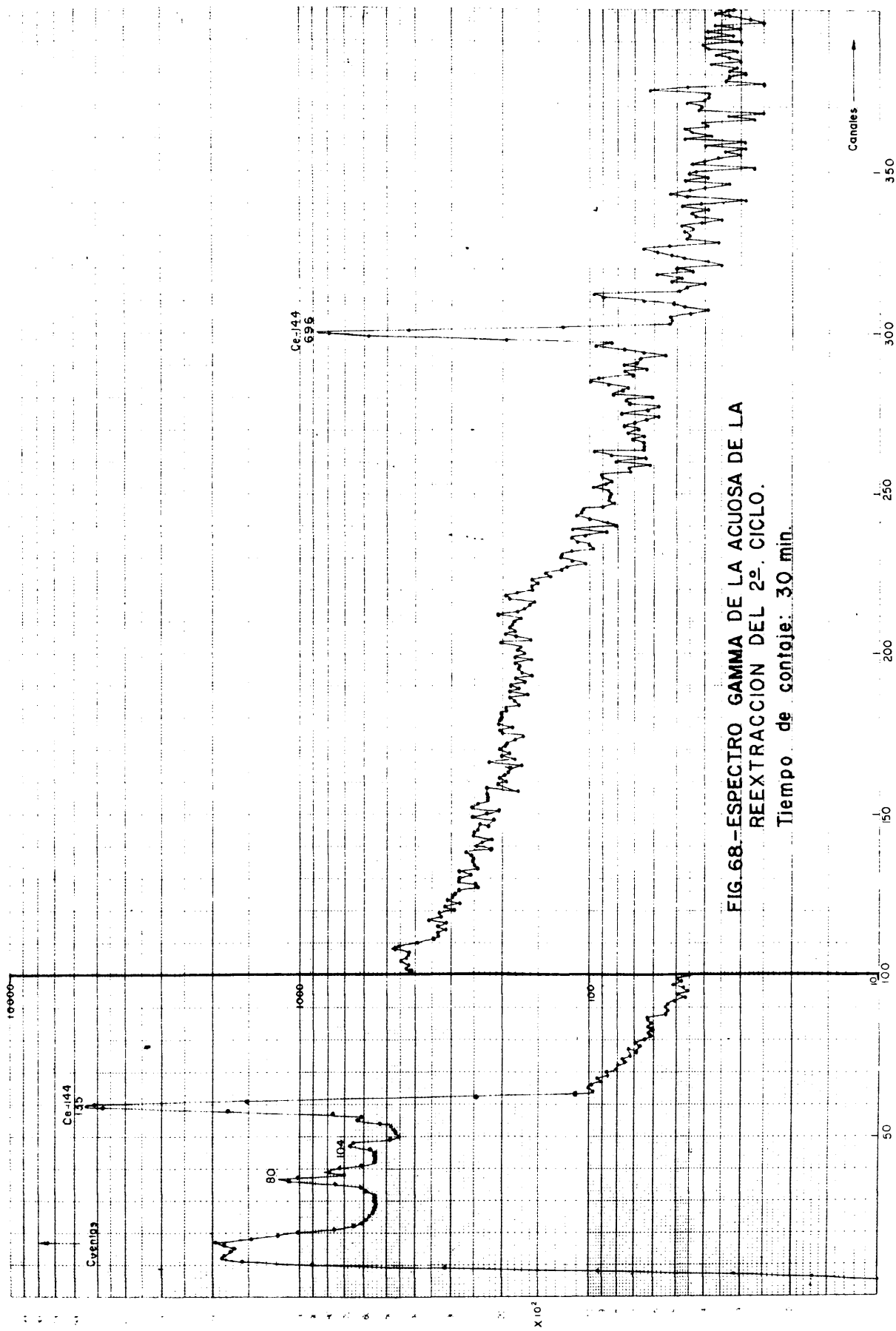


FIG. 68.-ESPECTRO GAMMA DE LA ACUOSA DE LA REEXTRACCION DEL 2º. CICLO.
 Tiempo de conteje: 30 min.

TABLA 4.32

RESULTADOS DEL SEGUNDO CICLO DE EXTRACCION PARA SEPARAR
EL CERTO DEL ESTRONCIO

Número de etapas: 4 de extracción; 3 de lavado y 3 reextracción

Tiempo de agitación: 3 minutos

Tiempo de sedimentación: 5 minutos

Producto	Vol. (ml)	β (dpm/ml)	γ (dpm/ml)	Cs-137 (dpm/ml)	Sr-90 (dpm/ml)	Zr-Nb-95 (cpm/ml)	Ru-106 (dpm/ml)
Alimentación	800	$5,8 \cdot 10^6$	$8,5 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^6$	25	$6,7 \cdot 10^3$
RE2C ^x	1080	$1,6 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^6$	-	$4,8 \cdot 10^3$
AR2C ^x	126	$1,4 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^4$	98	$2,9 \cdot 10^4$

RE2C^x = Refinado de la Extracción del segundo ciclo

AR2C^x = Acuosa salida de la Reextracción del segundo ciclo

TABLA 4.33

RESULTADOS DEL TERCER CICLO DE EXTRACCION PARA PURIFICAR
EL ESTRONCIO

Número de etapas : 3 de extracción y 2 de reextracción

Tiempo de agitación : 3 minutos

Tiempo de sedimentación : 5 minutos

Producto	Vol. (ml)	β (dpm/ml)	γ (dpm/ml)	Cs-137 (dpm/ml)	Sr-90 (dpm/ml)	Zr-Nb-95 (cpm/ml)	Ru-106 (dpm/ml)
Alimentación	1000	$1,6 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^6$	-	$4,8 \cdot 10^3$
RE3C ^x	1000	$6,7 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$9,6 \cdot 10^3$	57	$3,2 \cdot 10^3$
AR3C ^x	100	$2,1 \cdot 10^7$	$6,4 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^7$	26	$4,0 \cdot 10^4$

RE3C^x = Refinado de la extracción del tercer ciclo

AR3C^x = Acuosa salida de la reextracción del tercer ciclo

expresados en la tabla 4.33 .

4.8. DETERMINACIONES ANALITICAS

No se han realizado determinaciones cuantitativas por espectrometría gamma. Sólo se ha utilizado esta técnica cualitativa mente. Las determinaciones cuantitativas se han realizado radioquímicamente.

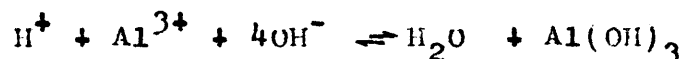
El control analítico de las experiencias realizadas se llevó a cabo siguiendo los métodos cuyo fundamento se describe a continuación.

4.8.1. Determinación de la acidez

En esta determinación analítica se complejan los posibles elementos interferentes como hierro, aluminio, mercurio, plomo, etc., mediante un exceso de oxalato potásico ajustado a $\text{pH} = 7,00 \pm 0,02$ con ácido oxálico y la acidez se valora con NaOH 0,1N, empleando pH-metro, hasta $\text{pH} = 7,00$ (132).

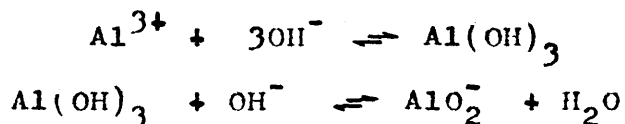
4.8.2. Determinación del aluminio

1. El aluminio y el ácido, si lo hubiere, se valoran conjuntamente según la reacción:



hasta $\text{pH}=8,00$. La acidez se determina en una alícuota aparte (párrafo 4.8.1.) y el volumen consumido de sosa se sustrae al consumo total anterior obteniéndose el volumen correspondiente a la precipitación del aluminio (133) .

2. Otro método se basa en la precipitación del aluminio a hidróxido y la redisolución a aluminato con álcalis, según las ecuaciones:



determinándose el punto final por potenciometría (134).

4.8.3. Determinación del estroncio-90

El bario y el estroncio se precipitan como nitratos mediante ácido nítrico fumante. Este precipitado está contaminado por otros productos de fisión y para separarlos se verifica una nueva precipitación, en la disolución acuosa de los nitratos, con hidróxido férrico. El bario se separa posteriormente del estroncio mediante precipitación como cromato en medio acético y el estroncio como oxalato. De este último se mide su actividad en un detector Geiger-Müller (135).

4.8.4. Determinación del cesio-137

Se precipita el cesio, en medio nítrico 5N, con ácido fosfowolfrámico y se mide la actividad en un espectrómetro monocanal (136).

4.8.5. Determinación del Zirconio y Niobio-95

Estos radioisótopos se separan de los otros productos de fisión mediante extracción líquido-líquido con TTA (tenoil-trifluor-acetona) en xileno, y se mide la actividad gamma en espectrómetro monocanal (135, 137).

4.8.6. Determinación del Rutenio-106

Se utiliza el peryodato de potasio y el hipoclorito de sodio, en solución fuertemente alcalina, para retener el rutenio en forma de rutenato y perrutenato; los demás productos de fisión se separan por precipitación con hidróxido de zirconio. El rutenio se reduce a estado elemental con magnesio metálico y se mide su actividad en un detector Geiger-Müller (138).

4.8.7. Determinación de la actividad beta total

La actividad beta total se determina en un contador Geiger Müller. La cantidad total de sales disueltas en la alícuota destinada al conteo debe ser inferior a 5 mgrs., de modo que la autoabsorción de las partículas beta sea siempre constante. En cada muestra se añade, previamente a la evaporación, 1 mgr.

de rutenio para evitar la pérdida de rutenio-106 por volatilización (139).

4.8.8. Determinación de la actividad gamma total

Se efectúa la medida directa en espectrómetro gamma monocanal con cristal de Ina(Tl) tipo pozo (137,139).

4.8.9. Detección espectrométrica de una mezcla de productos de fisión.

Cuando un radioisótopo se encuentra separado de los demás que emitan el mismo tipo de radiactividad, se puede analizar contando su actividad en la muestra con un analizador apropiado. Sin embargo, cuando la muestra a analizar contiene una mezcla de productos emisores de un mismo tipo de radiactividad no podemos discernir, midiendo ésta solamente, cuáles son los productos de la muestra; sino que hemos de diferenciar la actividad emitida para cada energía.

Este tipo de muestras se han analizado con el espectrómetro multicanal descrito en el párrafo 3.5.3. Este aparato se calibra en energía con una muestra de radio-266 de 70 μc , de cuyo espectro (fig. 69) se tomaban los fotopicos de 185,7 Kev., 295,22 Kev., 351,99 Kev. y 609,4 Kev., correspondientes a este radioisótopo; y los picos de rayos X del plomo de 74,957 Kev. y 84,922 Kev. A partir de este espectro y con estos datos se traza la recta de calibrado del aparato (fig. 70) de energía frente a canales.

Cuando en el espectro, de una muestra desconocida, se obtiene un fotopico en un determinado canal, se acude a la recta de calibrado de la que tomamos el valor de la energía que corresponde a este canal y, por tanto, al fotopico obtenido; y, consultando en las tablas cuál es el radioisótopo que emite este tipo de radiactividad a esta energía, sabremos que éste se encuentra presente en la muestra que se analiza.

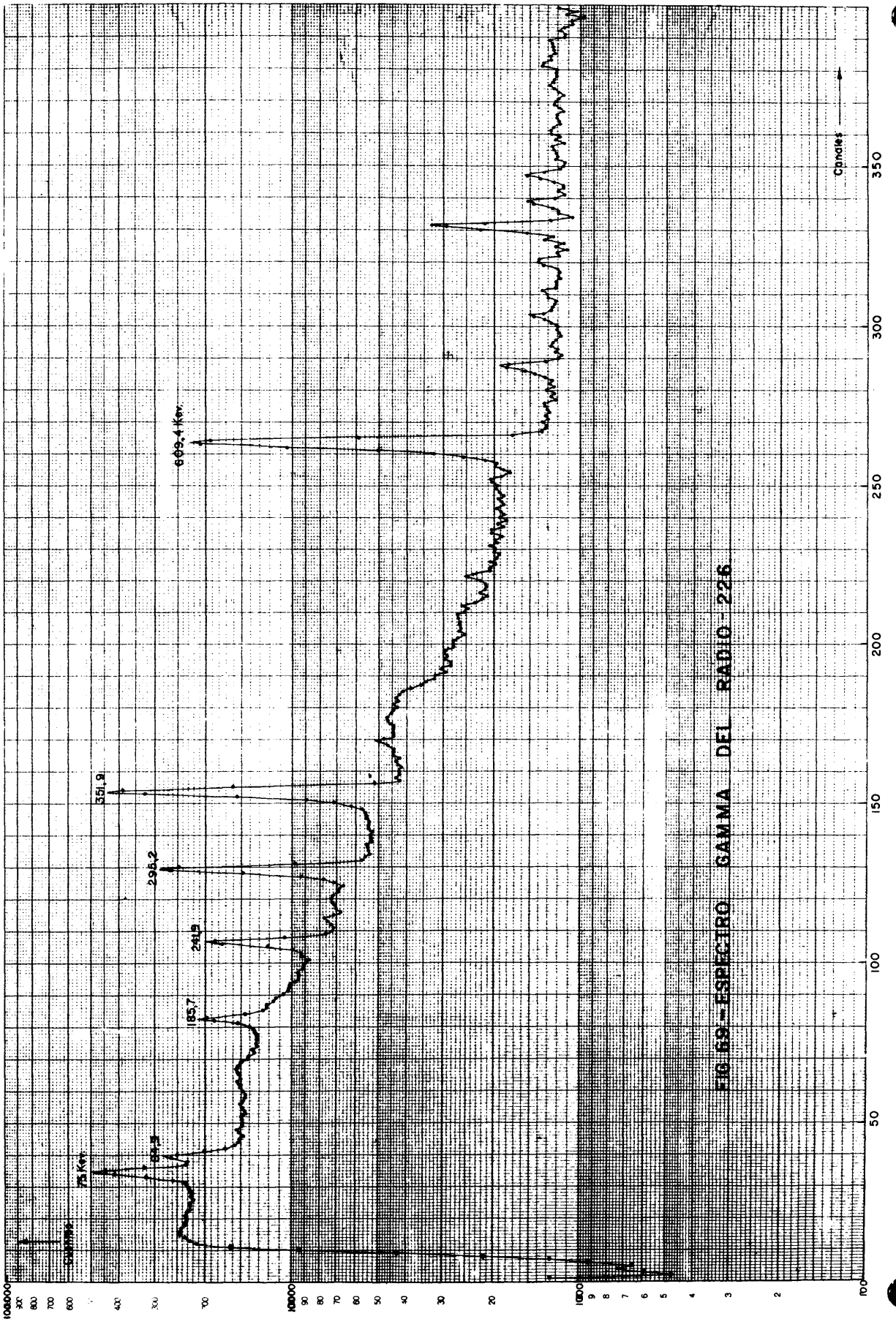


FIG. 69 - ESPECTRO GAMMA DEL RADIO-226

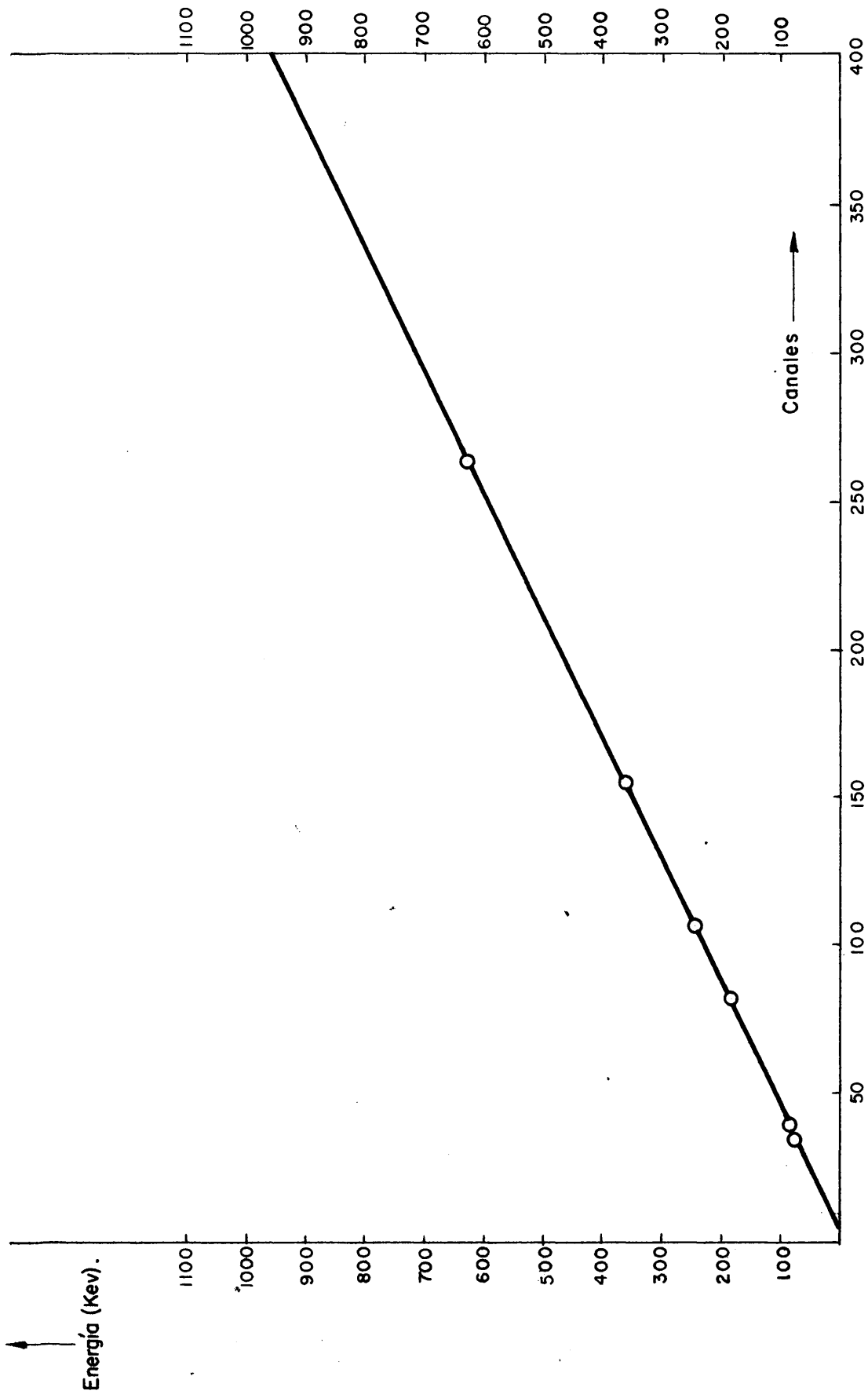


FIG. 70.- RECTA DE CALIBRADO DEL ANALIZADOR MULTICANAL.

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

5.1. SEPARACION DEL NAN DE LOS RAA.

La separación de los productos de fisión de vida larga (cesio-137 y estroncio-90) de los R.A.A. procedentes del reproceso de los elementos combustibles irradiados MTR, así como la concentración de estos residuos para hacer su almacenamiento más económico, no son posibles debido a la alta concentración de NAN que contienen estas disoluciones.

Del estudio bibliográfico realizado, así como de las experiencias en el laboratorio (ver párrafo 4.1.) se llegó a la conclusión de que el método más prometedor para separar el NAN de los RAA, es el basado en la cristalización del NAN en medio ácido nítrico concentrado, aprovechando la gran variación de la solubilidad del NAN en función de la temperatura (ver párrafo 4.2.1.). Este proceso presenta las siguientes ventajas:

a) El NAN no absorbe selectivamente ninguno de los principales productos de fisión de vida larga cuando cristaliza en medio ácido nítrico concentrado.

b) Todo el proceso se realiza en medio nítrico; los equipos de acero inoxidable en este medio son altamente resistentes a la corrosión por lo que se puede esperar un buen comportamiento del material de equipo.

c) El gasto de reactivos es mínimo ya que el reactivo que se utiliza en mayor cantidad, ácido nítrico concentrado, se puede recuperar y reciclar mediante destilación.

Para realizar esta separación ha sido necesario fijar las variables principales que afectan al proceso y que son: 1) molaridad del ácido nítrico a utilizar; 2) temperatura de fusión y cristalización; 3) relación de fases sólido-líquido en la etapa de cristalización y 4) número de etapas necesarias para alcanzar la descontaminación deseada.

5.1.1. Molaridad del ácido nítrico

La concentración del ácido nítrico afecta tanto a la solu-

bilidad del nitrato de aluminio (tabla 4.1) como a la del nitrato de estroncio (tabla 4.2). A mayor concentración de ácido nítrico es menor la solubilidad de ambas sales. Puesto que el nitrato de estroncio, junto con los nitratos de los productos de fisión, debe quedar en la disolución nítrica, y el NAN debe separarse de la disolución cristalizando, la concentración óptima del ácido nítrico debe ser aquella para la que la concentración de aluminio (NAN) en la disolución sea la mínima posible y no se alcance, sin embargo, el límite de solubilidad del nitrato de estroncio en la disolución.

La concentración del nitrato de estroncio en los RAA es del orden de 15 mg/l. Puesto que el volumen se reduce por un factor de tres en el primer concentrador, la concentración del nitrato de estroncio en el primer fusor-cristalizador será de unos 45 mg/l. En la segunda fusión-cristalización, después de haber concentrado otras ocho veces la disolución en un segundo concentrador, la concentración del nitrato de estroncio será de 360 mg/l.

Para temperaturas iguales o inferiores a 0°C la concentración del ácido nítrico no puede ser superior de 16,8M en el primer fusor-cristalizador ya que se alcanzaría el límite de solubilidad del nitrato de estroncio. Igualmente, en el segundo fusor-cristalizador, para temperaturas iguales o inferiores a 0°C, la concentración de ácido nítrico no puede ser mayor de 13,3M.

Puesto que el ácido nítrico presenta un azeótropo para concentraciones comprendidas entre 13 y 14M, y el ácido nítrico comercial de 40° Bé tiene una concentración de 13,5M, se ha fijado esta última concentración de ácido nítrico para ser utilizada a lo largo de todo el proceso de separación del NAN, lo cual aporta las siguientes ventajas:

a) Utilizar un sólo reactivo a una concentración única en todo el proceso.

b) Ser ésta la concentración del reactivo comercial.

c) Poderle recuperar por destilación sin que varíe apreciablemente su concentración.

5.1.2. Temperaturas de cristalización y de fusión

La temperatura más óptima de cristalización será aquella para la que la concentración de aluminio en la disolución sea la menor y no se alcance, sin embargo, el límite de solubilidad del nitrato de estroncio en la disolución.

En el primer fusor-cristalizador se optó por una temperatura de cristalización comprendida entre 0°C y - 5°C. A este rango de temperaturas el límite de solubilidad del nitrato de estroncio no se alcanza y la solubilidad del NAN es inferior a 0,5 gr/l. de aluminio, valor muy satisfactorio.

En el segundo fusor-cristalizador, donde la concentración de nitrato de estroncio es de 360 mg/l. se ha de trabajar a temperaturas superiores a 0°C ya que a esta temperatura el límite de solubilidad del nitrato de estroncio es justo de 360 mg/l. La temperatura adoptada está comprendida entre 5°C y 10°C para tener un margen de seguridad de que no cristaliza el nitrato de estroncio.

En cuanto a la temperatura de fusión se ha adoptado la de 80°C puesto que el NAN funde, disolviéndose en su propia agua de hidratación, a 73°C, y, por otra parte, esta temperatura se obtiene fácil y rápidamente utilizando en el circuito de calefacción agua a 90°C o vapor de agua a baja presión.

5.1.3. Relación de fases en la etapa de cristalización.

En el proceso de fusión-cristalización una de las operaciones más difíciles es la de separación sólido-líquido (cristales de NAN-disolución de ácido nítrico 13,5M). Las placas porosas tanto de vidrio como de acero inoxidable se taponan al cristalizar en el interior de sus orificios el NAN. La solución adoptada consiste en utilizar placas de acero inoxidable de 1 mm. de espesor con taladros de 0,5 mm. ϕ .

El tamaño de los cristales influye notablemente sobre la separación líquido-sólido; y este tamaño, una vez fijada la con-

centración de ácido nítrico (13,5M) y el equipo (velocidad de enfriamiento y forma de agitación), depende principalmente de la relación de volumen de disolución a peso de NAN, o lo que es lo mismo, depende de la concentración en ácido nítrico del NAN antes de la cristalización.

En los ensayos realizados se observó que, para una relación de grs. de NAN/ml. de ácido nítrico 13,5M aproximadamente igual a 2/3, la separación final de las fases sólida y líquida era más fácilmente realizada, lo cual indicaba que la forma o el tamaño de los cristales formados para esta relación eran los idóneos. En la tabla 4.4, además, se puede observar que en estas condiciones y para esta relación la cantidad de aluminio que queda en disolución es pequeña (3%) y asimismo también es pequeño el porcentaje de estroncio (6%) que acompaña a los cristales de NAN.

En las fotografías de las figuras 17-25, obtenidas con microscopio a 25 aumentos, de los cristales de NAN formados para diversas relaciones de NAN/ ácido nítrico, puede observarse que para relaciones pequeñas (figs. 17 y 18) los cristales obtenidos son bastante regulares pero tan pequeños que la mayor parte de ellos pueden atravesar la placa taladrada con orificios de 0,5 mm. ϕ , por la que se succiona el líquido sobrenadante una vez cristalizado el NAN. En las figuras 19 y 20 pueden observarse los cristales formados para relaciones próximas a 2/3; estos cristales son de tamaño mucho mayor y aunque algunos no de forma tan regular, pues uno de los ejes del cristal ha crecido mucho más que los otros dos, todavía se observan muchos bastante regulares y en los más irregulares la diferencia de tamaño de sus ejes no es muy grande. Al seguir aumentando la relación NAN/ácido nítrico, los cristales obtenidos (figs. 21 y 22) sí presentan muy marcadamente la irregularidad que acabamos de citar, formándose agujas mucho más frágiles, que pueden romperse más fácilmente y, sobre todo, que pueden atravesar los orificios de la placa taladrada muy fácilmente cuando llegan a él por un extremo. Para relaciones aún mayores (figs. 23-25) los cristales formados son excesivamente pequeños, en algunos casos amorfos, que no son interesantes de ningún modo.

Por todo ello se eligió para el trabajo la relación de

grs. de NAN/ml. de ácido nítrico 13,5M de 2/3.

5.1.4. Descontaminación del NAN por sucesivas fusiones-cristalizaciones.

En las tablas 4.5 - 4.8 puede observarse la separación de diversos radioisótopos del aluminio en sucesivas fusiones-cristalizaciones. El líquido que se succiona es aproximadamente 13M en ácido nítrico y lleva consigo entre 2 y 3 grs. de aluminio/litro (téngase en cuenta que la temperatura de enfriamiento en estas experiencias fué superior a 10°C). Junto con este líquido se separa el 99,92% del estroncio en cinco fusiones-cristalizaciones; el 99,999% del cesio en siete fusiones-cristalizaciones; y el 99,84% del zirconio y niobio y el 99,98% del mercurio en diez operaciones sucesivas de fusión-cristalización. Con los cristales de NAN quedan el resto de estos radioisótopos.

En las experiencias realizadas con disoluciones sintéticas trazadas con residuos reales de alta actividad se han obtenido también resultados positivos (tablas 4.9 - 4.11). La cantidad de aluminio que queda disuelta en el líquido es inferior ya que la temperatura de enfriamiento fué menor de los 3°C. Este líquido que lleva consigo los productos de fisión tiene también una molaridad en ácido nítrico de aproximadamente 13.

En la tabla 4.12 puede observarse el gran factor de descontaminación ($> 10^5$) obtenido en el destilado de la concentración de la disolución inicial. También se obtienen notables factores de descontaminación ($> 10^3$) del nitrato de aluminio.

De la operación realizada con disolución real de RAA se han obtenido los resultados de las tablas 4.13 y 4.14, donde puede observarse la descontaminación de varios productos de fisión obtenida tanto en el destilado como en el NAN después de diez fusiones-cristalizaciones sucesivas. En las figuras 26-37, espectros gamma de las respectivas disoluciones en los que se aprecian los fotopicos de los radioisótopos cerio-144, antimonio-125, rutenio-106, cesio-134 y 137, y zirconio-niobio-95, puede observarse que con ninguna de las tres fracciones obteni

das en la operación (destilado, cristales de NAN y líquido sobrenadante en la cristalización) se marcha uno de los productos de fisión con preferencia sobre los demás.

En la tabla 4.13 puede apreciarse, además, que a partir de la séptima fusión-cristalización prácticamente no se descontamina más la disolución de NAN. Esto es debido sin duda a que el aparato ha quedado contaminado hasta ese límite por lo que para seguir descontaminando el NAN por sucesivas fusiones-cristalizaciones debería pasarse la disolución a otro nuevo aparato para realizar nuevas fusiones-cristalizaciones; estos aparatos sucesivos podrían trabajar en cascada circulando por ellos en contracorriente la disolución de NAN y el ácido nítrico.

Después de realizadas estas operaciones el aparato utilizado se lavó para su descontaminación con agua, hidróxido sódico 2M, tartrato sódico 1M y ácido fosfórico 2M y por este orden; los resultados analíticos de estas disoluciones se expresan en la tabla 4.15, donde puede apreciarse que las actividades obtenidas son muy similares a las de las disoluciones separadas a partir de la séptima fusión-cristalización corroborando la idea de que el aparato se encuentra contaminado hasta ese límite y en él no se puede descontaminar más el NAN. En esta tabla se puede observar también que el mayor descontaminante de los utilizados es en general el tartrato sódico. En los espectros obtenidos de estas disoluciones (figs. 38-41) pueden apreciarse unos nuevos picos desconocidos que no habían aparecido hasta ahora correspondientes a energías de 235 y 310 Kev.

En el primer lavado con agua no aparecen los fotopicos correspondientes al antimonio-125; sin embargo, sí aparecen en los espectros de las otras tres disoluciones de lavado del equipo. Por otra parte, los fotopicos de zirconio-niobio aparecen en los tres últimos, lo que nos indica que estos radioisótopos se encuentran absorbidos en el acero inoxidable. La fijación de zirconio-niobio en el acero inoxidable ya ha sido puesta de manifiesto en algunas plantas de reproceso. Esta contaminación del equipo puede limitar el factor de descontaminación.

5.1.5. Descontaminación del NAN por fusión-cristalización en continuo.

A pesar de la contaminación del equipo, en nuestro caso se pueden obtener factores de descontaminación para el NAN superiores a 10^3 . Con este factor de descontaminación el NAN pasa a ser un residuo de intermedia actividad fácilmente incorporable en cemento para su evacuación a una mina.

El montar un sistema en contracorriente como el esquematizado en la figura 10 tiene el inconveniente de la dificultad de manejo debido al gran número de llaves necesario para cada etapa y a los problemas de calorifugación del equipo y de trasvase de etapa en etapa; así pues, se pensó en desarrollar un sistema que evitase estos problemas.

La solución adoptada se describe en el párrafo 4.2.6. y los resultados obtenidos se muestran en la figura 42, donde se aprecia que la descontaminación del NAN es superior a 10^3 y podría descontaminarse en otro equipo similar a éste hasta 10^6 en dos operaciones sucesivas. Esto se ha realizado obteniéndose NAN prácticamente descontaminado de disoluciones reales de RAA.

El tiempo necesario para obtener la descontaminación deseada es función de la velocidad de destilación del ácido nítrico. En nuestro caso a pequeñas velocidades de destilación se ha tardado 10-12 horas, pero este tiempo se puede reducir bastante aumentando la velocidad de destilación.

5.2. CONCENTRACION DE LOS PRODUCTOS DE FISION Y RECUPERACION DEL ACIDO NITRICO.

La disolución que lleva consigo los productos de fisión es de ácido nítrico concentrado y tiene aproximadamente 1 gr. de aluminio por litro. Esta disolución se puede concentrar otras diez veces destilando el azeótropo de ácido nítrico concentrado con muy poca actividad por lo que puede ser reciclado para utilizar en las siguientes operaciones de cristalización del NAN.

La disolución concentrada se enfría a baja temperatura para que cristalice de nuevo el NAN, ahora concentrado, y se suciona entonces el líquido sobrenadante que lleva consigo los P.F. a una concentración entre 20 y 30 veces superior a la inicial. Quedan aquí los cristales de NAN muy contaminados de productos de fisión ya que solamente se verifica una operación de cristalización, pero debido a que la cantidad que hay aquí de aluminio es mucho menor que la que entra al principio en el aparato de fusión-cristalización, se pueden unir estas dos corrientes, es decir, que la pequeña cantidad de aluminio que aquí queda se recicla a las primeras etapas de fusión-cristalización donde vuelve a ser tratado; evitándose así que salga en este punto una corriente de residuos de alta actividad que deberían ser tratados o almacenados convenientemente, evitando los gastos que ésto implicaría.

En las tablas 4.17 y 4.18 pueden observarse las actividades que acompañan a cada una de las fracciones que salen de esta operación, apreciándose que la mayor parte de la actividad y, por tanto, de los productos de fisión, la lleva la fracción de líquido succionado en esta última operación; mientras que una pequeña parte acompaña al NAN aquí cristalizado y es despreciable la cantidad de productos de fisión que acompañan al ácido nítrico recuperado.

En las figuras 43 - 45 puede observarse que ningún producto de fisión acompaña preferentemente a ninguna de estas fracciones.

5.3. DESTRUCCION DEL ACIDO NITRICO

Se obtuvieron resultados positivos destruyendo el ácido nítrico con azúcar en presencia de metavanadato amónico como catalizador. Se estudió la proporción más conveniente entre ácido nítrico y azúcar (tabla 4.19) que resultó ser la relación molar ácido nítrico/azúcar, aproximadamente, 21 .

Se pensó en principio que los productos de esta reacción (tartrato, oxalato, etc.) servirían para complejar los cationes Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc., que pudieran precipitar al alcalinizar

zar la disolución; pero esto no fué así ya que estos productos de destrucción del azúcar precipitaban con el mercurio que se encontraba en la disolución. Este precipitado era cristalino y muy fácilmente filtrable, pero era necesario saber si arrastraría consigo notable cantidad de alguno de los productos de fisión, para lo que se realizaron ensayos trazando la disolución sintética con varios productos de fisión. En la tabla 4.20 puede observarse que solamente el mercurio desaparecía de la disolución. Por otra parte, al tratar de alcalinizar la disolución que queda una vez separado el precipitado, se formaba un precipitado a $\text{pH}=2$ que parecía ser de hidróxido de aluminio lo cual hacía pensar que con el mercurio habían precipitado to dos los posibles complejantes del aluminio. Los resultados ana líticos llevados a cabo sobre el mercurio en el precipitado da ban a entender que éste podría estar formado por una mezcla de tartrato y oxalato mercuriosos.

Así pues, que al mismo tiempo que se destrufa el ácido nítrico, se separaba el mercurio y los productos de destrucción del azúcar, quedando una disolución sin cantidad apreciable de sustancias interferentes para la posterior separación de los productos de fisión.

5.4. SEPARACION DEL CESIO

Una vez que se tiene esta disolución de productos de fisión concentrada y sin sustancias interferentes para la separación de éstos, es necesario neutralizarla para lo cual previamente se debe complejar el aluminio con tartrato. Se comprobó que ha ciendo la disolución 0,2M en tartrato no se forma precipitado a ningún rango de pH. Así pues, la disolución se lleva a pH aproximadamente 5 y queda preparada para separar de ella los productos de fisión más importantes.

Se pensó en separar primeramente el cesio ya que gran parte de la actividad gamma existente en la disolución es debida a este elemento y, una vez separado se reducía notablemente el problema de blindaje radiobiológico y seguir el tratamiento pa ra la posterior separación del estroncio.

5.4.1. Influencia del tiempo de contacto

En la figura 46 puede observarse que al cabo de una hora de contacto entre la disolución y la resina, tanto si es Abedem como Decalso, se alcanza el equilibrio del intercambio iónico del cesio.

5.4.2. Influencia de la temperatura

Los resultados obtenidos de las experiencias realizadas indican que el coeficiente de distribución del cesio en la resina cambiadora disminuye ligeramente al aumentar la temperatura a partir de los 10°C, como puede apreciarse en la figura 47.

5.4.3. Influencia de la acidez

El coeficiente de distribución del cesio en la resina aumenta bruscamente al disminuir la acidez hasta llegar a un pH=3 a partir del cual no sigue aumentando sino que la curva se hace asintótica. Esta variación con la acidez y el pH puede apreciarse en las figuras 48 y 49.

En cualquier caso parece ser que siempre es mayor el coeficiente de distribución con la resina Abedem que con Decalso.

5.4.4. Elución. Influencia de la concentración del eluyente

Una vez cargada la resina se eluye con sales amónicas, habiéndose usado nitrato y acetato. En la figura 50 puede observarse que el tanto por ciento de cesio eluido de la resina aumenta con la concentración de ión amonio en el eluyente hasta 3M y a partir de esta concentración la curva se hace asintótica y la cantidad de cesio eluido no varía al seguir aumentando la concentración de ión amonio.

5.4.5. Elución. Influencia de la temperatura

El porcentaje de cesio eluido de la resina aumenta notablemente con la temperatura como puede observarse en la figura 51.

También se ha de destacar que el nitrato amónico es un elu-

yente del cesio ligeramente mejor que el acetato y, asimismo, que se eluye en mayor proporción el cesio de la resina Decalso que de la Abedem.

5.4.6. Influencia de diversos iones en el coeficiente de distribución.

Al tratar de separar el cesio por intercambio iónico de una disolución sintética de RAA se obtuvieron buenos resultados con la resina cambiadora Abedem pero no así con Decalso. Después de estudiar el problema (tabla 4.21 y figuras 52 y 53) se llegó a la conclusión de que los iones sodio y tartrato eran los que más interferían en la separación del cesio con Decalso en una disolución sintética de RAA.

5.4.7. Separación del cesio en columna de Abedem

A través de una columna de Abedem de 5 c.c. de volumen de lecho se hace pasar una disolución sintética de RAA trazada con disolución real de éstos. En la figura 55 puede observarse el espectro gamma de esta disolución con que se alimenta la columna. En la figura 56 se muestra el espectro gamma de la disolución que sale de la columna; en este espectro pueden observarse los fotopicos de todos los radioisótopos que entraban en la alimentación a excepción de los de los dos radioisótopos del cesio que quedan en las columnas; asimismo, se aprecian muy claramente en este segundo espectro los fotopicos pertenecientes al antimonio-125 que no se apreciaban en el primer espectro. Finalmente, en la figura 58, correspondiente al eluido de la columna de Abedem con acetato amónico, puede apreciarse claramente los fotopicos de los radioisótopos del cesio y están ausentes los de los demás productos de fisión. Todo lo cual demuestra que puede ser separado eficazmente y de modo continuo el cesio de los demás P.F. con la resina cambiadora Abedem T1A.

5.5. SEPARACION DEL ESTRONCIO

La disolución que sale de la columna de intercambio iónico sin cesio está preparada ya para verificar con ella el primer

ciclo de extracción y separar el cerio-144 y el estroncio-90 de los restantes productos de fisión con ácido Di-2-etil-hexilfosfórico.

5.5.1. Influencia del pH

Los ensayos realizados para obtener la variación del coeficiente de extracción del cerio y estroncio frente al pH nos dan como resultado las curvas representadas en la figura 59, donde puede apreciarse que a pH aproximado de 4,5 ambos elementos se extraen conjuntamente en gran proporción, y que a pH=2 el coeficiente de extracción del cerio es unas 100 veces superior al del estroncio, siendo el de este último muy pequeño.

Basándose en estas diferencias de los valores de los coeficientes de extracción a pH comprendido entre 4 y 5 para separar conjuntamente el cerio y el estroncio de los demás productos de fisión existentes en la disolución. Un segundo ciclo de extracción, esta vez a pH=2, permite separar estos dos radioisótopos. Un tercer ciclo de extracción a pH=5 realizado sobre la fracción que contiene el estroncio purifica notablemente a éste de los demás isótopos que pudieran contaminarle.

5.5.2. Separación del cerio y estroncio de los demás P.F.

Se realiza un primer ciclo de extracción y reextracción a pH=5 con el que se separan el cerio y el estroncio de los demás productos de fisión. En la tabla 4.31 se puede observar los resultados analíticos de las disoluciones que entran y salen de este primer ciclo. Se aprecia que en el refinado de la extracción salen la mayor parte del cesio-137 y del rutenio-106 y una mínima parte del estroncio-90 ya que éste queda en la fase orgánica. En la fase acuosa salida de la reextracción se observa que la proporción de estroncio-90 es mucho mayor.

Para observar el comportamiento del cerio en la separación, se realizaron los espectros gamma de la alimentación en la extracción (fig. 62); del refinado de la extracción (fig. 63), donde puede observarse que no se aprecian los fotopicos del cerio-144 ya que este elemento queda en la extracción con la

fase orgánica; de la fase orgánica, una vez que se han reextraído de ella el cerio y el estroncio (fig.64) observándose la ausencia de los fotopicos del primero de estos elementos y si los picos correspondientes a pequeñas cantidades de cesio y rutenio; y de la fase acuosa salida de la reextracción (fig. 65) que lleva consigo la mayor parte del cerio y el estroncio acompañados de menores, aunque apreciables, cantidades de los demás productos de fisión.

Así, pues, en este primer ciclo de extracción se separan el cerio-144 y el estroncio-90 de la mayor parte de los productos de fisión aunque todavía quedan contaminados de pequeñas cantidades de ellos.

También puede observarse en la tabla 4.31 que los dos radioisótopos separados se han concentrado aproximadamente al doble debido a las relaciones de fases usadas en la extracción y reextracción.

5.5.3. Separación del cerio del estroncio

La disolución nítrica que lleva los dos radioisótopos separados se alcaliniza hasta $pH=2$ y se verifica un nuevo ciclo de extracción. El estroncio no es apreciablemente extraído a este pH , obsérvese en la tabla 4.24 los bajos coeficientes de distribución obtenidos para este elemento; sin embargo, sí se extrae en la fase orgánica el cerio-144, obsérvese los coeficientes de distribución obtenidos para este elemento en la tabla 4.29. De este modo, en el segundo ciclo de extracción quedan separados los dos radioisótopos llevando la fase orgánica el cerio-144 y la fase acuosa el estroncio-90 (tabla 4.32). En este segundo ciclo la corriente de cerio se concentra además unas 8 veces. En la figura 66 puede observarse un espectro gamma de la fase orgánica que sale en esta extracción apreciándose solamente los dos fotopicos del cerio-144, así como en la figura 68 donde se observa el espectro gamma de la disolución nítrica que lleva finalmente el cerio-144.

En la figura 67 se observa el espectro gamma de la disolución acuosa refinado de esta extracción que lleva consigo el

estroncio-90. Pueden apreciarse los fotopicos del cesio y rutenio, que no se apreciarían si el estroncio fuera emisor gamma debido a la gran diferencia de concentración entre éste y los demás radioisótopos que se encuentran aquí en muy pequeña proporción. Sin embargo, puede observarse que no se aprecia ningún fotopico del cerio-144 a pesar del largo tiempo de conteo y de obtenerse picos normalmente mucho menos apreciables que los del cerio, lo cual quiere decir que este elemento ha sido totalmente separado de la disolución que contiene el estroncio-90.

5.5.4. Purificación del estroncio-90

Un tercer ciclo de extracción-reextracción, alimentado con la disolución acuosa, refinado del segundo ciclo de extracción, portadora del estroncio-90, permite aumentar el factor de descontaminación de este radioisótopo frente a los demás productos de fisión.

En este último ciclo el estroncio-90 se concentra 10 veces, saliendo una disolución que contiene aproximadamente 5 curios por litro de este radioisótopo quedando los demás radioisótopos en cantidades inferiores a 0,02 curios/litro.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1 . El aluminio puede ser separado de los residuos de alta radiactividad (RAA), procedentes del reproceso de los elementos combustibles MTR, y descontaminado de los productos de fisión, cristalizándole como nitrato de aluminio nonahidratado (NAN).
- 2 . El proceso de fusión-cristalización, basado en la gran variación de solubilidad del NAN con la temperatura, se puede realizar en forma continua y obtener factores de descontaminación del NAN superiores a 10^3 .
- 3 . El NAN al cristalizar no absorbe apreciablemente, ni selectivamente, ninguno de los productos de fisión contenidos en los R.A.A.
- 4 . Se ha comprobado que para los trabajos en instalación piloto la concentración 13,5M de ácido nítrico es la óptima.
- 5 . Se establece para la fusión del NAN la temperatura de 80°C y para la cristalización, temperaturas comprendidas entre 5°C y - 5°C en función de la concentración de nitrato de estroncio.
- 6 . El límite de concentración de estos residuos viene determinado por la solubilidad del nitrato de estroncio, la cual es función de la temperatura y de la concentración del ácido nítrico.
- 7 . La relación de fases óptima en la cristalización del nitrato de aluminio es:

$$\frac{\text{grs. de NAN}}{\text{ml. de NO}_3\text{H } 13,5\text{M}} = \frac{2}{3}$$

- 8 . El ácido nítrico comercial (40% B₆), utilizado en el proceso de fusión-cristalización, se puede recuperar y reciclar con la consiguiente economía en el proceso.
- 9 . El ácido nítrico que acompaña a los productos de fisión (una pequeña proporción del total utilizado), después de separado el aluminio, puede ser destruido con azúcar (producto comercial), utilizando vanadio como catalizador.
- 10 . Los productos de oxidación del azúcar (ácidos tartárico y oxálico) precipitan cuantitativamente el mercurio en forma de tartrato y oxalato mercurioso; éste precipitado es cristalino, fácil de filtrar y no absorbe ningún producto de fisión.
- 11 . En la fijación del cesio-137 en resinas inorgánicas de intercambio iónico, el "Abedem TiA" fija mejor el cesio que el "Decalso" y presenta mejores características para su utilización con este tipo de residuos de alta actividad ya que con él interfieren en mucho menor grado el ión sodio y el ácido tartárico.
- 12 . El nitrato amónico es mejor eluyente del cesio que el acetato amónico y su capacidad de elución aumenta con la temperatura.
- 13 . El cesio-137 puede separarse de forma continua con una columna de "Abedem TiA" y eluirse con disolución de nitrato amónico 4M.
- 14 . Tanto el cerio como el estroncio se pueden separar de los productos de fisión, una vez separado el aluminio, por extracción líquido-líquido con ácido di-2-etil-hexil-fosfórico a pH=5, y reextraídos con ácido nítrico 2N.

- 15 . A $\text{pH} = 2$ se puede separar el cerio del estroncio por extracción líquido-líquido con D2EHPA puesto que a este pH el estroncio tiene un coeficiente de reparto muy pequeño y queda en fase acuosa.
- 16 . El estroncio puede purificarse finalmente por extracción líquido-líquido con D2EHPA a $\text{pH} = 5$.
- 17 . Los factores de concentración obtenidos para los radioisótopos separados son aproximadamente de 30 para el cesio y de 500 para el estroncio.
- 18 . Como resumen y conclusión final, en la figura adjunta (fig. 71), se da un diagrama de flujo tipo bloques del proceso propuesto y realizado a escala de laboratorio y semipiloto.

CAPITULO VII

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) .- F.R. Bruce, J.M. Fletcher, H.H. Hyman y J.J. Katz; editors. *Progress in Nuclear Energy. Series III. Process Chemistry. 1*, 259-88. Pergamon Press Ltd. London (1956)
- (2) .- F.R. Bruce et al., editors. *Progress in Nuclear Energy Series III. Process Chemistry. 1*, p 194-200. Pergamon Press Ltd. London (1956)
- (3) .- Stoller S.M. y R.B. Richards, Editors. *Reactor Handbook, 2nd Ed. 2*, p. 147-79. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (4) .- F.R. Bruce et al., Editors. *Progress in Nuclear Energy Series III. Process Chemistry. 1*. p.212-21. Pergamon Press Ltd. London (1956)
- (5) .- F.R. Bruce et al., Editors. *Progress in Nuclear Energy. Series III. Process Chemistry. 2*, p.86-98. Pergamon Press Ltd. London (1958)
- (6) .- F.R. Bruce et al., Editors. *Progress in Nuclear Energy, Series III. Process Chemistry. 2*, p.518. Pergamon Press Ltd. London (1958)
- (7) .- F.L. Culler, J.C. Bresee, et al. Chem. Techn. Div. Annual progress report for period ending May 31, 1.964. ORNL-3627; p. 129-33.
- (9) .- D.E. Ferguson, R.G. Wymer, et al., Chem. Tech. Div. Annual progress report for period ending May 31, 1965. ORNL-3830; p.222-5.
- (10).- Stoller S.M. y R.B. Richards, Editors. *Reactor Handbook 2nd Ed. 2*, 193-203. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (11).- Stoller S.M. y R.B. Richards, Editors. *Reactor Handbook, 2nd Ed. 2*, p.72. Interscience Publishers Inc. New York (1961).
- (12).- E. Glueckauf, editor. *Atomic Energy Waste*. p.176. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (13).- G. Lefillatre. "Les procedes d'enrobage par le bitume des concentrats solides ou liquides de traitement radiactif". 2º Coloquio Hispano-Francés sobre Tratamiento de Combustibles Irrradiados. Madrid Oct. (1969)
- (14).- N. Fernández. "Enrobage bitumineux des boues de traitement des effluents radiactifs". *Energie Nucléaire*. 11, nº 6. Août-Septembre (1969)

- (15).- Bonniaud R. y Laude F. "L'atelier de vitrification Piver". 2º Coloquio Hispano-Francés sobre tratamiento de Combustibles Irradiados. Madrid Oct. (1969)
- (16).- Peterson y Wymer. Chemistry in Nuclear Technology. 297 Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts. (1963)
- (17).- Peterson y Wymer. Chemistry in Nuclear Technology. p.60. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts. (1963)
- (18).- Peterson y Wymer. Chemistry in Nuclear Technology. p.94. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts. (1963)
- (19).- Benedict y Pigford. Nuclear Chemical Engineering. 44. Mc. Graw-Hill Book Company, Inc. New York (1957)
- (20).- J.O. Blomeke y Mary F. Todd. "Uranium-235 fission-product production as a function of thermal neutron flux, irradiation time, and decay time". ORNL-2127. 1, p.26-42. Nov. (1958)
- (21).- E.D. Nogueira y J. Alburquerque. "Cálculos de irradiación de los combustibles MTR del reactor JEN-1 (Primera carga). Informe 003/010/65 de la División de Materiales de la JEN. 23 Sep. (1965)
- (22).- J.O. Blomeke y Mary F. Todd. "Uranium-235 fission-product production as a function of thermal neutron flux, irradiation time, and decay time". ORNL-2127. 1, p.23. Nov. (1958)
- (23).- E. Glueckauf, editor. Atomic Energy Waste. 351-408. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (24).- Stoller S.M. y R.B. Richards, editors. Reactor Handbook 2nd Ed. 2, p.120. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (25).- J.O. Blomeke y Mary F. Todd. "Uranium-235 fission-product production as a function of thermal neutron flux, irradiation time, and decay time". ORNL-2127. 1, p.15. Nov. (1958)
- (26).- R. Roberts, F.L. Dalton et al., "Some recent advances in the chemical utilization of fission products". 2nd United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. A/CONF. 15/P/65. United Kingdom. June 3, (1958)
- (27).- Jerome Kohl, René D. Zentner y Herbert R. Lukens. Radioisotope Applications Engineering. p.324-492. D. Van Nostrand Company, Inc. New York (1961)

- (28).- Peterson y Wymer. Chemistry in Nuclear Technology. p.298-9. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts (1963)
- (29).- B.F. Warner. "The production of kilocurie sources of Caesium-137". Progress in Nuclear Energy. Series III. Process Chemistry. 2, p.487-90. Pergamon Press ltd. London (1958)
- (30).- L. Ramos y B. López. "El estroncio-90 subproducto del tratamiento de los combustibles irradiados". Energía Nuclear. Año IX, nº 35. Mayo-Junio (1965)
- (31).- Stoller S.M. y R.B. Richards, editors. Reactor Handbook 2nd Ed. 2, p.129. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (32).- C.M. Slansky. "Physical properties of the uranyl nitrate, aluminium nitrate, nitric acid and water system". Progress in Nuclear Energy. Series III. Process Chemistry, 2. p.535-43. Pergamon Press ltd. London (1958)
- (33).- Robert D. Thibodeau y M. Adhnan. "Phase equilibrium studies for the quaternary system uranyl nitrate-aluminium nitrate-nitric acid-water". Canadian Journal of Chemistry. 41, p.531-6. Feb. (1963)
- (34).- M.E. Weech, D.W. Rhodes, B.E. Paige. "Decontamination of Aluminium nitrate by multistage melt-freeze techniques". IDO-14599. Report Dic. (1962)
- (35).- S.J. Horn. "Decontamination of aluminium nitrate by the freeze-melt-technique". IDO-14638. Report April-June (1964).
- (36).- J.R. Brower, K.L. Rhode y M.E. Weech. "Decontamination of aluminium nitrate by the freeze-melt technique". IDO-14625. Report July-Sept. (1963)
- (37).- S.J. Horn. "Decontamination of aluminium nitrate by the freeze-melt technique". IDO-14646. Report April-June (1964)
- (38).- J.A. Ayres, G.E. Mc.Cullong, W.F. Mc. Keehan y R.H. Simon "Recovery of aluminium nitrate from Redox aqueous waste streams". KAPL-213. Report July (1949)
- (39).- D.W. Rhodes. "Decontamination of aluminium nitrate by the melt-freeze technique". IDO-14616. Report Jan.-March (1963)
- (40).- Leslie Burris, W.A. Rodger et al., "Waste treatment". Chemical Engineering Division Summary Report for July, August and September, 1949. ANL-4372 (DEL.) p.55-7.

- (41).- J.R.Flanary. "A solvent extraction process for the separation of uranium and plutonium from fission products by tributyl phosphate". Progress in Nuclear Energy. Series III. Process Chemistry. 1, p.195. Pergamon Press Ltd. London (1956)
- (42).- P.Pascal. Nouveau Traité de Chimie Minerale. VI. p.634 Masson et Co., editeurs (edition). Paris (1958)
- (43).- E.M. Vander Wall. "Thermal decomposition of hydrated Iron, Chromium and Nickel nitrates and their mixtures". IDO-14597. Report Nov. (1962)
- (44).- Lowell H. Milligan. "The solubility of aluminium nitrate crystals in solutions of nitric acid of various strengths at various temperatures". J.An.Chem.Soc. 44, p.567. (1922)
- (45).- J.A.Ayres. "Meeting of the AEC waste processing committee held at knolls atomic power laboratory". KAPL-364. Report June (1950)
- (46).- W.L.Godfrey y R.D.Denham. "Recovery of aluminium nitrate nonahydrate from Redox acid waste". HW-82.771. Report July (1964)
- (47).- W.L.Godfrey. "Counter-current crystallization". RL-SA-9. Report Dic. (1964)
- (48).- D.W.Rhodes y J.P.Brower. "Decontamination of aluminium nitrate by the freeze-melt technique". IDO-14635. Report Oct.-Dec. (1963)
- (49).- E.Glueckauf, editor. Atomic Energy Waste, 328. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (50).- E.Glueckauf, editor. Atomic Energy Waste. p.331. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (51).- T.V.Healy, P.E.Carter y P.E.Brown. "The extraction of strontium from fission product solutions". Progress in Nuclear Energy. Series III. Process Chemistry. 1, p.363-8. Pergamon Press Ltd. London (1956)
- (52).- H.H.Van Tuyl. "Improvements of strontium sulfate precipitation process". HW-74036. Report June (1962)
- (53).- L.A.Bray y H.H.Van Tuyl. "Precipitation process for the recovery of strontium from Purex waste". HW-69534. Report (1961)
- (54).- William E. Prout y E. Kenneth Dukes. "Recovery of fission products from purex waste". DP-877. Report Feb. (1964)

- (55).- H.L.Krieger, B. Kahn y C.P.Straub. "The removal of fission products from an acid aluminium nitrate solution by coprecipitation methods". ORNL-1966. Report Oct. (1955)
- (56).- Duane N. Sunderman. "The development and evaluation of radiochemical separation procedures for Ba, Ca, Sr, Ag and Indium". AECU-3159. Report Feb. (1956)
- (57).- Duane N. Sunderman y W.Wayne Meinke. "Radiochemical separation. I. Barium, Strontium and Calcium". AECU-3360 Report (1955)
- (58).- E.Glueckauf, editor. Atomic Energy Waste. p.336-7. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (59).- R.L.Moore y R.E.Burns. "Fission products recovery from radioactive effluents". A/CONF.15/P/1768. 2nd United Nations Intertational Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. USA. July (1958)
- (60).- W.H.Burgus y B.J.Newby. "Recovery of Cesium from mercuric nitrate treated Nickel ferrocyanide by precipitation with tetraphenylboron". IDO-14391, p.41-4. Report April-June (1956)
- (61).- B.López y S.J. Rimshaw. "Contribución al estudio de la cristalización del cesio con alumbres". Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química. Series B-Química. Tomo LIX (B), p.681. nº 11. Nov. (1963)
- (62).- B.López. "El cesio-137, subproducto del reproceso de combustibles irradiados y fuente de energía". Energía Nuclear. Año VIII, Nº 32. Oct.Nov. (1964)
- (63).- E.Glueckauf, editor. Atomic Energy Waste, p.330. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (64).- Von A. Siererts y W. Petsold. "Das System Strontiumnitrat-Salzpetersäure-Wasser". Zeiteschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Band 214; 27-32 (1933)
- (65).- E.Glueckauf, editor. Atomic Energy Waste, p.340. Interscience Publishers Inc. New York (1961)
- (66).- D.W. Rhodes y R.G. Butzman. "Solubility of Strontium in the freeze-melt process". IDO-14625. Report July-September (1963)
- (67).- T.V.Healy. "Fission product waste from reactors-processing of highly active solutions". Brit.Chem.Eng. 4. nº 10; p.540. Oct. (1959)
- (68).- H.J. de Nordwall y G.J. Gittens. "The extraction and purification of Strontium from fission product solutions". AERE-R-4493. Report Jan. (1964)

- (69).- E. Rubin y E.L. Gaden, Jr. "Foam Separation". New chemical engineering separation techniques. p.319-83. H.M. Schoen, editor. Interscience Publishers. New York London (1962)
- (70).- E. Schonfeld, E. Sandford, G. Mazzella, D. Ghesh y S. Mook. "The removal of strontium and cesium from nuclear waste solutions by foam separation". AEC-NYO-9577. Report July (1960)
- (71).- W. Davis, A.H. Kibbey y E. Schonfeld. "Laboratory demonstration of the two-step process for decontamination low-radiactivity-level process waste water by scavenging-precipitation and foam separation". ORNL-3811. Report Oct. (1965)
- (72).- Chemical Engineering. Sep. 26 - (1960)
- (73).- Chemical Engineering. April 3. (1961)
- (74).- R.W. Schnepf y E.L. Gaden, Jr., "Foam fractionation: metals". Chem.Eng.Prog. 55. N^o 5, p.42. Mayo (1959)
- (75).- R.L. Moison. "Ion Exchange". Separation processes in practice. p.53-83. Chapman, editor. Chapman and Hall Ltd. London (1961)
- (76).- C.B. Amphellett, L.A. Mc. Donald y R.J. Rodman. "Synthetic inorganic ion-exchange materials". J. Inorg. Nucl. Chem. 6, p.220-35. (1958)
- (77).- G. Cetini y F. Ricca. "The use of basic silica-gel for the elimination of radioelements in aqueous solutions" A/CONF. 15/P/1515. 2nd United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Italy (1958)
- (78).- A. Abriss, J.J. Reilly y E.J. Tuthill. "Separation of cesium and strontium from calcined metal oxides as a process in disposal of high level wastes". ENL-453. Report April (1957).
- (79).- J. Van R. Smit y J.J. Jacobs. "Separation of cesium from fission product wastes by ion exchange on ammonium molybdophosphate". Ind.Eng.Chem. 5, N^o 2, p.117-22. Abril (1966)
- (80).- D. Huys y L.H. Baetslé. "A new series of synthetic acid stable mineral ion exchangers. I. Ferrocyanide-molybdate (FeMo)". J. Inorg. Nucl. Chem. 26, p.1329-31. (1964)
- (81).- L.H. Baetslé, D. Huys y D. Van Deyck. "Ferrocyanide molybdate, a new inorganic ion exchanger. II. Ion exchange and radiochemical properties". J. Inorg. Nucl. Chem. 28, p.2385-94. (1966)
- (82).- L.H. Baetslé, D. Van Deyck y D. Huys. "Ferrocyanide-molybdate, a new inorganic ion exchanger". J. Inorg. Nucl. Chem. 27, p.683-95. (1965)

- (83).- D. Huys y L.H. Baetslé. "A new series of synthetic mineral ion exchangers. II. Ferrocyanide tungstate". J. Inorg. Nucl. Chem. 27, p.2459-61 (1965)
- (84).- L.H. Baetslé y D. Huys. "Recuperation du Cs¹³⁷ et Sr⁹⁰ des produits de fission". Congris de Chimie Industrielle Bruxelles (1966)
- (85).- A. Raggenbass y J. Lefevre. "Recuperation de certains produits de fission". 1^{er}. Coloquio Hispano-francés sobre combustibles irradiados. (1968)
- (86).- L. Baetslé, D. Van Deyck, D. Huys y A. Guery. "The use of inorganic ion exchangers in acid medium for the recovery of cesium and strontium from reprocessing solutions". IIG-267. Report Aug. (1964)
- (87).- Evonne M. Jones. "A preliminary study of cesium sorption from acid waste solutions utilizing phosphate exchangers". BNWL-270. Report Nov. (1966)
- (88).- G. Balon, C.A. Beaudot y J. Piret. "A new inorganic ion exchanger for the separation of cesium from high level radioactive wastes". Euroneuclear. Enero (1966)
- (89).- Anónimo. "AREDEM Echangeurs d'ions". Boletín informativo de SERAT - 1932-31. Chaussée d'Alseberg, 1091. Bruxelles 18
- (90).- J. Piret, J. Henry, G. Balon y C. Beaudet. "Echangeurs minéraux: phosphates d'étain et de titane". Bulletin de la Société Chimique de France. nº 12, 3590 (1963)
- (91).- R.E. Tomlinson, R.F. Judson y L.L. Zahn. "Large-scale fission product recovery". A/CONF. 28/P/252. Third United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy USA. May (1964)
- (92).- W.V. De Mier, G.L. Richardson, A.M. Platt y W.H. Swift. "Development of radioactive waste fractionization and packaging technology". HW-SA-2786. Report Jan. (1963)
- (93).- R.E. Mc. Henry, W.C. Cox, D.J. Crouse, et al. "Fission products". Progress Report Dec.-Jan. (1962). ORNL-TM-532
- (94).- L.H. Baetslé y D. Huys. "Structure and ion exchange characteristics of polyantimonic acid". J. Inorg. Nucl. Chem. 30, nº 2, p.639-49. Feb. (1968)
- (95).- L.H. Baetslé, D. Van Deyck, D. Huys y A. Guery. "Studies on the separation of Cs-137 and Sr-90 from fission production in an acid medium on mineral ion exchangers". EUR-2497 e. Report (1965)

- (96).- F.J. Miller. "Solvent extraction of fission products. II. Cesium". Isotopes and Radiation technology. 5, n°2. Winter (1967-68)
- (97).- F.L. Culler, D.E. Ferguson, R.E. Blanco, K.B. Brown, et al., "Fission product recovery". Chem. Tech. Div. Annual progress report for period ending August (1960) ORNL-2993, p.144-6
- (98).- K.B. Brown, D.E. Horner, D.J. Crouse y W.B. Howerton. "Fission product recovery". Chem. Tech. Div., Chem. Dev. Sec. C. Progress report for Jan.-March (1962) . ORNL-TM-131, p.7-33.
- (99).- Clarke Williams y F.T. Miles. Progress report nuclear engineering department. May-August (1959). BNL-583 (3-53), p.23.
- (100).- F.L. Culler, J.C. Bresser, D.E. Ferguson, R.G. Wymer, et al., Chem. Techn. Div. Annual progress report for period ending May 1963. ORNL-3452, p.189-92.
- (101).- F.L. Culler, D.E. Ferguson, R.E. Blanco, K.B. Brown, et al., Chem. Tech. Div. Annual progress report for period ending June (1962). ORNL-3314, p.116-23.
- (102).- K.B. Brown, D.E. Horner, D.J. Crouse, J.V. Flynn y W.B. Howerton. "Fission product recovery". Chem. Tech. Div. Sec. C. Progress report for April-June (1962). ORNL-TM-265, p.7-25.
- (103).- D.E. Horner, K.B. Brown, D.J. Crouse y B. Weaver. "Recovery of fission products from waste solutions by solvent extraction". ORNL-3518, p.19-26. Dec. (1968)
- (104).- K.B. Brown, D.E. Horner, D.J. Crouse, B. Weaver y W.V. Howerton. "Fission product recovery. I. Solvent extraction of cesium". Chem. Tech. Div. Progress report July-Dec. (1962). ORNL-TM-499, p.5-24.
- (105).- D.E. Ferguson, R.G. Wymer, R.E. Blanco, K.B. Brown et al. Chem. Tech. Div. Annual progress report for period ending May 3. (1965). ORNL-3830, p.215-7
- (106).- L.A. Bray. "Synergism in the solvent extraction of alkali metals". Nucl. Sci. Eng. 20. p.362-4. Nov. (1964)
- (107).- L.A. Bray. "Solvent extraction process for recovery of strontium, rare earths and cesium from radioactive waste solutions". HW-SA-2982. Report June (1963).
- (108).- Lane Allan Bray. "Solvent extraction for recovery of strontium, cerium, rare earths, and cesium from radioactive waste solutions". HW-75537. Report of invention Nov. (1962)

- (109).- J.M.Rodríguez. "Recuperación del cesio-137 por extracción líquido-líquido". Trabajo presentado en la Facultad de Ciencias de Madrid para optar al grado de licenciado. (1966)
- (110).- Clarke Williams y F.T. Miles. "Progress report nuclear engineering department". January-April (1960) - BNL-618 (S-55), p.20
- (111).- D.E. Ferguson, R.G. Wymer, R.E. Blanco, K.G. Brown et al., Chem. Tech. Div. Annual progress report for period ending May 1966. ORNL-3945, p.180 y 197
- (112).- D.E.Ferguson, K.B. Brown, R.G. Wymer, R.E. Blanco, et al. Chem.Tech.Div. Annual progress report for period ending May (1967). ORNL -4145, p.240
- (113).- R.D. Mc. Henry, W.C.Cox, D.J.Crouse, D.E. Horner, W. B. Fowerton, et al., "Fission products". Progress report Dec. (1962). Jan.(1963). ORNL-TM-532, p.14-20
- (114).- Robert J. Klett. "Development of separation procedures for radioactive materials. Sodium, barium, calcium and strontium distributions coefficients in a di-2-ethyl-hexyl-phosphoric acid solvent extraction system". Annual Report, nº 3. April 1. (1961) to March 31 (1962). SRO-70
- (115).- G. Galaud, J. Lefevre y C. Serrini. "Recuperation du Sr-90 par extraction liquide-liquide a partir des solutions concentrées de produits de fission". EUR-3475 f. (1967)
- (116).- F.L.Culler, J.C. Bresee, D.E. Ferguson, R.G. Wymer, et al., Chem. Tech.Div. Annual progress report for period ending May 1964. ORNL-3627, p.212-4.
- (117).- R.P. Wischew y D.E.Horner. "Recovery of strontium and rare earths from Purex wastes by solvent extraction". Chem.Tech. Div. Chem. Dev. Sec.C. ORNL-3204. Jan. (1962)
- (118).- T.V. Healy. "Rapid solvent extraction methods for fission product separation and analysis". Radiochimica Acta, 2, p.52-7. Dec. (1963)
- (119).- W.W. Schulz, J.E.M. Mendel y G.L. Richardson. "Solvent extraction recovery and purification of strontium-90". HW-SA-2396. Report Dec. (1961)
- (120).- G.L. Richardson. "Solvent extraction of strontium, cerium, and rare earths with D2EHPA". HW-79762. Report Feb. (1964)

- (121).- G.L. Richardson, A.M. Platt, W.W. Schulz, J.E.M. Mendel, et al., "Hot semiworks strontium-90 recovery program" HW-72666. Report July (1963)
- (122).- K.R. Brown, R.F. Wischow, D.E. Horner, M.J. Debnam y W. B. Howerton. "Fission product recovery". Chem. Tech. Div. Chem. Dev. Sec. C. Progress report for August-September (1960). CP-60-9-119, p.5-16
- (123).- Robert J. Klett. "Development of separation procedures for radioactive materials". Quarterly Technical Status report nº10, April-June (1962). TTD-17265
- (124).- J.W. Mc. Dowell y C.F. Coleman. "Reagent dependence in sodium and strontium extraction by di-(2-ethyl-hexyl) fosforic acid". J. Inorg. Nucl. Chem. 25, p.234. (1963)
- (125).- D.P. Peppard y G.W. Mason. "Some Mechanisms of extraction of M(II), (III), (IV) y (VI) metals by acidic organophosphorus extractants". Nucl. Sci. Eng. 16, p.382-8 (1963).
- (126).- J.W. Mc. Dowell y C.F. Coleman. "Sodium and strontium extraction by di-(2-ethyl-hexyl) phosphate acid; Mechanisms and equilibria". J. Inorg. Nucl. Chem. 27, p.1117-39. May (1965)
- (127).- R.B. Burns. "Recent solvent extraction studies at Hanford Laboratories". HW-6A-2767, p.11-18. Report (1963)
- (128).- Stoller S.M. y R.B. Richards, editors. Reactor Handbook, 2nd Ed. II, 490. Interscience Publishers Inc. New York. (1961)
- (129).- C.B. Amphlett. "Treatment and disposal of radioactive wastes". International Series of Monographs on Nuclear Energy. 2, p.49. Pergamon Press. London (1961).
- (130).- E. Glueckauf, editor. Atomic Energy Waste, p.325. Interscience Publishers Inc. New York. (1961)
- (131).- J. Ortega Abellán y L. Ramos Salvador. "Aplicación de la sacarosa en la concentración de residuos líquidos radiactivos y en la recuperación de productos de fisión". An. Real Sociedad Española de Física y Química, 62(B), 345. Marzo (1967)
- (132).- J.A. Suárez. "Determinación de ácido libre en disoluciones con cationes hidrolizables". XIV, bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química. Sevilla Oct. (1969).
- (133).- Gaston Charlot. "Les methodes de Chimie Analytique. Analyse Quantitative Minerale". 304, 4^a Edición. Masson et Cie. Editeurs. Paris.

- (134).- J.M. Guillén. Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química. 64B. 931 (1968).
- (135).- Master Analytical Manual. TID-7015 (Section 2).
- (136).- E. Mizzan. Chalk River Atomic Energy of Canada limited (PDB-128). (1954)
- (137).- J.M. Guillén. JEN-DM-003/006/65
- (138).- Analytical Chemistry. Enero- (1959)
- (139).- Master Analytical Manual. TID-7015 (Section 9).