

13  
201



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

1995  
201

**DESCONTAMINACION Y REGENERACION  
DE RESINAS DE INTERCAMBIO  
IONICO GRADO NUCLEAR**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A :**  
**RUBEN GALLARDO SANVICENTE**

**U N A M**  
**F E S**  
**Z A R A G O Z A**



**LA UNAM Y LAS  
FACULTADES**

**MEXICO, D. F.**

**1995**

**FALLA DE ORIGEN**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES "SARAGOZA"

JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA

SR. RUBEN GALLARDO SANVICENTE  
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el -  
Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha  
propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE:	ING. MIGUEL JOSE FLORES GALAZ
VOCAL:	ING. ROSA MARIA FLORES ESPINOSA
SECRETARIO:	QUIM. FRANCISCO SILVA FLORES
SUPLENTE:	ING. ARTURO E. MENDES GUTIERRES
SUPLENTE:	ING. ESTEBAN MINOR PEREZ

A T E N T A M E N T E  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
México, D.F., 12 de mayo de 1994

  
M. en C. ALEJANDRO RUIZ CANCINO  
JEFE DE LA CARRERA DE  
INGENIERIA QUIMICA

Irm

A mis padres:

Luis y Angela

En pago del esfuerzo de que saliera adelant  
y del apoyo que me brindaron o a lo largo  
toda la carrera.

A mi Esposa e Hijo:

Carmen y Luis Ruben

Por su ayuda y paciencia.

A mi hermano :

Felipe

Por su ayuda incondicional.

A mis demás hermanos:

Luis, Adrian, Hugo, Braulio, Horacio y Benjamin.

## AGRADECIMIENTOS

A la Ing. Químico Rosa Ma. Flores Espinosa por la dirección y buena disposición para la realización de ésta tesis.

A los profesores de la FES ZARAGOZA por la instrucción recibida.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por el uso de las instalaciones y el material necesario en la investigación y realización de este trabajo.

A los compañeros y amigos del Reactor y de la Gerencia de Sistemas Nucleares del ININ, por el apoyo que brindaron.

CONTENIDO

RESUMEN. -----	I
INTRODUCCION. -----	II
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. -----	II
OBJETIVOS. -----	III
ANTECEDENTES. -----	III
CAPITULO 1 CARACTERISTICAS GENERALES DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.	
1.1 CARACTERISTICAS FISICAS. -----	1
1.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IONICO. -----	8
1.3 SELECTIVIDAD Y AFINIDAD. -----	7
1.4 ESTABILIDAD. -----	8
1.5 REGENERACION. -----	10
CAPITULO 2 REQUERIMIENTOS DE AGUA DEL REACTOR TRIGA MARK III.	
2.1 DESCRIPCION DEL REACTOR. -----	11
2.2 CALIDAD DEL AGUA. -----	14
2.3 CONTAMINACION DE RESINAS AGOTADAS. -----	15
CAPITULO 3 MANEJO DE RESINAS CONTAMINADAS RADIATIVAMENTE.	
3.1 GENERALIDADES. -----	21
3.2 EFECTOS BIOLÓGICOS DE LA RADIACION. -----	22
3.3 UNIDADES DE DOSIS DE RADIACION. -----	23
3.4 PROTECCION RADIOLÓGICA. -----	24
3.5 MANEJO DE RESINAS RADIATIVAS. -----	29
CAPITULO 4 DESCONTAMINACION DE LAS RESINAS DEL REACTOR.	
4.1 DETECCION DE TRAZAS RADIATIVAS POR ESPECTROMETRIA GAMMA. -----	30
4.2 DETECCION DE IMPUREZAS EN RESINAS POR ANALISIS POR ACTIVACION NEUTRONICA. -----	37
4.3 MUESTREO DE RESINAS. -----	40

4.4 LIMPIEZA DE RESINAS. -----	45
4.5 DESCONTAMINACION DE RESINAS. -----	55
CAPITULO 5 REGENERACION DE RESINAS DEL REACTOR.	
5.1 SEPARACION DE RESINAS DE LECHO MIXTO. -----	70
5.2 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS NIVELES DE REGENERACION DE RESINAS ANIONICAS Y CATIONICAS. -----	74
5.3 REGENERACION DE RESINAS ANIONICAS. -----	87
5.4 REGENERACION DE RESINAS CATIONICAS. -----	88
5.4 CAPACIDAD TOTAL DE INTERCAMBIO DE RESINAS DE LECHO MIXTO. -----	91
CAPITULO 6 CONCLUSIONES. -----	
BIBLIOGRAFIA. -----	104

## RESUMEN

En los dos primeros capítulos se dan aspectos básicos para comprender el funcionamiento de las resinas de intercambio iónico, también se da una breve descripción de reactor nuclear experimental Triga Mark III, y la forma en que son utilizadas las resina para la desmineralización del agua del reactor.

En el capítulo 3 se dan nociones sobre el manejo de diferentes unidades de radiación y los peligros que esta representa, niveles permisibles así como una breve descripción del detector usado en la medición directa de las resinas.

En el capítulo 4 se describe el uso de dos técnicas para detección de isótopos radiactivos contenidos en las resinas, estas son : espectrometría gamma y análisis por activación neutrónica, además se da una técnica de muestreo de resinas. También se dan las diferentes formas de limpieza de resinas para varios contaminantes como: polvo, resinas fracturadas, bacterias, hongos, aceite, etc.. El capítulo termina con técnicas usadas en la descontaminación radiactiva de resinas y presenta el fundamento teórico de la técnica que se empleo y desarrollo en el centro nuclear de México, los resultados de los diferentes contaminantes encontrados en las resinas se presentan al final de este capítulo.

Por último en el capítulo 5 se analiza la necesidad de separar las resinas en aniónicas y en catiónicas y como hacerlo. Se determinan experimentalmente los niveles de regeneración de resinas aniónicas y catiónicas nuevas. Se dá la técnica de regeneración de resinas aniónicas y catiónicas de grado nuclear. Y finalmente se muestra una evaluación experimental del comportamiento de cada uno de los lotes de resinas en lecho mixto. De cada evaluación se obtienen datos como: conductividad mínima del lecho mixto, capacidad de intercambio y cantidad de agua desmineralizada por litro de resina. (ver tabla 5.3).

Por último el capítulo 6 muestra el análisis de resultados y las conclusiones.

## I. INTRODUCCION.

Las resinas de intercambio iónico son materiales sintéticos formados por poliestireno y divinilbenceno. Esta estructura insoluble en agua es un ion cargado eléctricamente que retiene iones de carga opuesta.

Las resinas con carga positiva toman iones negativos, en consecuencia se llaman resinas aniónicas, las resinas con carga negativa retienen iones positivos y se llaman resinas catiónicas.

La estructura de la resina tiene una capacidad limitada para almacenar iones, entonces cuando llega a saturarse se lava con una solución regeneradora.

Las resinas de intercambio iónico son empleadas en la remoción de iones disueltos en el agua, también se usan para separar selectivamente ciertos iones de una solución, el cual al regenerarse la resina se recupera el ion atrapado por la resina.

Hay diferentes tipos de resinas según el uso que se requiera, para el caso de sistemas de limpieza de reactores nucleares, se usan resinas con una alta capacidad de almacenamiento de iones, llamadas resinas aniónicas fuertemente básicas y catiónicas fuertemente ácidas. En sistemas nucleares no es común regenerar las resinas por el contenido radiactivo de las mismas, por lo que al final de su vida útil son depuestas como desechos radiactivos.

Sobre este tema, regenerar las resinas agotadas giran los esfuerzos de este trabajo.

## II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

A través de la vida del Reactor Triga Mark III, del Centro Nuclear de México, han estado almacenadas las resinas agotadas de lecho mixto provenientes del sistema de limpieza del reactor.

Actualmente hay 12 lotes, conteniendo del orden de 200 litros cada una, de resinas grado nuclear contaminadas radiactivamente. El almacenamiento de resinas ha propiciado su deterioro y la formación de colonias bacteriológicas alrededor de ellas. Es posible que alguno de estos lotes de resinas sean susceptibles de regenerarse con el fin de volverlas a usar o bien, en caso de que no sirvan desecharlas de forma tal que no causen daño radiológico al medio ambiente.

### III OBJETIVOS.

El objetivo principal de este trabajo consistió en encontrar una técnica experimental para eliminar los iones radiactivos de las resinas de intercambio iónico, provenientes del sistema de limpieza del reactor nuclear Triga Mark III, controlando el proceso de intercambio de iones con un detector de radiación y determinando el grado y tipo de contaminación radiactiva por la técnica de espectrometría gamma.

Posteriormente, se aplicaron las técnicas establecidas por las normas ASTM<sup>(18)</sup> para la regeneración y evaluación de las resinas catiónicas y aniónicas de grado técnico

El diseño del equipo experimental también está implicado dentro de los objetivos.

### IV. ANTECEDENTES.

No es común regenerar resinas grado nuclear por los problemas que esto implica. Uno de estos problemas es la generación de otro desecho radiactivo. Otro es la fuerza con la que retienen los iones radiactivos las resinas, lo cual impide que con la solución regenerante se desprendan estos iones ( ver secc. 1.3 ), quedando aún contaminadas.

Aún así existen técnicas para su descontaminación radiactiva, una de ellas es por ultrasonido<sup>(19)</sup>, y otra por electrodiálisis<sup>(17)</sup>

(ver secc. 4.5 ).

Actualmente en la central Nucleo Eléctrica de Laguna Verde, las resinas que se utilizan para la limpieza del sistema de enfriamiento del reactor, son descontaminadas periódicamente por ultrasonido.

## CAPITULO 1

### CARACTERISTICAS GENERALES DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

#### 1.1 CARACTERISTICAS GENERALES.

Las resinas de intercambio iónico son macromoléculas insolubles en agua que reaccionan con los iones disueltos en el agua debido a que en su estructura molecular hay una alta concentración de grupos polares, ácidos o básicos; la matriz estructural la forma un copolímero sintético.

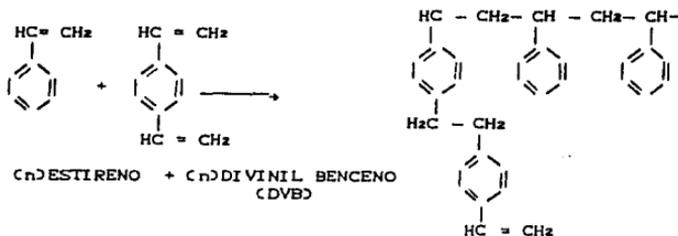
Lo que hace útil este proceso de intercambio iónico, es la reversibilidad de la reacción, lo que nos permite llevar a cabo el proceso de regeneración.

Las resinas de intercambio iónico pueden reaccionar como ácidos o bases, e incluso tener un comportamiento anfótero. Esto se debe a los grupos activos que reaccionan en cada caso. Ahora bien, según sea el caso del ión migratorio libre que atrapa el grupo funcional, un anión o catión, se llaman resinas aniónicas o catiónicas respectivamente. Además estos grupos activos están presentes en un número finito dentro de la estructura de la resina, por lo que se tiene una capacidad de intercambio definida. Cuando la resina ha agotado el intercambio de todos sus grupos activos se habla de su agotamiento y al retornar estos grupos activos a su forma original se habla de su regeneración. El tratamiento se hace con una solución que puede ser un ácido, una base o una sal, según la resina y el uso, lo cual permite utilizar la resina otra vez.

##### 1.1.1. ESTRUCTURA INTERNA<sup>(1)</sup>.

Las resinas de intercambio iónico son pequeñas perlas esféricas con tamaño efectivo que oscila entre 0.40 y 1.00 mm. Las resinas más comúnmente usadas en la purificación de agua se basan en copolímeros hechos de poliestireno y divinil benceno (DVB). El poliestireno forma líneas de intercambio, mientras que el divinil benceno actúa como un agente de enlaces cruzados. Enlaces que dan consistencia física a la perla de la resina. El porcentaje de enlaces cruzados es el que da mayor resistencia y dureza a las resinas. En la figura 1.1 se muestra una representación esquemática de una perla de resina de intercambio catiónica fuerte.

Las resinas con alto grado de enlaces cruzados son deseables porque se hinchan menos que aquellas que tienen un porcentaje bajo de enlaces cruzados. A continuación se muestran los monómeros básicos de que se compone la estructura básica de una resina.



COPOLIMERO BASE DE QUE SE  
COMPONEN LAS RESINAS.

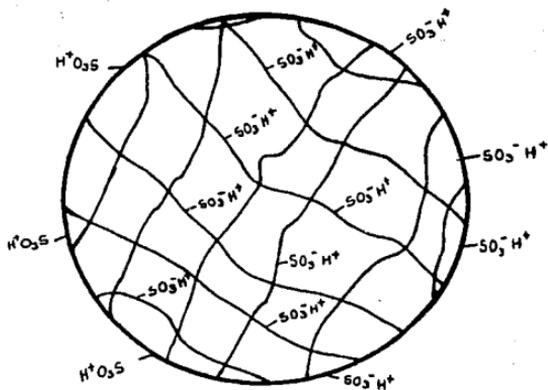


Figura.1.1

Representación esquemática de una Resina de Intercambio Iónico fuertemente ácida.

### 1.1.2 Tipo y uso de resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico según la naturaleza del grupo activo<sup>(2)</sup>. Debido a su uso específico se clasifican en cuatro tipos:

Fuertemente ácida	$RSO_3H$	Uso general en intercambio de cationes de uso frecuente en sistemas nucleares.
Débilmente ácidas	$RCOOH$	Uso limitado para intercambio catiónico principalmente a pH 7.
Fuertemente básica tipo I	$R-CH_2NCCH_3^+OH^-$	Uso general de intercambio de aniones de ácidos débiles y fuertes de uso frecuente en sistemas nucleares.
Fuertemente básica tipo II	$R-CH_2NCCH_3^+CCH_2CH_2CH_2OH^-$	No tan extremadamente básica, térmicamente menos estable.
Débilmente básica	$RNH_2$	Ionizada únicamente en forma de sal. Usada principalmente para ácidos fuertes. Usada también en sistemas de reposición de agua tratada.

Hay dos tipos de resinas, las del tipo "gel " con cerca del 8% de enlaces cruzados y las "macroporosas o macrorreticulares", con mayor porcentaje de enlaces cruzados, lo que incrementa su resistencia física. Estas resinas no reemplazan a las resinas tipo gel en cuanto a capacidad de intercambio.

Las diferencias estructurales de las resinas macrorreticulares son bien marcadas, lo que hace posible su alta resistencia física y su habilidad para retener macromoléculas tales como materia orgánica y iones de gran peso molecular, debido a su gran estructura porosa. Además, su gran resistencia física se hace patente al resistir el efecto "Choque Osmótico", que no es otra cosa que cambios drásticos de humedad. Los dos tipos de resinas antes mencionados se han sometido experimentalmente a 2000 ciclos de secado y rehidratación<sup>(4)</sup>, el efecto para las resinas tipo "gel" fue de una fractura total, mientras que las macrorreticulares no sufrieron gran cambio en su estructura. La desventaja de las resinas macroporosas es únicamente su capacidad de intercambio iónico, que es menor al de las resinas tipo gel.

### 1.1.3 Reacciones<sup>(4)</sup>.

A continuación se presentan las reacciones típicas propias que se efectúan durante el intercambio iónico.

#### Resinas catiónicas fuertes



#### Resinas catiónicas débiles





#### Resinas aniónicas fuertes tipo I



#### Resina aniónica débil



### 1.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IONICO

La capacidad de una resina se refiere al número de grupos capaces de intercambiar sus iones migratorios por volumen de resina, se expresa en kilogramos (Kgr) de dureza o acidez por metro cúbico de resina o en miliequivalentes por gramo de resina. La capacidad total depende no solamente de los lugares reactivos para el intercambio de iones, sino también depende de la estructura del copolímero y la cantidad de enlaces cruzados.

En un Reactor Nuclear el agua es continuamente reciclada y expuesta a la radiación. Como resultado se requiere agua de alta pureza, la mínima cantidad de impurezas y solubilización de éstas constituye un problema muy grande desde el punto de vista de la contaminación radiactiva, si no se remueven constantemente, podrían alcanzarse niveles críticos de radiación.

Para poder llevar a cabo esta remoción de impurezas y

reducirlas al mínimo, se utilizan resinas con una alta capacidad de intercambio iónico, que corresponde a resinas fuertemente ácidas y fuertemente básicas.

### 1.3 SELECTIVIDAD Y AFINIDAD.

La afinidad de los iones migratorios de las resinas con otros iones se lleva a cabo selectivamente<sup>(2)</sup>. Los iones trivalentes se retienen más firmemente a los grupos activos de las resinas que los iones divalentes y estos a su vez más que los iones monovalentes. Además la afinidad se incrementa con los iones de mayor número atómico. La afinidad se comporta de la siguiente forma:

#### a) Afinidad de resinas catiónicas fuertes

$Ba^{++} > Sr^{++} > Ca^{++} > Mg^{++} > Ag^+ > Tl^+ > Ce^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$

#### b) Afinidad de resinas aniónicas fuertes

$CNS^- > I^- > NO_2^- > Br^- > HSO_3^- > Cl^- > HCO_3^- > HSiO_3^- > OH^- > F^-$

En aplicaciones nucleares, donde se utiliza agua desmineralizada una de las desventajas más importantes en relación a la baja afinidad del sodio respecto a otros iones, es que al escaparse el sodio de los desmineralizadores, este se activa al pasar por el núcleo de un reactor nuclear, lo que contribuye a elevar el nivel de radiación en los sistemas de limpieza.

El yodo- 131 es un producto de fisión que se remueve fácilmente por las resinas, pero difícil de eliminar durante la regeneración por su gran afinidad.

De aquí que se deban controlar las impurezas y la selectividad de éstas para facilitar la regeneración de las resinas.

#### 1.4. ESTABILIDAD.

##### a) Temperatura.

La estabilidad térmica de las resinas es uno de los factores que se deben de tomar en cuenta en el momento de diseñar cualquier sistema de tratamiento de aguas, considerándose principalmente a la resina aniónica ya que ésta es más sensible a los cambios térmicos. Teniéndose como referencia las tablas que el fabricante proporciona para cada tipo de resina, por lo común se habla de temperaturas de 50-60°C, ya que al rebasar la temperatura máxima recomendada la resina se degradará en forma proporcional al aumentar la temperatura.

##### b) Oxidantes.

Otro factor que degrada a las resinas son los agentes oxidantes, entre los cuales se encuentra principalmente el oxígeno y el cloro que en presencia de  $Fe^{++}$  o  $Cu^+$  actúan como catalizadores de la reacción.

En el caso de resinas catiónicas, un agente oxidante atacará al hidrocarburo (DVB) que forma el enlace cruzado; sin embargo su capacidad no es afectada hasta que no sufra rupturas físicas.

En el caso de las resinas aniónicas los agentes oxidantes atacan al grupo funcional del copolímero, afectando directamente su capacidad, remueven lugares que normalmente ocupan los grupos funcionales, por lo tanto su capacidad de intercambio disminuye por tener menos grupos funcionales.

Las resinas macroporosas catiónicas tienen un mayor porcentaje de enlaces cruzados que las tipo gel, siendo éstas más resistentes a la oxidación. Para las resinas macroporosas aniónicas sucede lo contrario debido a que tienen menos grupos funcionales, son menos resistentes a la oxidación.

##### c) Humedad.

La retención de la humedad de las resinas, es importante porque indica la integridad de las resinas además de conservarlas.

La presencia de oxidantes en el fluido a tratar produce la rotura de enlaces de DVB, con el consecuente alejamiento entre las cadenas del copolímero y el inchamiento de las resinas. De esta manera el espacio generado se llena con agua, dando lugar a un aumento del contenido de humedad en la resina, lo cual indica estabilidad ante la presencia de oxidantes, y la tendencia a fracturarse.

Por otra parte conservando la humedad de las resinas en agua se mantiene la integridad de las mismas.

El "Choque Osmótico" es otro factor que influye en la estabilidad de las resinas, a causa de los cambios bruscos de humedad, al rehidratar una resina que se ha dejado secar previamente, al penetrar la humedad a la estructura de la resina ocurren cambios de presión internos por el efecto osmótico. La presión puede llegar a romper los enlaces del copolímero, con la consecuente fractura y degradación química.

d) Efecto de impurezas no disueltas en el agua.

Hay impurezas insolubles en agua que impiden el intercambio iónico entre las resinas y las impurezas solubles en el agua. Estas impurezas pueden ser coloides, sólidos en suspensión y materia orgánica. El lecho de resinas actúa como un filtro ante la presencia de dichas substancias, formando una película fina alrededor de las perlas. Es de hacer notar que el aceite puede envenenar irreversiblemente a las resinas.

Para evitar el envenenamiento de las resinas con los componentes antes citados es conveniente tratar el agua antes de suministrarse al lecho de resinas.

e) Caída de presión.

La caída de presión através de una columna de intercambio iónico, es afectada por los siguientes factores: acumulación de finos, diametro de las perlas, temperatura y razón de flujo. La acumulación de finos se debe a las resinas degradadas. Además de elevar la caída de presión en la columna, causan caminos preferenciales al paso del fluido lo que causa una disminución en el intercambio iónico. Si aumenta la caída de presión las perlas de resina se deformarán y se incrementará aun más la caída de presión. La temperatura incrementa la razón de difusión através de las resinas y reduce la caída de presión al hacer menos viscoso el fluido. Para diámetros muy pequeños, es posible que el lecho se obstruya por empaquetamiento, por eso se recomienda no usar resinas con diámetros menores de 0.30 mm en sistemas nucleares.

#### 1.5. REGENERACION

Cuando las resinas de lecho mixto se han agotado es necesario restaurar los grupos activos a su forma original,  $H^+$  para catiónicas y  $OH^-$  para aniónicas. El primer paso que se realiza para regenerar las resinas es retrolavar con agua a contracorriente para eliminar, sólidos en suspensión acumulados en el lecho o bien, resinas fracturadas, las cuales obstruyen los canales u orificios al paso del flujo de agua. El segundo paso tratándose de resinas grado nuclear, es descontaminarlas radiactivamente.

Posteriormente se separan en aniónicas y catiónicas con la ayuda de una solución salina al 10% suministrada a contracorriente. Las resinas catiónicas se regeneran con ácidos (HCl 10%,  $H_2SO_4$  2%), las resinas aniónicas se regeneran con bases (NaOH 4%).

## CAPITULO 2

### REQUERIMIENTOS DE AGUA DESMINERALIZADA PARA UN REACTOR NUCLEAR DE INVESTIGACION

#### 2.1 DESCRIPCION DEL REACTOR.

En el Centro Nuclear de México, se dispone de un reactor nuclear para la investigación científica y tecnológica, así como, para la producción de radioisótopos.

El Reactor Nuclear Triga MARK III, es del tipo alberca cuya potencia máxima en estado estacionario es de 1 MW, con capacidad de pulsarse hasta de 2000 MW por 10 milisegundos. El núcleo del reactor está compuesto con elementos combustibles (Uranio - hidruro de zirconio) del 20 y 70% de enriquecimiento en  $U^{235}$ . El Reactor proporciona un flujo máximo de neutrones térmicos de  $1 \times 10^{18}$  neutrones/cm<sup>2</sup>s.

El núcleo del reactor está inmerso en una piscina de aluminio conteniendo 150 m<sup>3</sup> de agua desmineralizada. La piscina está rodeada por un blindaje de concreto con densidad de 2.35 g/cm<sup>3</sup>, cuya función principal es la de evitar que el personal que labora en la periferia del reactor se exponga a dosis altas de radiación<sup>(4)</sup>.

En el núcleo del reactor se alojan los elementos combustibles y es donde se lleva a cabo la reacción en cadena de los elementos combustibles, generándose energía y neutrones libres que a su vez producen otras reacciones nucleares al interaccionar diversos núclidos.

Para extraer el calor generado por la fisión de los elementos combustibles, el reactor cuenta con un sistema de enfriamiento constituido por un circuito primario y un circuito secundario.

El circuito primario es un circuito abierto que hace

recircular el agua desmineralizada de la piscina a través de los tubos de un intercambiador de calor, retornando a la piscina.

El circuito secundario es un circuito abierto donde el agua de enfriamiento circula por el lado de la córiza del intercambiador de calor, para pasar posteriormente a una torre de enfriamiento de tiro inducido.

El sistema de enfriamiento está integrado por los siguientes componentes principales<sup>(5)</sup>.

Sistema Primario:

- a) Piscina del Reactor.
- b) Cambiador de calor.
- c) Bomba de circulación.
- d) Tuberías.

Sistema Secundario:

- a) Torre de enfriamiento.
- b) Bomba de circulación.
- c) Tuberías.

La reacción nuclear más frecuente en el reactor es la siguiente:



El calor generado por la reacción de fisión se concentra en los elementos combustibles; el calor fluye desde el centro del elemento combustible (máxima temperatura) hasta la superficie exterior, por conducción. El agua que está en contacto con el combustible se empieza a calentar y por diferencia de densidades se forma una convección natural del agua. Como consecuencia, el agua más caliente estará cerca de la superficie donde se encuentra la tubería de succión del circuito primario, conduciendo el agua al interior del intercambiador de calor (ver figura 2.1).

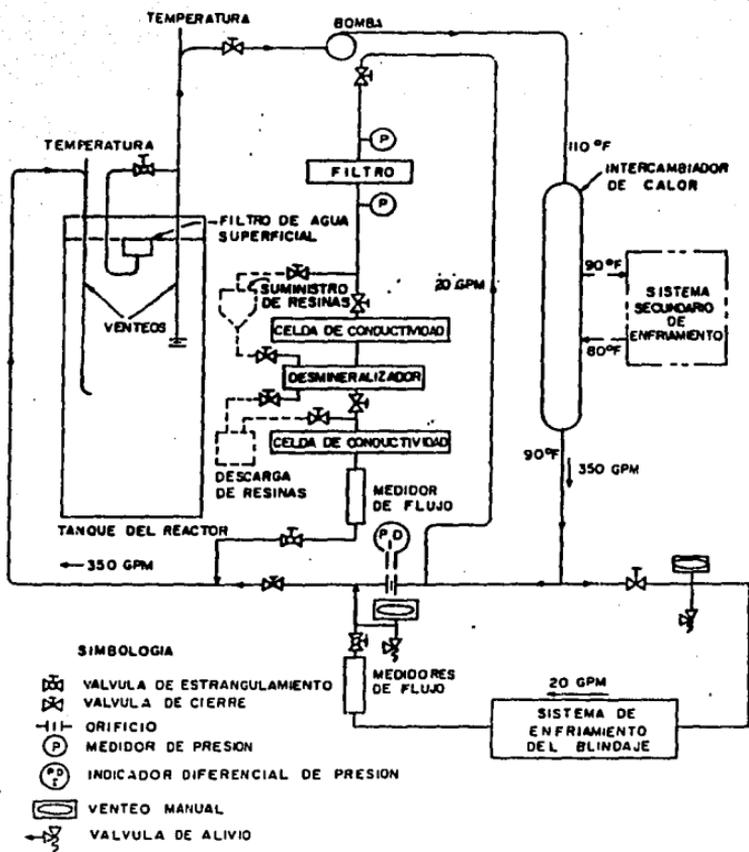


Figura 2.1 Sistema de enfriamiento por agua del reactor

El agua de la piscina sirve también como moderador de neutrones rápidos convirtiéndose éstos en neutrones térmicos, que son neutrones con menor energía, propicios para producir otras reacciones de fisión.

## 2.2 CALIDAD DEL AGUA

Las normas de calidad de agua que se establecen para un reactor nuclear, sugieren los siguientes límites máximos de concentración de contaminantes, para evitar problemas de corrosión en los componentes del mismo<sup>(d)</sup>.

Contenido de cloros	100	µg/l
Contenido de silicatos	50	µg/l
Conductividad eléctrica	< 2.0	µmhos/cm

Para la limpieza del agua de la piscina se cuenta con un sistema desmineralizador que cumple con las siguientes funciones:

- 1.- Mantener baja la conductividad del agua, para evitar la corrosión de los componentes del Reactor, particularmente los elementos combustibles.
- 2.- Reducir la radiactividad en el agua mediante la remoción de casi todas las partículas e impurezas solubles en el agua.
- 3.- Mantener claridad óptica.

El desmineralizador es del tipo lecho mixto, lo constituyen una resina catiónica fuertemente ácida y una resina aniónica fuertemente básica. El desmineralizador tiene una capacidad de 240 litros de resina mezclada y el flujo de agua a través del desmineralizador es de 20 galones por minuto (GPM).

El sistema de purificación de agua se compone de un desnatador

superficial, el cual tiene una canasta en su parte superior, donde se colectan las partículas que flotan en la superficie del agua de la piscina del Reactor. El desnatador se conecta a la tubería de succión principal, la cual tiene 2.54 cm de diámetro, al igual que la válvula. La válvula es usada para ajustar el flujo de agua a través del desnatador. Las partículas suficientemente pequeñas pasan a través de la canasta siendo atrapadas en el filtro mecánico de celulosa con abertura de poro de 10 a 25 micrones (1 micron =  $1 \times 10^{-4}$  cm). También se cuenta con una columna desmineralizadora provista de dos conductímetros, para verificar la calidad del agua antes y después del desmineralizador.

Cuando la conductividad eléctrica a la salida del desmineralizador alcanza valores cercanos a 2  $\mu$ hos/cm, se cambian las resinas, éstas son almacenadas finalmente como desechos radiactivos. Si se desean usar en el sistema de agua de reposición primero se deben descontaminar y regenerar (figura 2.2). El sistema de reposición suministra agua al sistema primario para reponer el agua que se pierde por evaporación. Al sistema de agua de reposición se alimenta de agua cruda para obtener agua con una conductividad máxima de 20  $\mu$ hos/cm. Este sistema sirve para evitar que las resinas del sistema desmineralizador se agoten innecesariamente.

### 2.3 CONTAMINACION DE RESINAS AGOTADAS.

Las resinas agotadas además de tener iones disueltos característicos del agua, tales como, cloruros, calcio, magnesio, hierro, manganeso, nitratos, sílice, sulfatos, sodio etc., también retienen los iones que se activan al pasar por el núcleo del reactor o los productos de fisión que se escapan de los elementos combustibles.

A pesar de que los productos de fisión quedan confinados por los encamisados que contienen los elementos combustibles, una pequeña cantidad de estos productos pasa al agua desmineralizada debido a las siguientes causas:

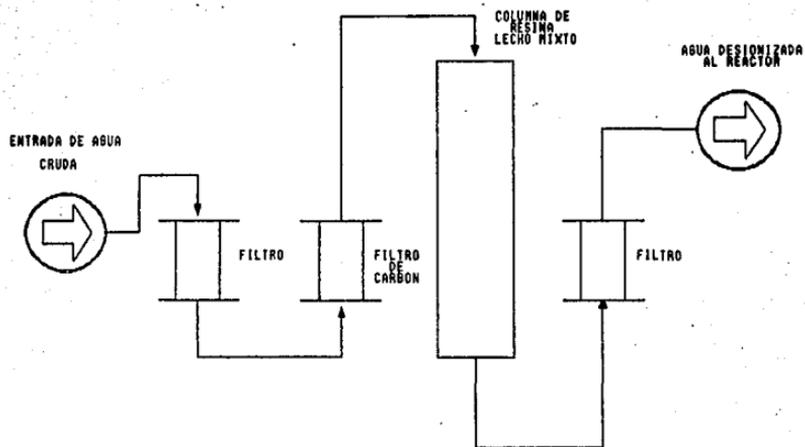


FIGURA 2.2. SISTEMA DE REPOSICION DE AGUA DEL REACTOR.

- 1.- Por el escape de los isótopos radiactivos a través de orificios microscópicos o fisuras que tienen los elementos combustibles.
- 2.- Por la contaminación de los encamisados durante el encapsulado de los elementos combustibles.

El mecanismo por el cual se producen los contaminantes radiactivos es el siguiente<sup>(7)</sup>: Las impurezas disueltas en el agua, al pasar por el núcleo del reactor son sometidas a un flujo de neutrones que interaccionan con los átomos de los isótopos estables, para convertirlos en radioisótopos, aumentando su masa atómica en una unidad con características químicas idénticas.

El número de neutrones absorbidos por los núcleos del blanco, es proporcional al número de átomos del blanco (N), al flujo de neutrones ( $\phi$  en  $n/cm^2s$ ) al tiempo de irradiación (t en s) y la sección eficaz de activación ( $\sigma$  en  $cm^2$ ), siendo ésta la probabilidad de que se lleve cabo la reacción.

Si se considera un elemento estable A, que pasa a otro elemento B por bombardeo de neutrones:



La producción de B se expresa como.

$$n_B = n_A \sigma \phi t \quad (2)$$

en donde  $n_A$  y  $n_B$  son el número de átomos de A y B respectivamente.

Como B es radiactivo, el número de átomos de B no es constante en el tiempo, tal situación se expresa mediante la ecuación diferencial:

$$\frac{dn_B}{dt} = n_A \sigma \phi - \lambda_B n_B \quad (3)$$

en donde  $\lambda_B$  = constante de decaimiento de B.

Integrando la ecuación (3) se obtiene las desintegraciones por unidad de tiempo del isótopo B, al final de la irradiación, o sea, la actividad ( $A_0$ ) del radioisótopo B producido.

$$A_0 = \lambda_B n_B = n_A \sigma \phi (1 - e^{-\lambda_B t}) \quad (4)$$

donde:

$\lambda_B$  es la constante de decaimiento (en  $s^{-1}$ ) del núcleo radiactivo B, que es igual al logaritmo natural de dos entre el período de vida media ( $t_m$ ) del isótopo radiactivo producido, de aquí que:

$$\lambda_B = 0.693/t_m \quad (5)$$

t es el tiempo de irradiación en s.

El número de átomos de A está dado por la siguiente ecuación:

$$n_A = \frac{Nv \theta W}{P_A} \quad (6)$$

Siendo:

Nv = número de avogadro  
 $\theta$  = abundancia del isótopo en el elemento natural  
W = peso del elemento  
 $P_A$  = peso atómico del elemento

La vida media del isótopo está dada por la siguiente ecuación.

$$\lambda_B = 0.693/t_m \quad (7)$$

Donde :  $t_m$  = tiempo de vida media.

Sustituyendo las ecuaciones 5 y 6 en la ecuación 4:

$$A_0 = \frac{N_0 \theta W \sigma \phi (1 - e^{-\lambda_0 \text{OPR}/1\text{min}})}{\lambda_0} \quad (8)$$

Esta ecuación proporciona el nivel de radiactividad inducido, en el instante de retirar la muestra del reactor, medido en número de desintegraciones por unidad de tiempo.

El proceso de desintegración de los átomos de la especie radiactiva, tiene una probabilidad definida de desintegración por unidad de tiempo. Esta probabilidad está representada por la constante de decaimiento ( $\lambda$ ), característica para cada especie radiactiva. Si en un tiempo dado ( $t$ ) existen  $N$  átomos, decaen  $dN$  en el tiempo  $dt$ ; entonces se tiene que:

$$dN = -\lambda N dt \quad (9)$$

$$dN/dt = -\lambda N \quad (10)$$

Al integrarse la ecuación anterior se obtiene la expresión matemática de la ley del decaimiento:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (11)$$

El signo negativo de la ecuación diferencial indica que  $N$  disminuye con el tiempo;  $dN/dt$  es el número de núcleos radiactivos que decaen por unidad de tiempo, es decir la velocidad de desintegración o decaimiento. Considerando que por cada desintegración se produce una emisión radiactiva, entonces el número de emisiones por unidad de tiempo, llamada actividad ( $A$ ); será numéricamente equivalente a la velocidad de decaimiento, tal que:

$$A(t) = dN/dt = -\lambda N \quad (12)$$

$$A_0(t=0) = dN_0/dt = -\lambda N_0 \quad (13)$$

Integrando

$$A(t)/A_0 = N/N^0 = e^{-\lambda t} \quad (14)$$

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (15)$$

donde :  $A(t)$  = actividad residual.

$t$  = tiempo de espera.

$A_0$  = actividad inicial del núcleo radiactivo.

CAPITULO 3  
MANEJO DE RESINAS CONTAMINADAS RADIATIVAMENTE

3.1. GENERALIDADES<sup>(8,9)</sup>

Algunos elementos o sustancias tienen la propiedad de ser radiactivos, es decir que pueden sufrir transformaciones o desintegración espontánea del núcleo atómico que origina la emisión de radiación electromagnética (radiación gamma), o partículas (alfa, beta,  $\gamma$ ) que producen ionización en la materia.

La ionización es el proceso de remover electrones de los átomos para convertir un átomo en un ión. Los átomos ionizados son mucho más activos químicamente que los no ionizados. Los átomos químicamente activos pueden formar compuestos que interfieren en los procesos de división celular y del metabolismo, además pueden producir daño a los cromosomas.

Existen tres tipos de radiaciones emitidas por sustancias radiactivas las cuales son; radiación alfa, beta y gamma. De estas radiaciones lo que más interesa es su poder de penetración y el poder de ionización, debido a que cuando interaccionan con la materia producen ionización cambiando la estructura básica de la misma.

Los rayos alfa son partículas pesadas, que producen una alta ionización en los átomos o moléculas del material en que inciden. Están formadas por átomos de helio doblemente ionizados, los cuales son detenidos por una hoja de papel o por unos decímetros en el aire.

La radiación beta proviene del decaimiento de protones y neutrones transformándose en electrones. Los rayos beta requieren varias hojas de aluminio o varios metros de aire para ser detenidos por completo. Su poder de ionización es intermedio.

Los rayos gamma son radiaciones electromagnéticas similares a

los rayos X, excepto que se originan en el núcleo. Los rayos gamma penetran grandes distancias en muchos materiales.

### 3.2. EFECTOS BIOLÓGICOS DE LA RADIACIÓN<sup>(10)</sup>.

Los riesgos por irradiación se presentan cuando el material radiactivo está en contacto con las personas o con los materiales. La irradiación puede ser interna o externa.

Irradiación interna. En el caso particular de resinas contaminadas radiactivamente, el mayor riesgo que se corre es la absorción de sustancias radiactivas por ingestión o por contacto con la piel a través de una herida. Cantidades pequeñas de material radiactivo pueden llegar a ser muy difíciles de detectar. Cuando las radiaciones son absorbidas por tejidos orgánicos, causan un efecto ionizante tanto en el protoplasma, como en el núcleo de la célula, siendo estos últimos los más serios debido a que producen daño a las cadenas de cromosomas, las cuales pueden unirse de manera anormal originando alteraciones en el orden de los genes responsables de transmitir las características hereditarias.

El daño interno más severo lo causan los emisores alfa y beta ya que depositan toda su energía en volúmenes reducidos de tejido. Los rayos gamma, por ser una radiación con menor ionización específica, son más penetrantes y una porción importante de rayos puede salir del organismo siendo menor el daño de estos.

El tiempo de vida media del radionúclido que entra al organismo, también representa peligro ya que hay elementos como el Co-60 que tiene un tiempo de vida media de 5 años, tiempo que estaría irradiando dentro del organismo.

Se conoce como radiación externa, a la radiación que recibe el organismo desde fuentes exteriores. El riesgo depende del tipo de radiación, de su energía y de su ionización específica. De aquí

que la radiación alfa no represente peligro, porque es completamente frenada en el aire o absorbida por la capa muerta de piel. Las partículas beta pueden no ser de peligro externo dependiendo de su energía. Los rayos gamma, presentan en este caso el mayor peligro ya que por su alta energía, penetran profundamente en el cuerpo humano irradiando órganos.

Dentro de la irradiación externa también están los neutrones, considerados el tipo de radiación más peligrosa, por el efecto en los tejidos a gran distancia.

### 3.3. UNIDADES DE DOSIS DE RADIACION

La unidad más común de dosis de exposición es el Roentgen, que se define como la intensidad de radiación X o  $\gamma$  capaz de producir 1 unidad de cantidad de electricidad de cualquier signo en 0.001293 g de aire, o sea 1 cm<sup>3</sup> de aire a condiciones normales de temperatura y presión. Por definición, la unidad Roentgen se limita a radiación electromagnética (X o  $\gamma$ ) y sirve para medir la radiación en un espacio dado pero no la dosis, por lo que hay que definir otro tipo de unidades.

CPM Es el número de cuentas por minuto (energía) recibidas en el detector.

dpn/cm<sup>2</sup> Número de desintegraciones por minuto de un radio-nuclido. Este mismo puede emitir un cierto número de radiaciones diferentes.

Ci Curie, definido como  $3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones/s  $1 \mu Ci = 10^{-6} Ci$ .

Bq Un bequerel se define como una desintegración por segundo,  $1 Bq = 2.703 \times 10^{-14} Ci$

Rad Unidad de dosis absorbida (Dabs). Es la energía de las radiaciones recibidas, es decir convertidas a energía

térmica, por el material. A esta cantidad se le llama dosis absorbida.

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ ergs/g} = 0.01 \text{ J/Kg}$$

Rem Unidad de dosis equivalente. Se producirá mayor daño para una dosis absorbida dada, cuando la energía de la radiación es depositada a una distancia más corta. Esto quiere decir que las partículas más pesadas alfa y protones tienen un efecto mayor que los electrones y que las radiaciones gamma.

Es necesario por lo tanto definir una cantidad que exprese el factor por el cual debe aumentarse la dosis absorbida, para recibir el mismo daño biológico causado por diferentes partículas radiactivas. A esto se le denomina factor de calidad, denotado como Q.F., por lo que la dosis equivalente  $D$  es<sup>(10)</sup>.

$$D = Q.F. \text{ Dose}$$

TABLA 3.1. - FACTORES DE CALIDAD PARA LOS TIPOS COMUNES DE RADIACION

TIPO DE RADIACION	Q. F.
RAYOS GAMMA	1
RAYOS X	1
ELECTRONES	1
PARTICULAS ALFA	10
PROTONES	10
NEUTRONES	2 - 10

### 3.4 PROTECCION RADIOLOGICA.

La protección radiológica tiene como finalidad proteger a los individuos, a sus descendientes y al medio ambiente, contra los riesgos que se derivan de las actividades que por las

características de ciertos materiales o equipos que se utilizan, pueden implicar la exposición a radiaciones ionizantes.

El máximo de exposición aceptado internacionalmente para personal asociado con la industria nuclear, es de 5 rem/año, asumiendo que se trabaja 40 horas a la semana y 50 semanas por año. Este límite es expresado como 2.5 milirem/año. Además a personas menores de 18 años no se les permite trabajar en la industria nuclear.

Por otro lado el ININ cuenta con un reglamento de seguridad radiológica, regido por un reglamento internacional en el cual se establecen los límites anuales de dosis equivalentes que son los siguientes<sup>(14)</sup>.

-Personal ocupacionalmente expuesto.

El límite anual de dosis equivalente efectiva para el personal ocupacionalmente expuesto a una irradiación uniforme a cuerpo entero, es de 5 rem/año .

-Personal no ocupacionalmente expuesto y público en general.

El límite anual de dosis equivalente efectiva para individuos del público es de 0.5 rem/año.

Es importante hacer resaltar que todo el personal ocupacionalmente expuesto debe contar con un dosímetro, el cual es revisado periódicamente para verificar la radiación recibida.

#### 3.4.1 MEDICION DE LA CONTAMINACION SUPERFICIAL CON EL DETECTOR RM-14<sup>(15)</sup>.

Para la medición de muestras pequeñas y no altamente radiactivas se cuenta con el detector portátil RM-14 (figura 3.1). Este detector cuenta con una sonda filtro de aproximadamente 5 cm de diámetro y con una tapa de plástico que cubre el monitor.

La detección en muestras radiactivas de bajo nivel, se pueden monitorear con el detector RM-14 descubierto. Se pasa el monitor lentamente sobre la superficie a monitorear, manteniendo la distancia del detector a la superficie de 1 cm.

Se debe registrar la lectura más alta que marque la aguja.

La equivalencia de las cuentas por minuto a desintegraciones por minuto,  $\mu\text{Ci}/\text{cm}^2$ , o  $\text{mrem}/\text{hr}$  se pueden apreciar en la tabla 3.2, donde se indican también algunos límites de seguridad en contaminación superficial (ropa piel y superficies de contacto). Esta tabla fue elaborada solo para el detector RM-14.

TABLA 3.2 LECTURAS RM-14 (HP-280) CONTAMINACION SUPERFICIAL.

LECTURA MEDICION DIRECTA				
	CPM	dpm/cm <sup>2</sup>	μCi/cm <sup>2</sup>	mREM/h
1	40	20.1	9.090x10-06	0.068
2	440	221.3	1.000x10-04	0.750
3	800	402.0	1.818x10-04	1.360
4	1000	503.0	2.273x10-04	1.700
5	2200	1107.0	5.000x10-04	3.750
6	4400	2213.0	1.000x10-03	7.500

- 1 -Limite administrativo para contaminación en piel y/o ropa personal.
- 2 -Limite administrativo para contaminación en ropa de protección, uso interno.  
  
-limite administrativo para la exposición a la contaminación fija en extremidades y/o superficies en contacto con éstas .  
  
-Limite administrativo para contaminación fija en equipos y herramientas.  
  
-Limite administrativo para Areas radiológicamente limpias.
- 3 -Limite administrativo para Vidrio o mica de protección frente a los ojos.
- 4 -Limite administrativo para el cristalino de los ojos sin protección.
- 5 -Limite administrativo para contaminación superficial transferible, que causa resuspensión .
- 6 -Limite administrativo para contaminación en ropa de protección de uso externo, incluyendo guantes y cubrezapatos, equipos de protección respiratoria, caretas y lentes (armazones).

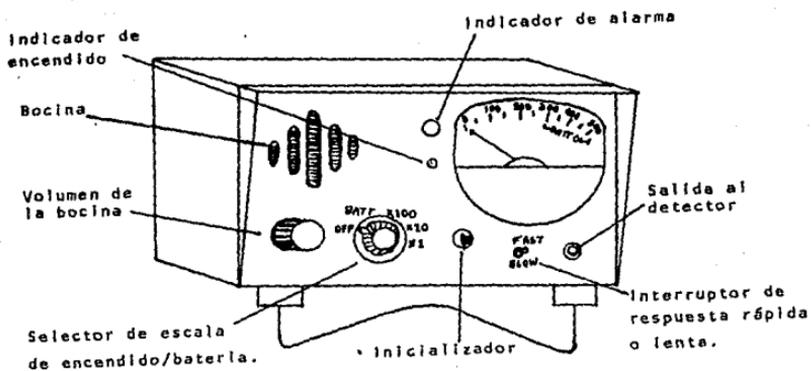


Figura 3.1 Detector de radiación modelo RH-14

### 3.5. MANEJO DE RESINAS RADIATIVAS.

No está por demás extralimitar las precauciones en el manejo de materiales radiactivos, más aún, cuando están presentes radioisótopos con vida media larga.

Cuando se manejan resinas que contienen iones radiactivos es recomendable tomar las siguientes precauciones:

Se hace un conteo de los contenedores donde están las resinas, con el monitor del detector RM-14, en base a la lectura extremar las precauciones tomando en cuenta los límites establecidos en la tabla 3.2.

El manejo de materiales radiactivos, se hará siempre con overol o bata y guantes de hule latex.

Cuando se manejan materiales muy activos (2500 CPD), se debe proveer tanto para su manejo como almacenamiento de un blindaje adecuado y se debe de manipular con guantes especiales para manejo de materiales radiactivos.

Como en la mayoría de los casos, la limpieza del área de trabajo en el laboratorio, determinará la seguridad de los trabajadores, así como el no consumir alimentos dentro del laboratorio, y lavarse las manos después de cada jornada de trabajo.

CAPITULO 4  
DESCONTAMINACION DE LAS RESINAS DEL REACTOR.

4.1 DETECCION DE TRAZAS RADIOACTIVAS POR ESPECTROMETRIA GAMMA.

Los elementos radiactivos retenidos en las resinas, emiten radiaciones gamma. Estos pueden ser identificados por la técnica de espectrometría gamma, en la cual los rayos gamma inciden en un detector de germanio-hiperpuro para producir pulsos. Los radionúclidos son contados y analizados mediante un analizador multicanal, integrado a una computadora por medio de una tarjeta electrónica y que mediante un programa adecuado permite determinar la energía y el área de cada uno de los fotopicos del espectro.

El analizador multicanal basa su funcionamiento en la detección de la radiación de los iones producidos en gases, debido a la radiación ionizante. Al aplicar un voltaje los iones formados de cargas positivas y los electrones liberados, de carga negativa, se mueven hacia el electrodo correspondiente, midiéndose la corriente provocada por los iones. Esta corriente es proporcional a la rapidez de incidencia de la radiación así como a su ionización específica.

4.2.1 Procedimiento<sup>(44)</sup>.

1.- Pesar 250 g de muestra de resina contaminada en un frasco de vidrio o polietileno, siguiendo las debidas precauciones mencionadas en el muestreo (ver sección 4.3).

2.- Calibración del sistema de detección, con fuentes isotópicas de energía conocida .

- a) Colocar la fuente isotópica de calibración sobre el portamuestras del detector. La fuente está compuesta de los siguientes elementos :

Elemento	Energía (KeV)*
Am-241	59.6
Na-22	511.2
Cs-137	664.6
Co-60	1170.23
Co-60	1332.5

\* Kilo electrón Volta

- b) Seleccionar tiempo de conteo en el multicanal. Para este caso se selecciona un tiempo de 200 s.
- c) Iniciar el conteo de rayos gamma emitidos por las fuentes estándares.
- d) Una vez obtenido el espectro, se localizan los fotopicos de los elementos estándares, activando el comando de calibración y se asocia cada energía del rayo gamma a cada uno de los fotopicos.

### 3.- Espectro de fondo.

Estando el detector sin ninguna muestra se obtiene el llamado espectro de fondo, producido por la radiación inherente al medio ambiente.

### 4.- Conteo de las muestras de resinas.

- a) Colocar los frascos de muestras de resinas sobre el detector, dentro del recinto blindado que cubre el detector.
- b) Seleccionar el tiempo de conteo. Para este caso es de 1200 s o en función de la actividad de la muestra .
- c) Iniciar conteo de las muestras de resina.
- d) Localizar los picos emitidos por los elementos

# FALLA DE ORIGEN

radiactivos contenidos en las resinas, grabar e imprimir el espectro.

## 4.2.2 Cálculos.

1.- Se calcula el área neta (CN) en cuentas por segundo, de los isótopos radiactivos detectados, restando al número de cuantas totales (CT) del fondo.

$$CN = CT - \text{Fondo}$$

## 2.- Calibración en eficiencia .

La calibración en eficiencia se debe hacer para cada isótopo radiactivo, debido a las diferentes geometrías y distancias de interacción con el detector. Para lograr lo anterior se hace una curva de energía contra la eficiencia (e). La eficiencia se obtiene de la siguiente fórmula:

$$e = \frac{CN / t(\text{conteo})}{A Y}$$

donde:

t(conteo) = tiempo de conteo en segundos.

Y = Rendimiento del isótopo radiactivo a analizar se obtiene de la tabla de radionúclidos .

A = Actividad en Bq. de la fuente isotópica .  
Este dato lo proporciona el proveedor de la fuente isotópica, y se tiene que actualizar debido al decaimiento en base a la siguiente fórmula:

$$A_f = A_o e^{-(\lambda_o \text{ o } \ln 2 / T_{1/2}) t_d}$$

donde:

# FALLA DE ORIGEN

- $A_f$  = Actividad residual en Bq, después de un tiempo de decaimiento ( $t_d$ ).
- $A_0$  = Actividad inicial de la fuente en Bq.
- $t_{1/2}$  = Vida media del radionúclido en min.
- $t_d$  = Tiempo de decaimiento en min.

3.- Se grafican los valores de eficiencia contra la energía de cada isótopo radiactivo certificado (figura 4.1). También se puede obtener una ecuación que ajuste los valores de la curva y cuando se requiera, sustituir los valores de energía para obtener la eficiencia deseada.

#### 4.- Actividad.

a) Espectro de emisión gamma de una muestra de resina.

En la figura 4.2 se presenta el espectro de emisión gamma, como resultado del conteo de una muestra radiactiva de resinas de lecho mixto. El análisis fue realizado por espectrometría gamma, utilizando un detector de germanio-litio hiperpuro. El volumen de la muestra a contar fue de 350 ml y el tiempo de conteo de 13 min.

Mediante la identificación de los picos del espectro, los cuales corresponden a una energía determinada, es posible determinar cualitativamente los radionúclidos presentes en la muestra, ya que para cada radionúclido corresponde un fotopico con una energía máxima característica. En el ejemplo de la figura 4.2, se obtuvieron cuatro fotopicos con energías en Kev de 59.62, 834.91, 1173.20 y 1332.41 que corresponden respectivamente a Am-241, Mn-54 y Co-60 con dos energías. Mediante el programa de computo integrado al equipo de conteo, es posible cuantificar cuentas por segundo de cada radionúclido.

b) La actividad ( $A_f$ ) de cada pico de interés se calcula por la siguiente fórmula:

# FALLA DE ORIGEN

$$A_f = \frac{CN \cdot t(\text{conteo})}{\epsilon \cdot Y \cdot W} \quad (\text{Bq/g})$$

donde:

CN = Cuentas netas que se da en la tabla de datos del espectro (NET AREA).

t(conteo) = Tiempo de conteo que se eligió.

$\epsilon$  = Es el valor de la eficiencia, se obtiene buscando el dato de la energía en KEV del fotopico, relacionándolo con la coordenada de la eficiencia, en la gráfica de  $\epsilon$  vs energía, (figura 4.1).

Y = El valor de rendimiento, obtenido de la tabla de radionúclidos<sup>(18)</sup>.

W = Peso de la muestra

c) La actividad total de la muestra es la suma de la actividad de cada radioisótopo encontrado en el espectro de energía de la muestra.

EFICIENCIA DE CALIBRACION DEL DETECTOR vs ENERGIA  
 DIEZ ISOTPOS CERTIFICADOS

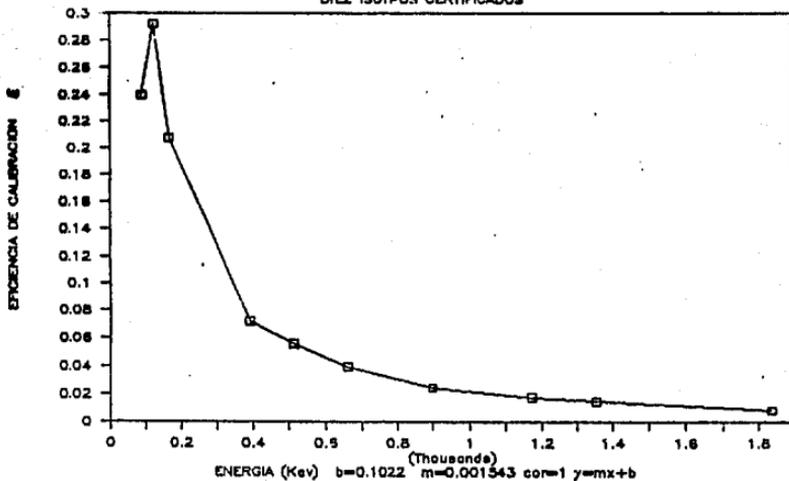


Figura 4.1 Gráfica de valores de eficiencia contra energia de isotopo radiactivo certificado.

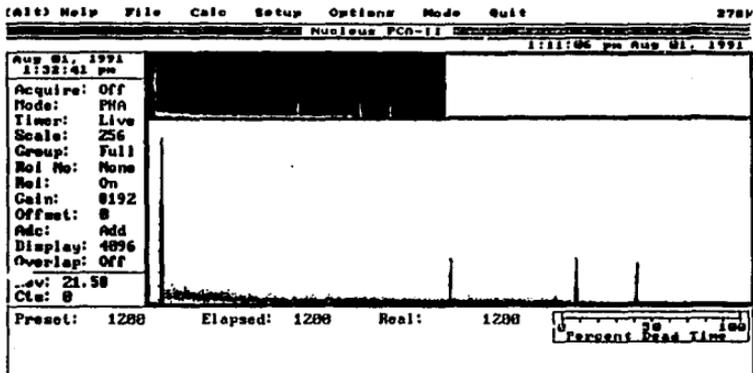


Figura 4.2 Ejemplo de un espectro de emisión gamma.

#### 4.2 DETECCION DE IMPUREZAS POR LA TECNICA DE ANALISIS POR ACTIVACION

El análisis por activación neutrónica es una técnica analítica multielemental y generalmente no destructiva. Se puede determinar la identidad y la pureza del radionúclido por medio de su energía de activación y su vida media.

Es útil para analizar un importante número de elementos con una alta sección eficaz de captura neutrónica, donde la eficiencia de la detección puede ser determinada en una forma exacta y cuantitativa a partir de la radiación emitida en el proceso de decaimiento. La fuente de neutrones proviene del reactor Triga Mark III.

Las ventajas de la técnica de análisis por activación son:

- a) El fácil manejo de la muestra después de haber sido irradiada.
- b) La cantidad de material se reduce al orden de miligramos.

La técnica de análisis por activación se basa fundamentalmente en la actividad de la muestra por un bombardeo neutrónico. La técnica de activación con neutrones permite el análisis de una gran variedad de elementos, lo cual hace que sea una poderosa técnica analítica en el análisis de trazas.

La desventaja principal consiste en que esta técnica de análisis es costosa, además de ser un técnica puramente elemental.

El campo de aplicación de esta técnica de análisis es amplio, se ha utilizado para la determinación de trazas de elementos ultrapuros, en materiales biológicos, minerales, materiales arqueológicos y aplicado a los análisis forense en la identificación de productos industriales, etc. Por medio de este tipo de análisis es posible hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas.

La parte cualitativa nos da la información del tipo de

elementos presentes en la muestra.

La parte cuantitativa permite determinar la cantidad de los elementos encontrados, usando métodos de comparación.

Para la detección del tipo de impurezas que contienen las resinas agotadas se puede emplear la técnica analítica de activación neutrónica de las resinas en un Reactor Nuclear. Este análisis tiene como objetivo la detección de impurezas provenientes del agua del sistema primario del reactor, las cuales pueden ser iones característicos del agua, aunados con los productos de corrosión provenientes de los materiales de construcción, así como, productos de fisión por posibles fisuras de los elementos combustibles. Los contaminantes radiactivos de las resinas son detectados directamente sin necesidad de irradiar la muestra en el reactor. Estos elementos son los que le dan a la resina el grado de contaminación radiactiva. Para poder identificar las impurezas no radiactivas en las resinas agotadas, se tendrán que irradiar a diferentes tiempos, activando las impurezas para su detección posterior.

#### 4.2.1 METODO DE ANALISIS POR ACTIVACION<sup>(44)</sup>.

Para el análisis de impurezas en resinas por la técnica analítica de activación es necesario seleccionar el sitio de irradiación en el núcleo del reactor nuclear, en base al tiempo de vida media de los elementos que se espera encontrar. Cuando no se sabe que elementos se encontrarán, es necesario cubrir todo el rango de vida media de los elementos en los diferentes sitios de irradiación del Reactor. Para esto se realizan los siguientes pasos:

- 1.- Pesar cuatro muestras de resinas de lecho mixto de 10 mg.
- 2.- Encapsular cada muestra en contenedores de polietileno debidamente sellados .
- 3.- Calibrar nuevamente el sistema de detección, como se menciona en el punto 4.1.1 relacionado con la técnica de

espectrometría gamma.

- 4.- Teniendo el reactor en potencia nominal, se irradian tres muestras, utilizando el sistema neumático SINCA. Este sistema se utiliza para activar radionúclidos de vida media muy corta. Hay otro sistema para irradiar muestras de vida media más larga el SIFCA, en el cual se pueden irradiar muestras arriba de 30 min. Los tiempos de irradiación de las muestras en los sitios de irradiación antes mencionados son los siguientes:

Sitio de irradiación	Tiempo de irradiación
SINCA	1 s
SINCA	1 min
SINCA	5 min
SIFCA	30 min

- 5.- Contar las muestras a diferentes tiempos de decaimiento en el analizador multicanal, donde la detección de radiación emitida por la muestra se lleva a cabo mediante un detector de germanio hiperpuro, obteniéndose la información por medio del "software" incluido en la tarjeta multicanal.
- 6.- Interpretar la información obtenida anteriormente, identificando los elementos presentes en la muestra, mediante las energías de los fotopicos y con los tiempos de irradiación y de decaimiento.

#### 4.3 MUESTREO DE RESINAS DE LECHO MIXTO.

Apartir de la puesta en marcha del reactor nuclear de investigación tipo TRIGA MARK III, se han acumulado 2400 l de resina agotada de lecho mixto, provenientes del sistema desmineralizador del agua del reactor. Con el objeto de evaluar el grado y tipo de contaminación radiactiva de las resinas agotadas, así como, el estado de deterioro físico-químico de las mismas, es necesario tomar muestras representativas de cada lote, a fin de, asignar un uso adecuado, ya sea reusándolas previo tratamiento de descontaminación y regeneración ó bien desechándolas previa descontaminación radiactiva.

La toma de muestras de resinas se realiza en base a la medición de la contaminación superficial de cada lote de resinas, tomando en cuenta las precauciones radiológicas adecuadas para evitar el contacto directo con las resinas, previniendo principalmente derrames, salpicaduras, contacto ó ingestión. Las precauciones las determinan el personal de seguridad radiológica, en base a la radiación detectada alrededor de los lotes.

Aún cuando el nivel de radiación es bajo, es de suponerse que la vida media de los radionúclidos que contaminan a las resinas es alto, debido a que hay lotes con resinas de 10 años de antigüedad, lo cual indica que hay isótopos radiactivos de vida media muy larga. Por consecuencia las medidas de seguridad radiológica son estrictas en cuanto a su control y manejo.

Como medida de control de las resinas agotadas se registran inicialmente los siguientes datos: número de lote; tipo de resina; fecha de recarga de las resinas al sistema de limpieza; fecha al término del ciclo de intercambio; fecha en que se toma la muestra; número de muestra y rapidez de exposición a la radiación alrededor del lote.

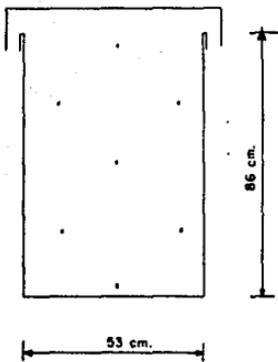
El manejo de resinas depende del nivel de exposición a la radiación alrededor de los lotes. Este nivel se muestra en la tabla 4.1. De acuerdo al nivel de radiación se deriva en las siguientes opciones: utilizar blindaje radiológico para su manejo o bien evitando el contacto directo utilizando el vestuario y dispositivos adecuados para su manejo.

Tabla 4.1 Rápidez de exposición a la radiación de lotes de resinas contaminadas.

Lotes de resinas envasadas en recipientes de polietileno.	Rápidez de exposición en mR/h. Detector RM-14
Lote No. 1	0.6
Lote No. 2	0.3
Lote No. 3	0.4
Lote No. 4	0.25
Lote No. 5	0.1
Lote No. 6	0.1
Lote No. 7	1.5
Lote No. 8	0.6
Lote No. 9	0.6
Lote No. 10	0.4
Lote No. 11	1.5
Lote No. 12a	1.5
Lote No. 12	1.5

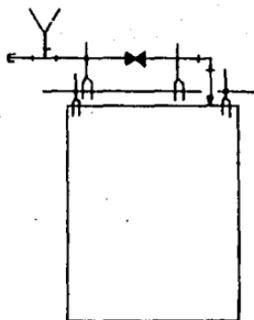
Los dispositivos para la toma de muestras consiste básicamente en un extractor de muestras de resinas y de un sistema para la recolección de muestras, tal como se muestra en la figura 4.3.

a) En la figura 4.3a se muestra el dibujo de un recipiente de almacenamiento de resinas agotadas, donde se marcan los puntos de interés de la toma de muestras de resinas, de tal forma que se tomen 14 muestras a partir de 7 puntos para lograr coleccionar una



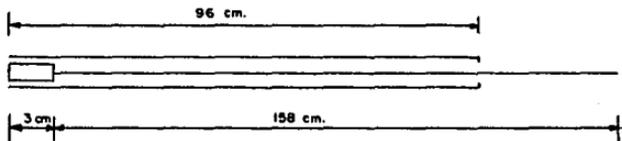
Recipiente de almacenamiento  
de resinas agoladas

(a)



Sistema para recolectar  
las muestras de resinas agoladas

(c)



Dispositivos para toma de muestras  
(b)

Figura 4.3 Dispositivos para la toma de muestras de resinas.

muestra representativa de aproximadamente 1 litro.

b) El extractor consiste de un tubo de cobre de 980 mm de longitud con un diámetro nominal de 12.7 mm, provisto en su parte inferior de un tapón de plástico que permite sellar y deslizar el vástago a través del interior del tubo del extractor de tal manera que al hacer el sifón se pueda extraer muestras de aproximadamente 120 ml (ver figura 4.3(b)).

c) Sistema para recolección de muestras de resinas. Consiste de un embudo para recolectar la muestra que proviene del extractor de muestras. El embudo se coloca en un tubo de PVC de 12.7 mm de diámetro y una válvula de globo de 12.7 mm permite controlar el desalojo de la resina a los frascos recolectores de resina (ver figura 4.3(c)).

El vestuario que se recomienda para el manejo de resinas de bajo nivel de radiación es el siguiente: overol, guantes de hule, casco con careta y cubre zapatos de plástico.

Asignación de tareas al personal que tomara las muestras.

- a) Una persona para introducir el extractor de muestras al tanque de almacenamiento.
- b) Otra persona para el manejo del sistema recolector de muestras, abriendo y cerrando la válvula de paso para el desalojo de las resinas.
- c) Una tercera persona, será un auxiliar de seguridad, el cual manejará solamente material libre de contaminantes, como son, frascos recolectores, agua de arrastre para el extractor de muestras y el embudo recolector de muestras.

El procedimiento para la toma de muestras de resinas contaminadas radiactivamente con bajos niveles de radiación se

describe a continuación.

- 1.- De acuerdo a la figura 4.3Ca) marcar los puntos de interés de las tomas de muestras en los recipientes de almacenamiento en las resinas agotadas.
- 2.- Etiquetar debidamente los frascos.
- 3.- Preparar el material a utilizar.
- 4.- El personal que realice la toma de muestra debe contar con todo el equipo de seguridad.
- 5.- Iniciar la toma de muestras introduciendo el extractor de muestras en el tanque de almacenamiento de resinas agotadas, con el vástago colocado en la parte inferior del tubo. Al tener el tubo y el vástago en el punto de interés de muestreo, succionar lentamente la resina llevando el vástago a la mitad del tubo muestreador. Vaciar la resina en el sistema recolector deslizando el vástago hacia adelante.
- 6.- Abrir la válvula de recolección de resinas, adicionando agua para el desalojo de resinas hacia los frascos de muestreo. Etiquetar debidamente y tapar los frascos. En caso de que exista contaminación por derrame, lavar los frascos canalizando el agua sobre los tanques de almacenamiento de resinas.

Al finalizar la toma de muestras monitorear la ropa y el equipo para asegurar que no exista contaminación por salpicadura.

#### 4.4 LIMPIEZA DE RESINAS

##### 4.4.1 Generalidades.

Muchas veces aún tomando todas las precauciones, las resinas se ensucian y pierden su efectividad debido a la acumulación de diversos tipos de contaminantes, tales como:

- a) Materia orgánica.
- b) Acumulación de coloides.
- c) Aceite.
- d) Materiales insolubles (hidróxidos, sulfatos, sílice, etc)
- e) Hierro en suspensión.
- f) Resinas fragmentadas.

Las resinas que se han almacenado por largo tiempo se contaminan irreversiblemente con materia orgánica, sólidos en suspensión, aceite, etc.. La degradación y ensuciamiento de las resinas también ocurre durante su almacenamiento, lo que propicia el crecimiento de bacterias y algas en torno al agua que cubre las resinas. La contaminación bacteriológica debe eliminarse para evitar el taponamiento de la salida del agua y para evitar la turbidez y coloración del agua. Además de otros contaminantes al que se exponen las resinas, esta el dejarlas secar, situación que provoca la fractura de la mayoría de las resinas.

Para eliminar la contaminación bacteriológica las resinas se esterilizan ya sea con permanganato de potasio en concentraciones de 500 ppm o con una solución de hipoclorito de sodio al 1% como cloro libre. También es posible esterilizar las resinas por irradiación gamma, utilizando una fuente radiactiva de Co-60 como emisor gamma.

Los coloides y sólidos en suspensión aún en pequeñas cantidades forman aglomeraciones, al igual que los finos, que son resinas fragmentadas. Estas aglomeraciones causan problemas de

sodio al 2% a fin de reducir el ion férrico a ion ferroso que es más soluble.

Cuando el ion ferroso se oxida a férrico y se precipita en las resinas se debe eliminar con ácido clorhídrico. Es muy importante tomar en cuenta la corrosividad del ácido clorhídrico, especialmente en lo relacionado con los materiales de construcción, es recomendable utilizar inhibidores de corrosión, tal como el ácido ascórbico.

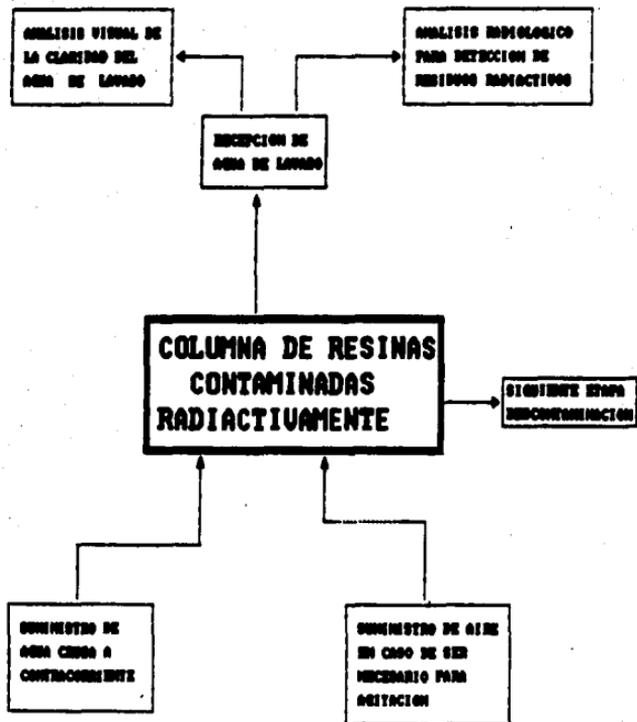
Las resinas fragmentadas se conocen como finos porque pasan a través de una malla de 0.3 mm (malla No.80), los finos son eliminados aplicando agua en contracorriente. Las causas que originan finos son los choques físicos, osmóticos, la erosión mecánica y la alta pérdida de presión. Los finos tienden a ocupar los espacios vacíos del lecho y empaquetario, causando problemas de pérdida de presión, provocando agrietamiento del lecho y la formación de un camino preferencial.

En general la limpieza de las resinas para eliminar materia orgánica, partículas en suspensión, coloides y resinas degradadas, se pueden eliminar aplicando agua cruda a contracorriente, hasta lograr que el agua de lavado este libre de turbidez.

#### 4.4.2 Sistema de limpieza de resinas de lecho mixto.

Las operaciones básicas que se llevan a cabo para la limpieza de resinas se pueden apreciar en la figura 4.4 donde se presenta el diagrama de bloques del sistema de limpieza.

La limpieza de resinas básicamente consiste en introducir agua por el fondo de una columna de vidrio empaquetada con resinas, con el objeto de arrastrar las partículas sólidas del lecho de resinas hasta obtener un agua de lavado clara, así mismo por este medio, se suministran los productos de limpieza para cada caso en particular, de ser necesario. Con el objeto de remover las impurezas es necesario agitar el lecho levemente introduciendo aire por el fondo



**Figura 4.4. Diagrama de bloques del proceso de limpieza de resinas.**

de la columna. El agua residual que sale por la parte superior de la columna se recupera debido a la presencia de resinas fragmentadas, que pueden acarrear iones radiactivos. Por esta razón el agua residual debe analizarse para detectar cualquier partícula radiactiva. Esto se hace por la técnica de espectrometría gamma. De existir trazas radiactivas de vida media larga el agua de lavado no podrá desecharse por el drenaje. El agua de lavado se puede evaporar para concentrar los desechos radiactivos.

#### 4.4.3 Descripción del equipo de limpieza.

El equipo de limpieza se compone de una columna donde se aloja el lecho de resinas, las cuales se soportan mediante una malla que permite el paso del fluido a través del lecho. Dos tanques para coleccionar fluidos de servicio a la columna, uno de ellos para proporcionar el fluido de limpieza con flujo controlado y el otro destinado al almacenamiento del agua de lavado. El sistema de limpieza se puede observar en la figura 4.5.

Las características de los componentes del sistema de limpieza de resinas se muestra en la tabla 4.1 referido a la figura 4.5, también se describe el uso de cada componente.

TABLA 4.1. CARACTERISTICAS DE LOS COMPONENTES PARA LA LIMPIEZA, DE RESINAS.

COMPONENTE	DESCRIPCION	DIMENSIONES
V-1	Válvula de teflón, reguladora de flujo	6.35 mm
V-2	Válvula de alimentación de agua a la parte inferior de la columna.	Pinzas Mohor
V-4	Válvula de suministro de aire a la columna para agitación de las resinas	
V-5	Válvula de descarga de resinas catiónicas.	
V-6	Válvula de alivio y de descarga del producto de agua de lavado de las resinas al tanque T-2.	

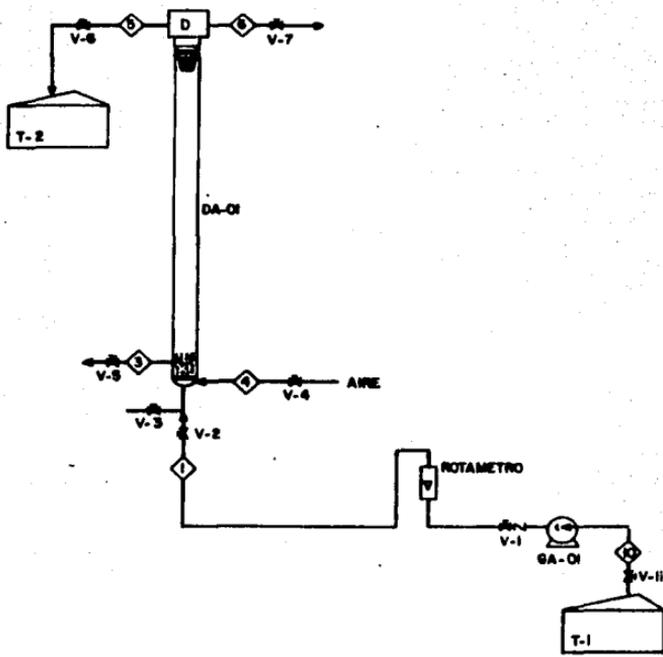


Figura 4.5. Sistema de limpieza de resinas.

V-10	Válvula de salida del tanque T-4 para la recirculación de agua durante la separación.	
V-11	Válvula de descarga de agua a la bomba GA-01.	
GA-01	Bomba de alimentación de agua, de velocidad variable, flujo máximo 5 l/min. -- mínimo 0.5 l/min.	10x10x20cm.
T-1	Tanque de almacenamiento de agua desmineralizada para enjuague de resina	Capacidad 10 litros
T-2	Tanque de almacenamiento para la recuperación de desechos de agua de lavado.	Capacidad 20 litros
DA-01	Columna de vidrio "Payrex", vertical, - provista en su parte superior de una junta esmerilada tipo hembra # 19, y un distribuidor con junta macho, de 120 x 120 mm acondicionado con dos salidas para conexión de manguera de hule latex. La primera sirve para desalojar el agua de lavado por medio de la válvula V-5; la segunda para el desalojo de las resinas. En el fondo se coloca una malla de acero inoxidable No. 325, utilizada como soporte para las resinas y dejar pasar los fluidos. La parte inferior de la columna está provista de tres salidas para conexión de hule. Una de las salidas está situada por encima del nivel de la malla - para el desalojo de las resinas catiónicas. Las otras dos están situadas por abajo del nivel de la malla, una colocada lateralmente para el suministro de aire y la otra colocada verticalmente para la entrada de agua.	Longitud: 900 mm ± 20mm Diámetro ext. 45 mm ± 2mm Espesor de pared: 2 mm Conexiones para manguera de hule de 50 mm de longitud y 7 mm de diámetro.

#### 4.4.4 Procedimiento de limpieza de resinas con agua cruda.

Haciendo uso del equipo mostrado en la figura 4.5 seguir los siguientes pasos para la limpieza de resinas.

- a) Cerrar todas las válvulas del sistema de limpieza.
- b) Quitar el distribuidor (D), adicionar 350 ml de resinas a la

columna DA-01, a través de un embudo de vidrio y mediante una piseta con agua arrastrar las resinas hacia el interior de la columna. Retirar el embudo y tapar la columna con el distribuidor.

c) Abrir las válvulas V-2 y V-6, encender la bomba GA-01 abrir lentamente la válvula V-1, hasta obtener un flujo de 450 ml/min, lo que equivale aproximadamente a una expansión del lecho del 100%. Colectar el agua de lavado en el tanque T-2. Mantener el flujo de agua hasta obtener la claridad óptica deseada.

d) Suspender el suministro de agua cerrando las válvulas V-1 y V-2. Abrir la válvula V-3 para drenar el agua de la columna, hasta obtener un nivel de agua de 100 mm por arriba de la resina, cerrar la válvula V-3.

e) Agitar lentamente las resinas al abrir la válvula V-4, suministrando aire a la columna.

f) Cerrar nuevamente todas las válvulas y repetir el punto e) hasta obtener un agua de lavado clara.

g) Verificar la claridad del agua, de acuerdo al criterio propio.

h) Analizar el agua residual de lavado por la técnica de espectrometría gamma para detectar cualquier traza de material radiactivo arrastrado durante el lavado.

i) De encontrarse radionúclidos en el agua de lavado, evaporar el agua residual para concentrar las impurezas radiactivas.

#### 4.4.5 Resultados .

Del análisis por espectrometría gamma del agua de lavado de las resinas, se encontraron los siguientes radionúclidos:

Tabla 4.2 Resultados del análisis por espectrometría gamma del agua de lavado de las resinas, donde se muestra la actividad (A), de cada lote en Bequerels por litro (Bq/l) para cada elemento encontrado.

Muestra de la resina No 1

Isótopo	-	ACBq/l)
Cs-137	-	3.2 ± 16.8%
Co-60	-	404.3 ± 3.5%
K-40	-	7.3 ± 14.0%

Muestra de la resina No 2

Isótopo		ACBq/l)
Co-60		Inferior a 2.0

Muestra de la resina No 3

Isótopo		ACBq/l)
Co-60	-	Inferior a 1.8

Muestra de la resina No 4

Isótopo		ACBq/l)
Co-60	-	995.4 ± 4.5%

Muestra de la resina No 6

Isótopo		ACBq/l)
Co-60		Inferior a 2

Muestra de la resina No 7

Isótopo		ACBq/l)
Co-60	-	4.0 ± 3.7%
K-40	-	40.3 ± 16.8%

Muestra de la resina No 8

Isótopo		ACBq/l)
Co-60	-	6.0 ± 14.5%

Muestra de la resina No 10

Isótopo		ACBq/l)
Co-60	-	319.0 ± 3.9%
K -40	-	21.0 ± 27.8%

Muestra de la resina No 11

Isótopo		ACBq/l)
Ra-226	-	Inferior a 42.2
Pb-214	-	Inferior a 3.7
Bi-214	-	Inferior a 3.5
Co-60	-	95.0 ± 5.7%

Muestra de la resina No 12

Isótopo		ACBq/l)
Pb-214	-	8.9 ± 10 %
Bi-214	-	10.4 ± 10.9%
Co-60	-	30.5 ± 7.4%

## 4.9 DESCONTAMINACION DE RESINAS

### 4.9.1 Generalidades.

Las resinas de intercambio iónico agotadas que se han usado en la columna desmineralizadora del reactor han intercambiado diversos iones radiactivos, los cuales hacen que las resinas sean clasificadas como desechos radiactivos de bajo nivel. (menor a 800 CPN, ver Tabla 3.2).

Aun cuando no todos los lotes de resinas puedan ser reutilizados debido al deterioro físico-químico, en que se encuentran, es conveniente desecharlas y concentrar las impurezas radiactivas para su contención. Sobre este punto hay métodos que permiten reducir el volumen de resinas por compactación para su desecho final<sup>(16)</sup>.

Comunmente la descontaminación de resinas se lleva a cabo por ultrasonido y por electrodiálisis.

a) Tratando las resinas ultrasónicamente<sup>(16)</sup>, es posible remover cerca del 80% de los productos de corrosión atrapados en las columnas con resinas, tales como, óxidos de hierro y Co-60 entre los más comunes, sin causar destrucción mecánica a la estructura copolimérica de la resina. La técnica consiste en hacer pasar una onda de ultrasonido a través del lecho de resinas, el paso de una corriente de agua eluye los contaminantes no disueltos que se encuentran alrededor de las resinas.

b) Electrodiálisis<sup>(17)</sup>. El proceso consiste en el paso de una corriente eléctrica a través del lecho de resinas agotadas, en una celda electrolítica, provista de membranas selectivas aniónicas y catiónicas, además del paso de una solución diluida 0.01 M de LiOH que intercambia los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{OH}^-$  por los iones radiactivos, los cuales son transportados a las membranas selectivas, así por ejemplo, los iones  $\text{Cs}^+$  se depositan en la membrana catiónica y los

iones  $I^-$  en la membrana aniónica.

La técnica que se utilizó para la descontaminación de las resinas provenientes del sistema de limpieza del reactor, a nivel laboratorio, consiste en hacer pasar una solución de NaCl al 10% a través del lecho de resinas agotadas, para intercambiar los iones radiactivos respectivamente por iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  respectivamente. Controlando los parámetros de operación tales como: velocidad del fluido, tiempo de contacto, temperatura de la solución descontaminante y selectividad.

Aún cuando la selectividad de las resinas catiónicas y aniónicas por los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  es baja, respecto de la mayoría de los iones radiactivos el proceso de selectividad se invierte al aumentar la concentración de iones sodio y cloro<sup>(20)</sup>.

Las ventajas de la descontaminación radiactiva en el ciclo sodio y cloro son las siguientes:

- a) No se requiere de un equipo sofisticado y por consiguiente la inversión es baja.
- b) Se logra una descontaminación completa de las resinas.
- c) Se puede escalar fácilmente a nivel semi-industrial.
- d) Se pueden concentrar las impurezas por evaporación de la solución salina.

Las desventajas se pueden resumir de la siguiente manera:

- a) Cuando la solución de NaCl entra en contacto con el lecho de resinas hay un desprendimiento de hidrógeno no intercambiado.
- b) Se utilizan aproximadamente 6 litros de solución de NaCl al 10% por cada litro de resina contaminada. Lo que genera una cantidad de desechos.

#### 4.5.2 Mecanismos de reacción.

Los iones radiactivos son retenidos más fuerte que otros iones debido a su alto peso molecular. Por esta razón es difícil

removerlos cuando se regenera con ácidos y bases .

La sustitución de estos radionúclidos en la estructura de la resina se logra con soluciones que contengan iones con un peso molecular más alto que los iones  $H^+$  y  $OH^-$ , provenientes de ácidos y bases. Tomando en cuenta la concentración adecuada de la solución para lograr la sustitución de los iones radiactivos por los iones de la solución descontaminante.

Para ejemplificar la descontaminación de resinas catiónicas y aniónicas, se dan las reacciones de intercambio entre iones radiactivos  $Co-60^{++}$  y  $I-131^-$  por iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  respectivamente.



Otra reacción química importante que ocurre durante la descontaminación radiactiva, es la que da lugar al desprendimiento de hidrógeno, proveniente del ión migratorio del grupo funcional  $R-SO_3H$ . El ión hidrógeno no intercambiado se debe a que por mantener la conductividad eléctrica a  $1 \mu\text{mhos/cm}$  ha de retirarse la resina cuando la conductividad a la salida del desmineralizador sobrepasa los  $2 \mu\text{mhos/cm}$ , de tal forma que las resinas se retiran teniendo aún lugares activos en la forma regenerada ( $H^+$  y  $OH^-$ ). Parte de las resinas aniónicas que están en la forma  $OH^-$ , generalmente intercambian su grupo activo con el  $CO_2$  del medio ambiente que se disuelve en el agua. El hidrógeno remanente de las resinas catiónicas se libera cuando entra en contacto con la solución concentrada de cloruro de sodio, de acuerdo a la reacción siguiente:



De aquí, que cuando se agrega la solución de cloruro de sodio para descontaminar las resinas se deba esperar a que se libere el

hidrógeno, para después continuar con el proceso. Al término del proceso las resinas catiónicas adquieren la forma sódica, en tanto que las resinas aniónicas quedan con su grupo activo en la forma cloro. Esta forma es deseable al caracterizar las resinas donde se requiere uniformidad de resultados<sup>(18)</sup>.

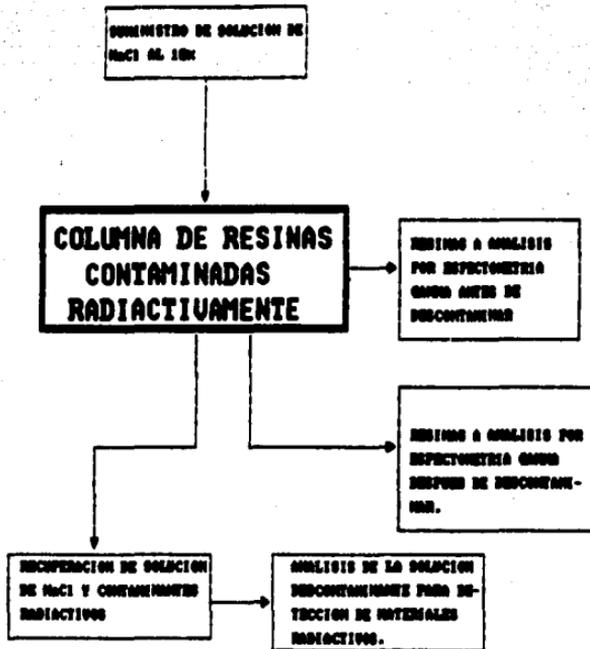
#### 4.5.2 Parte experimental.

El proceso de descontaminación radiactiva de resinas de intercambio iónico que se implementó en el Centro Nuclear de México, consiste en hacer pasar una solución de cloruro de sodio al 10% por la parte superior del lecho de resinas. El proceso de descontaminación se explica brevemente en la figura 4.6. Por la parte inferior de la columna se recibe la solución de cloruro de sodio junto con los contaminantes radiactivos. Una muestra de solución descontaminante se analiza por la técnica de espectrometría gamma para ver el grado y tipo de iones radiactivos removidos. Terminando el proceso de descontaminación se enjuaga la columna de resinas con agua limpia para eliminar la solución de cloruro de sodio.

Por otro lado, una pequeña muestra de resina contaminada se manda a analizar por la técnica de espectrometría gamma para ver el grado y tipo de iones radiactivos que contienen las resinas (ver la tabla 4.4 de resultados). Después de concluir el proceso de descontaminación se toma otra muestra de resinas y se analiza por espectrometría gamma, para verificar la remoción satisfactoria de la contaminación radiactiva.

#### Material y Equipo.

El equipo empleado se muestra en la figura 4.7 y se describe en la tabla 4.3. Para el seguimiento de los isótopos radiactivos se utiliza el detector RM-14, descrito en el capítulo 3.



**FIGURA 4.6 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE DESCONTAMINACION.**

Reactivos.

Solución de cloruro de sodio (100 g/l).

Procedimiento.

1.- Inicialmente se toma una muestra de resina para ser analizada por la técnica de espectrometría gamma (ver punto 4.1).

2.- Se mide el fondo radiactivo con el detector RM-14 en el área donde se va a proceder a descontaminar las resinas. Anotar la lectura promedio que marque el detector en cuentas por minuto.

3.- Hacer uso del equipo mostrado en la figura 4.7 (pag. 62), cerrar todas las válvulas (V-2 a V-5) de la parte inferior de la columna DA-01 y se adiciona por la parte superior la solución de cloruro de sodio al 10%. Abrir la válvula V-3 para que la solución entre en contacto con el lecho de resinas. Esperar a que se liberen los gases para seguir agregando la solución descontaminante y regular el flujo a 20-25 ml/min. Estimar el volumen de solución requerida como 6 veces el volumen de resinas. El efluente se colecta en el recipiente T-3, para su posterior análisis por espectrometría gamma.

4.- Registrar las cuentas por minuto cada 200 ml de solución de cloruro de sodio gastados, con el detector RM-14.

5.- Suspender la adición de solución de cloruro de sodio cuando el detector marque la lectura de fondo o bien cuando marque una lectura cercana al fondo radiactivo.

6.- Enjuagar las resinas con 3 volúmenes de lecho de resina para eliminar los residuos de sal.

7.- Comprobar su descontaminación analizando las resinas por la técnica de espectrometría gamma.

TABLA 4.3. CARACTERISTICAS DE LOS COMPONENTES PARA LA DESCONTAMINACION Y SEPARACION DE RESINAS.

COMPONENTE	DESCRIPCION	DIMENSIONES
V-1	Válvula de teflón, reguladora de flujo	6.2 mm
V-2	Válvula de alimentación de agua a la parte inferior de la columna.	Pinzas Mohor
V-3	Válvula de descarga de desechos, provenientes de la descontaminación de resinas al tanque de almacenamiento T-3.	
V-4	Válvula de suministro de aire a la columna para agitación de las resinas	
V-5	Válvula de descarga de resinas catiónicas.	
V-6	Válvula de alivio y de descarga del producto de agua de lavado de las resinas al tanque T-2.	
V-7	Válvula de salida de resinas aniónicas a la columna receptora DA-02.	
V-8	Válvula de descarga de resinas aniónicas para su posterior regeneración.	
V-9	Válvula para formar un circuito cerrado y recircular agua en la separación de las resinas.	
V-10	Válvula de salida del tanque T-4 para la recirculación de agua durante la separación.	
V-11	Válvula de descarga de agua a la bomba GA-01.	
V-12	Válvula de suministro de solución descontaminante a la columna DA-01.	
GA-01	Bomba de alimentación de agua, de velocidad variable, flujo máximo 5 l/min mínimo 0.5 l/min.	10x10x50cm.
T-1	Tanque de almacenamiento de agua desmineralizada para enjuague de resina	Capacidad 10 litros
T-2	Tanque de almacenamiento para la recuperación de desechos del agua de lavado.	Capacidad 20 litros
T-3	Tanque de almacenamiento para la recuperación de desechos	Capacidad 20 litros

# FALLA DE ORIGEN

LISTA DE EQUIPO	
CLAVE	DESCRIPCION Y CARACTERISTICAS
DA-01	COLUMNA DE VIDRIO CON MALLA No. 300 PARA RESINAS RECOLDADAS ALTURA = 90 cm Ø = 4,5 cm
DA-02	COLUMNA DE VIDRIO PARA COLECCION DE RESINAS ANIONICAS
DA-03	COLUMNA DE VIDRIO PARA RETENCION PREVENTIVA
GA-01	MICROBOMBA, FLUJO MAX.=5 l/min CAP. MIN. 8,5 l/min.
T-1	TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE AGUA PARA LIMPIEZA DE RESINAS. CAP.=10 l.
T-2	TANQUE DE RECEPCION DE AGUA DE AGUA DE LIMPIEZA CAP. MIN. 10 l.
T-3	TANQUE DE RECEPCION DE SOLUCION DE DESCONTAMINACION. CAP. 4 l.
T-4	TANQUE DE RECIRCULACION DE AGUA PARA SEPARACION DE RESINAS CAP. 4 l.
U1-U12	VALVULA DE PINZAS MOHR
1 a 10	LINEA DE MULE LATEX PARED GRUESA.

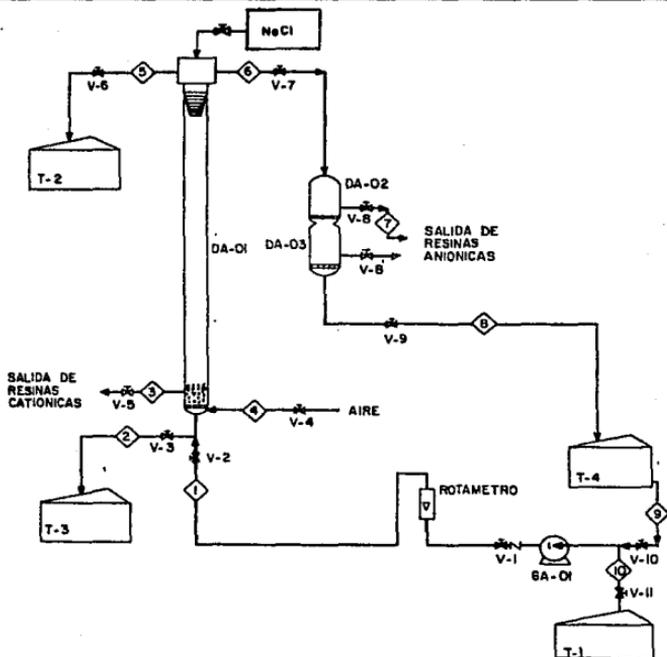


Figura 4.7 Diagrama de flujo del sistema de descontaminación y separación de resinas.

T-4	Tanque de almacenamiento para recirculación de agua, utilizado en la separación	Capacidad 10 litros
DA-01	<p>Columna de vidrio "Payrex", vertical, - provista en su parte superior de una junta esmerilada tipo hembra # 19, y un distribuidor con junta macho, de 120 x 120 mm acondicionado con dos salidas para conexión de manguera de hule latex. La - primera sirve para desalojar el agua de lavado por medio de la válvula V-8; la - segunda para el desalojo de las resinas. El fondo tiene una malla de acero inoxidable No. 325, utilizada, como soporte - para las resinas y dejar pasar los fluidos. La parte inferior de la columna está provista de tres salidas para conexión de hule; una de las salidas está situada por encima del nivel de la malla - para el desalojo de las resinas catiónicas. Las otras dos están situadas por abajo del nivel de la malla, una colocada lateralmente para el suministro de aire y la otra colocada verticalmente para la entrada de agua.</p>	<p>Longitud: 900 mm ± 20mm  Diámetro ext. 45 mm ± 2mm  Espesor de pared: 2 mm  Conexiones para manguera de hule de 50 mm. de longitud y 7 mm de diámetro</p>
DA-02	<p>Columna de vidrio "Pyrex", para coleccionar la resina aniónica en el proceso de separación. La columna tiene dos mallas de acero inoxidable No. 325. Una situada al fondo de la columna para dejar fluir el agua que retorna a la columna DA-01, además de retener las resinas que son arrastradas con el agua.</p>	<p>180 mm de longitud y 45 mm de diámetro.</p>

#### 4.5.3 Resultados.

En la tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos del análisis por espectrometría gamma de resinas contaminadas radiactivamente. Aquí se observa el tipo de contaminante por elemento y la actividad en Bequerels (Bq) para cada resina. La actividad total de la resina es la suma de las actividades de cada elemento.

La manera como se comprobó la descontaminación de las resinas, fue al comparar los espectros de emisión que se obtienen del análisis por espectrometría gamma, antes de descontaminar y después de ser sometidas al proceso de descontaminación.

A continuación se muestra como un ejemplo los resultados del seguimiento de la descontaminación radiactiva de la muestra de resinas No. 12. El primer espectro de emisión (figura 4.8) muestra los contaminantes de la resina mezclada No. 12. Al final del espectro se listan las energías en Kev para los fotopicos marcados. Esta resina contiene materiales de corrosión como: Co-60, Mn-54, Co-58 y Zn-65. El Co, Mn y el Zn se forman apartir de las impurezas disueltas en el agua que se activan en el núcleo del reactor.

La energía de activación de cada elemento se obtiene de tablas denominadas "Energías de activación de isotopos"<sup>(14)</sup>.

Las energías que aparecen listadas en la parte inferior del espectro de emisión de la resina mezclada No. 12, corresponden a los siguientes elementos:

Energía Kev	Elemento
50.37	Co-58
59.62	Pa-223
88.24	Cd-109

158.03	Te-129
511.15	Na-22
810.00	Co-58
834.84	Mn-54
1115.56	Zn-65
1173.27	Co-60
1332.48	Co-60

Los espectros de la figura 4.9 y 4.10 corresponden a la misma resina, solo que descontaminada y separada en aniónicas y catiónicas.

En estos espectros se puede observar que los fotopicos característicos para cada radionúclido de la muestra tratada han sido eliminados durante el proceso de descontaminación radiactiva. Los fotopicos que se observan en la figura 4.9, donde se analiza la resina aniónica corresponden al Cloro-36 y Argón-41. La presencia de estos radionúclidos de vida media corta obedece a que se utilizó agua desmineralizada, proveniente de la piscina del reactor, para transportar las resinas al recipiente destinado al análisis.

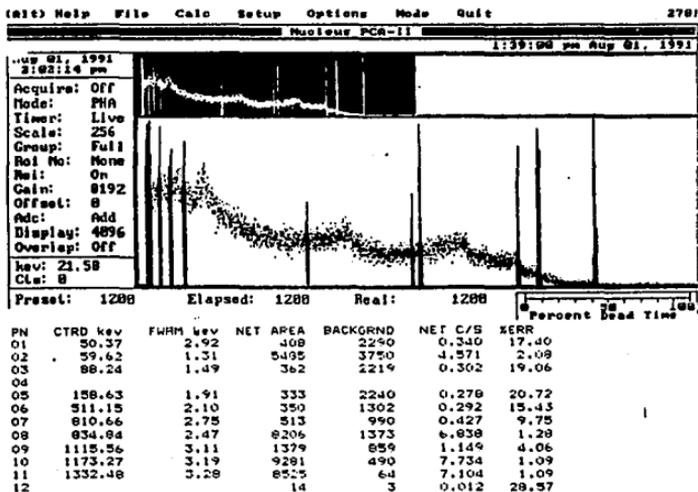
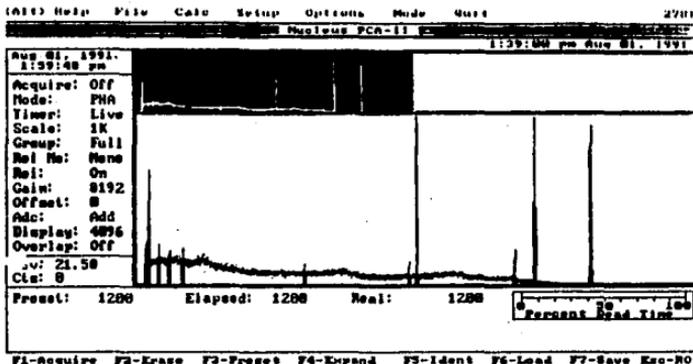


Figura 4.8 Espectro que muestra los fotorpicos contaminantes. resina mezclada 12.

```

(alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit
                                         278K
                                         Nucleus PCA-11
                                         12:10:00 am Aug 31, 1991
Aug 31, 1991
12:29:23 am
Acquire: Off
Mode: PMA
Timer: Live
Scale: 256
Group: Full
Ref No: None
Ref: On
Gain: 8192
Offset: 0
Adc: Add
Display: 4896
Repeat: Off
Rev: 25.29
Cts: 0
Preset: 1280 Elapsed: 1280 Real: 1280
                                         Preset Read Time
F1-Acquire F2-Erase F3-Preset F4-Expand F5-Ident F6-Load F7-Save Esc-NOI

```

Figura 4.9 Resina aniónica 12 descontaminada.

(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit 278X

Nucleus PCA-II		11:30:15 am Aug 01, 1991
Aug 01, 1991 11:30:30 am		
Acquire: Off		
Mode: PHA		
Timer: Live		
Scale: 256		
Group: Full		
RoI No: 1		
Hi: On		
Gain: 8192		
Offset: 8		
Adc: Add		
Display: 4096		
Overlap: Off		
kev: 666.74		
Cls: 1		
Preset: oo	Elapsed: 1281	Real: 1288
ROI Int: 44 ± 7	ROI Mt: 17 ± 8	Percent Dead Time
Centroid: 661.87 kev	FWHM: 2.19 kev	FuW: 3.38 kev

F1-Acquire F2-Erase F3-Preset F4-Expand F5-Ident F6-Lead F7-Save Esc-ROI

(Alt) Help File Calc Setup Options Mode Quit 278X

Nucleus PCA-II		11:53:44 am Aug 01, 1991
Aug 01, 1991 12:14:13 am		
Acquire: Off		
Mode: PHA		
Timer: Live		
Scale: 256		
Group: Full		
RoI No: None		
Hi: On		
Gain: 8192		
Offset: 8		
Adc: Add		
Display: 4096		
Overlap: Off		
kev: 25.29		
Cls: 8		

Figura 4.10 Resina catiónica 12 descontaminada.

SEPARACION	RADIOISOTOPO	ACTIVIDAD EN Bq/g
RM-1	Cs-137	0.1451
RM-1	Ce-60	0.0151
RM-2	Ku-138	0.0514
RM-2	Cs-137	0.0509
RM-2	Sr-90	0.2479
RM-2	Ce-60	1.7524
RM-3	Ce-141	0.0575
RM-3	Ce-60	0.2408
RM-4	Ce-60	0.0525
RM-7	Cs-137	0.0702
RM-7	Ce-60	3.2757
RM-8	Cs-137	0.0569
RM-9	Ku-134	0.0774
RM-9	Ku-138	3.0610
RM-9	Cs-137	0.0519
RM-9	Ce-60	3.0667
RM-10	Ce-141	0.0373
RM-10	Ba-131	0.1620
RM-10	Cs-137	0.0373
RM-10	Ce-60	1.3740
RM-11	Ce-141	0.1331
RM-11	Cs-137	0.1392
RM-11	Mn-54	0.1002
RM-11	Ce-60	6.0000
RM-12	Sr-117	0.1196
RM-12	Sr-90	0.2997
RM-12	Ga-72	0.0907
RM-12	Sn-65	1.0705
RM-12	Ce-60	3.2305

Tabla 4.4 .- RESULTADOS CUALITATIVOS Y CUANTITATIVOS DEL ANALISIS POR ESPECTROMETRIA GAMMA DE RESINAS DE LECNO NIXTO .

CAPITULO 5  
REGENERACION DE RESINAS DEL REACTOR.

5.1 SEPARACION DE RESINAS DE LECHO MIXTO.

La separación de resinas de lecho mixto en aniónicas y catiónicas, es necesaria para su posterior regeneración, debido a que el grupo activo de las resinas aniónicas ( $\text{N(CH}_3)_3\text{Cl}$ ) se regenera con una solución básica y el grupo activo de las catiónicas ( $\text{SO}_3\text{Na}^+$ ) se regenera con solución ácida.

La separación de resinas se puede lograr mediante las operaciones básicas que a continuación se mencionan:

- 1.- Flotación y decantación.
- 2.- Sedimentación gravitacional.
- 3.- Fluidización del lecho (sólido-líquido).
- 4.- Centrifugación.

Flotación y decantación.

El proceso de flotación y decantación para la separación de resinas, se logra debido a la diferencia de densidades entre las resinas aniónicas y catiónicas. Tomando en consideración que la dirección del movimiento de la partícula de un sólido en el seno de un fluido permaneciera en la superficie o en el fondo, según sea la densidad relativa del sólido respecto a la del fluido. Para lograr que las resinas menos densas (aniónicas) floten en el seno de un líquido, se aumenta la densidad del líquido hasta igualar su densidad con las de las resinas aniónicas

Lo anterior se logra utilizando una solución de cloruro de sodio o de hidróxido de sodio. En la tabla 5.1 se dan las concentraciones que proporcionan una densidad igual a las resinas aniónicas.

Para lograr la completa separación de las resinas es necesario agitar, dejar reposar para decantar las resinas aniónicas.

#### Sedimentación gravitacional.

Se ha observado experimentalmente que manteniendo una relación de altura (L)/diámetro (D) = 3 en una columna vertical, expandiendo el lecho de resinas al 100% y aplicando un flujo de agua a contracorriente a razón de 0.02 l/min por cada centímetro cuadrado de resinas, es posible separar el lecho de resinas en catiónicas y aniónicas. Esto se debe a la diferencia de sus densidades. Al suspender bruscamente el flujo a través del lecho, generalmente se forman cuatro fases por asentamiento que comprenden: resinas degradadas que se encuentran como finos; resinas aniónicas; resinas hinchadas y envenenadas; y finalmente las resinas catiónicas.

La velocidad de asentamiento de las esferas está determinado por su tamaño, forma y densidad, así como, por la naturaleza del líquido a través del cual se desplazan. Si las esferas no cambian de tamaño, forma o masa durante la sedimentación se consideran partículas discretas. Cuando se colocan en un líquido de menor densidad (menor a los valores mostrados en la tabla 5.1) es posible acelerar las partículas más pesadas hasta alcanzar una velocidad terminal, de tal forma que las resinas catiónicas se asienten en el fondo, seguidas por las resinas aniónicas.

Tabla 5.1 Concentración de soluciones para la flotación de resinas.

	Concentración (%)	Densidad g/cms
NaCl	10.3	1.12
NaOH	11	1.12
Resinas aniónicas		1.12
Resinas catiónicas		1.20

### Fluidización del lecho mixto.

Las resinas catiónicas y aniónicas que adquirieron la forma sodio y cloro respectivamente durante la descontaminación radiactiva favorece la separación, debido a que se acentúa la diferencia de densidades en ambas resinas. La fase catiónica más densa ocupa la parte inferior de la columna, en tanto que la fase aniónica ocupa la parte superior de la columna por ser menos densa. Al realizar el proceso continuo, es decir, limpieza, descontaminación, es posible separar las resinas para su posterior regeneración.

La separación se logra suministrando agua a contracorriente, de tal manera que al fluidizar el lecho se puede lograr el arrastre de las resinas aniónicas por la parte superior de la columna hacia el exterior de la misma. Después de varias observaciones el flujo de separación promedio es de 450 ml/min, por 350 cm<sup>2</sup> de resina mezclada.

Se puede aumentar la eficiencia de separación fluidizando el lecho con una solución de cloruro de sodio a una concentración de 100 g/l a 240 g/l. De esta manera se logra definir fácilmente las fases que constituyen el lecho mixto.

### Centrifugación<sup>(12)</sup>

Otra técnica de separación de resinas es utilizando un proceso de centrifugación. El proceso se lleva a cabo centrifugando las resinas con una solución de hidróxido de sodio al 15% en peso. Por esta técnica es posible desplazar las resinas aniónicas de las catiónicas. La principal ventaja de esta técnica es que las resinas aniónicas se recuperan en su forma regenerada con una eficiencia de separación del 95%.

### Eficiencia de separación.

Una vez que se separan las resinas se procede a su

identificación, ya que en ocasiones el color de las resinas no es un parametro definitivo de identificación, sino que es necesario verificar su separación añadiendo una solución indicadora de fenolftaleína. Las resinas catiónicas fuertemente ácidas no dan cambio de coloración con el indicador, en tanto que las resinas aniónicas fuertemente básicas dan un cambio de coloración púrpura.

Otra forma rápida de identificar las resinas es por el olor que despiden en su forma regenerada. Es característico de las resinas aniónicas un olor desagradable, en comparación con las catiónicas.

#### E.1.1 Parte experimental para separación de resinas.

De las técnicas analizadas para la separación de resinas, se conjuntaron la flotación, sedimentación gravitacional y la fluidización de un lecho sólido-líquido.

Esta técnica conjugada de varios elementos, permite obtener una separación rápida y eficiente (95%).

##### a) Equipo.

El equipo que se emplea en este procedimiento se describe en el punto 4.4.1, en la figura 4.7 se muestra el diagrama de flujo del equipo y en la tabla 4.3 se enlista la nomenclatura de la figura 4.7.

##### b) Reactivos

Solución al 10% de cloruro de sodio 5 litros.

##### c) Procedimiento.

1.- Adicionar 350 ml de resina a la columna principal (DA-01).

2.- Haciendo uso del equipo mostrado en la figura 4.7 colocar el distribuidor (D) en la columna DA-01.

3.- Teniendo todas las válvulas cerradas, abrir las válvulas: V-7, V-9, V-1, V-2, para permitir que el agua circule a contra corriente en circuito cerrado.

4.- Encender la bomba GA-01, introducir por el fondo de la columna solución de cloruro de sodio al 10%. Dejar que las resinas se asienten por sedimentación e incrementar el flujo hasta que las resinas aniónicas sean desplazadas y arrastradas hacia el exterior de la columna DA-01 y colectarlas en la columna DA-02. El flujo promedio para lograr la separación de las resinas aniónicas de las cationicas es de 1-2 l/min. Este flujo se debe ir incrementando parcialmente conforme se observa que las resinas aniónicas necesitan más flujo para separarse.

5.- Las resinas aniónicas que están en la columna DA-02 se colectan al abrir la válvula V-8 y cerrar la válvula V-9. De esta forma las resinas aniónicas salen por la línea 7.

6.- Una vez que la separación de las resinas aniónicas se ha concluido, se suspende el paso del fluido y se colectan las resinas cationicas a través de la válvula V-5, al introducir agua por la parte superior de la columna DA-01 o bien por el fondo de la misma.

## 5.2 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS NIVELES DE REGENERACION DE RESINAS ANIONICAS Y CATIONICAS.

Como se mencionó en el Capítulo 1, las resinas más comunes para la desmineralización de agua se conforman de pequeñas esferas, compuestas por copolímeros orgánicos que poseen estructuras tridimensionales y que se obtienen mediante la polimerización de monómeros básicos de estireno (VB)  $C_6H_5CH=CH_2$  y divinil benceno (DVB)  $C_6H_4(CH=CH_2)_2$ . El DVB actúa como agente entrelazante de las cadenas de poliestireno (obtenidos por la polimerización del estireno en poliestireno). La matriz estructural posee grupos

ionizables ácidos y básicos, en resinas catiónicas y aniónicas respectivamente, unidos químicamente al retículo del copolímero.

El lugar donde se llevó a cabo el intercambio de iones es precisamente en el grupo ionizable o activo. Las resinas con carácter fuertemente ácido tienen el grupo sulfónico (-SO<sub>3</sub>H) y las resinas débilmente ácidas, el grupo carboxilo (-COOH); en tanto que los intercambiadores de base débil contienen un grupo de aminas primario (-NH<sub>2</sub>) o secundario (-NH-) y los intercambiadores de base fuerte una amina cuaternaria (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).OH.

Una vez que las resinas se han descontaminado en ciclo sodio, los grupos activos de las resinas catiónicas quedan de la forma -SO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup> y los grupos de las resinas aniónicas en la forma -CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>-</sup>. Para restaurar los lugares activos a su forma regenerada, es necesario intercambiar los iones sodio y cloro por iones hidrógeno e hidróxido respectivamente.

Las resinas catiónicas se regeneran con ácidos, tales como: HCl(10%), HNO<sub>3</sub>(10%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(2%). El HCl utilizado como regenerante no presenta reacciones secundarias, por lo que es conveniente su uso, pero el costo es elevado respecto a otros ácidos. El HNO<sub>3</sub> en combinación con metales, tales como hierro y cobre actúa como oxidante dando lugar a reacciones peligrosas e incontrolables con liberación de gases tóxicos y explosivos. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se utiliza preferiblemente a bajas concentraciones, debido a que en presencia de calcio puede precipitar como sulfato de calcio, formando una película envolvente sobre la perla de resina.

Las resinas aniónicas se regeneran comúnmente con una solución de NaOH al 4%. También se puede usar hidróxido de amonio pero es más tóxico.

Si a "R" se le considera como el copolímero de las resinas tanto catiónicas como aniónicas, las principales reacciones que ocurren durante la regeneración son las siguientes:

Regeneración de resinas catiónicas:



Regeneración de resinas aniónicas:



A partir de las reacciones anteriores se puede calcular estequiométricamente la cantidad de regenerante necesario para llevar a cabo el intercambio iónico. Sin embargo, en condiciones prácticas de regeneración no es posible restaurar todos los grupos activos, debido a diferentes causas, como son: naturaleza del líquido regenerante; selectividad; características del equipo y condiciones de operación; además de las condiciones de equilibrio que se establecen entre la solución regenerante y la perla de resina. De aquí que se requiera un excedente de solución regenerante para aumentar la eficiencia del proceso y desplazar el equilibrio a la forma regenerada.

Los proveedores de resinas proporcionan, tanto el nivel de regeneración como la capacidad de intercambio de las resinas. Sin embargo a través de su uso se deterioran y por consecuencia, tanto el nivel de regeneración como la capacidad de intercambio cambian.

El nivel de regeneración ( $\eta_R$ ) es la cantidad total de regenerante por unidad de volumen, comúnmente se expresa en gramos de regenerante por centímetro cúbico de resina. El valor de la capacidad de intercambio iónico (CI) de las resinas catiónicas proporciona los kilogramos de dureza que es capaz de remover del agua por metro cúbico de resina. La capacidad de intercambio de las resinas aniónicas representa los kilogramos de acidez que puede remover por metro cúbico de resina.

5.2.1 Determinación experimental del nivel de regeneración de resina aniónica nueva grado nuclear.



Regeneración de resinas aniónicas:



A partir de las reacciones anteriores se puede calcular estequiométricamente la cantidad de regenerante necesario para llevar a cabo el intercambio iónico. Sin embargo, en condiciones prácticas de regeneración no es posible restaurar todos los grupos activos, debido a diferentes causas, como son: naturaleza del líquido regenerante; selectividad; características del equipo y condiciones de operación; además de las condiciones de equilibrio que se establecen entre la solución regenerante y la perla de resina. De aquí que se requiera un excedente de solución regenerante para aumentar la eficiencia del proceso y desplazar el equilibrio a la forma regenerada.

Los proveedores de resinas proporcionan, tanto el nivel de regeneración como la capacidad de intercambio de las resinas, sin embargo a través de su uso se deterioran y por consecuencia, tanto el nivel de regeneración como la capacidad de intercambio cambian.

El nivel de regeneración ( $\eta_R$ ) es la cantidad total de regenerante por unidad de volumen, comunmente se expresa en gramos de regenerante por centímetro cúbico de resina. El valor de la capacidad de intercambio iónico (CII) de las resinas catiónicas proporciona los kilogramos de dureza que es capaz de remover del agua por metro cúbico de resina. La capacidad de intercambio de las resinas aniónicas representa los kilogramos de acidez que puede remover por metro cúbico de resina.

5.2.1 Determinación experimental del nivel de regeneración de resina aniónica nueva grado nuclear.

El método consiste en repetir ciclos de retrolavado, regeneración, enjuague y agotamiento de la resina con agua de prueba de acidez conocida. El método está diseñado para simular las condiciones de operación en la remoción de ácidos fuertes por el material de intercambio<sup>(18)</sup>.

#### Equipo y material

Columna DA-01 (ver descripción en la tabla 4.3)

Bureta de 50 ml.

Pipeta volumétrica de 100 ml.

3 Matraces Erlenmeyer de 200 ml.

Piseta de 500 ml.

Conductímetro.

Soporte Universal.

#### Reactivos.

1.- Agua de alta pureza con una conductividad eléctrica menor a 2  $\mu\text{mhos/cm}$  (20 litros).

2.- Agua de prueba (C) (10 meq/l).

Cuidadosamente adicionar 18.1 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\rho = 1.84$  g/ml) y 27.5 ml de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$   $\rho = 1.19$  g/ml) a 500 ml de agua y diluir a 1 litro. Preparar el agua de prueba por adición de 1 volumen de ácido a 99 volúmenes de agua, ó 1 volumen de ácido y aforar a 100 volúmenes con agua. Determinar la acidez del agua titulando con una solución estándar de hidróxido de sodio 0.02 N, usando como indicador fenolftaleína (5 g/l). Colocar 100 ml de la muestra dentro de un matraz Erlenmeyer de 250 ml, adicionar 0.2 ml de indicador y titular hasta que un color violeta persista.

Cálcular la acidez en miliequivalentes por litro como sigue:

$$\text{Acidez meq/l} = (A \times N / B) \times 1000$$

A = Mililitros gastados de hidróxido de sodio.

N= Normalidad de la solución estándar .

B= Mililitros empleados en la muestra.

### 3.- Solución regenerante.

Solución de hidróxido de sodio (40 g/l).

Disolver 40g de hidróxido de sodio en 800ml de agua y diluir a 1 litro. La solución debe prepararse recientemente para evitar la absorción de CO<sub>2</sub> del aire.

#### 5.2.1 Procedimiento.

1.- Ajustar la temperatura del agua y todas las soluciones usadas en este procedimiento a 25 °C.  $\pm$  5 °C y mantener esta temperatura a través del procedimiento.

2.- Llenar la columna DA-01 aproximadamente con la mitad de agua y adicionar aproximadamente 200 ml de resina aniónica. Evitar que se seque la columna durante todo el procedimiento.

3.- Retrolavar con agua por 10 min y mantener una expansión de lecho al 50%. Si el líquido a la salida es claro proceder con el siguiente punto. De no ser así, continuar hasta que el efluente este claro.

4.- Permitir que el lecho se asiente y drenar a un flujo aproximado de 100 ml/min por arriba del fondo del lecho. Regenerar el lecho de muestra con hidróxido de sodio a un flujo de 0.11 ml/min por mililitro de resina. Iniciar con un nivel de regeneración de 18 g de NaOH/l de resina, a una concentración del 4%.

5.- Cuando únicamente de 20 a 30 mm de solución regenerante quedan por arriba del lecho, enjuagar con agua a la misma razón de flujo, hasta que un volumen igual de resina ha sido desplazado. Incrementar el flujo de enjuague hasta aproximadamente 100 ml/min y continuar el enjuague hasta que un total de 10 volúmenes de lecho ha sido desplazado o el efluente de un pH entre 8-9.

6.- Retrolavar con agua por 10 min y mantener un 50% de expansión del lecho. Permitir que el lecho se asiente y drenar a una razón de 100 ml/min, hasta 20 a 30 mm de líquido por arriba del lecho. Anotar el volumen en mililitros de resina aniónica como (SD).

7.- Agotar la resina con agua de prueba (C) a un flujo de 0.33 ml/min por ml de resina. Mantener un nivel de líquido de 5 cm por arriba del lecho. Durante el agotamiento, el agua de prueba se verificará periódicamente por el procedimiento de titulación con solución estandar de hidróxido de sodio. Para titular, proceder igual que en el procedimiento de determinación de acidez del agua de prueba. El punto final se determina cuando el nivel de acidez del efluente sea igual o ligeramente menor a el valor original. Anotar el volumen empleado de agua de prueba (C) como (CB).

8.- Repetir el retrolavado y drenar de acuerdo con el punto (6), omitir la determinación del volumen del lecho.

9.- Regenerar con hidróxido de sodio al 4% a un nivel de regeneración de 55 g de NaOH/l de resina, a un flujo de 0.054 ml/min/ml de resina.

10.- Enjuagar la resina de acuerdo con el punto (4). Agotar la resina con el agua de prueba (C) de acuerdo al el punto (7). Cubrir los niveles de regeneración de 95 y 155 repitiendo el ciclo.

#### Cálculos.

Cálcular la capacidad de intercambio iónico (CI) en milliequivalentes por mililitro de resina como sigue:

$$CI = (B \times F) / S$$

Donde;

B = Total de litros de agua de prueba usados en el punto (7).

F = Acidez del agua de prueba, meq/litro

S = Mililitros de resina usados en el punto (6).

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

# Resina aniónica nueva

Capacidad de intercambio vs Niv. de Reg.

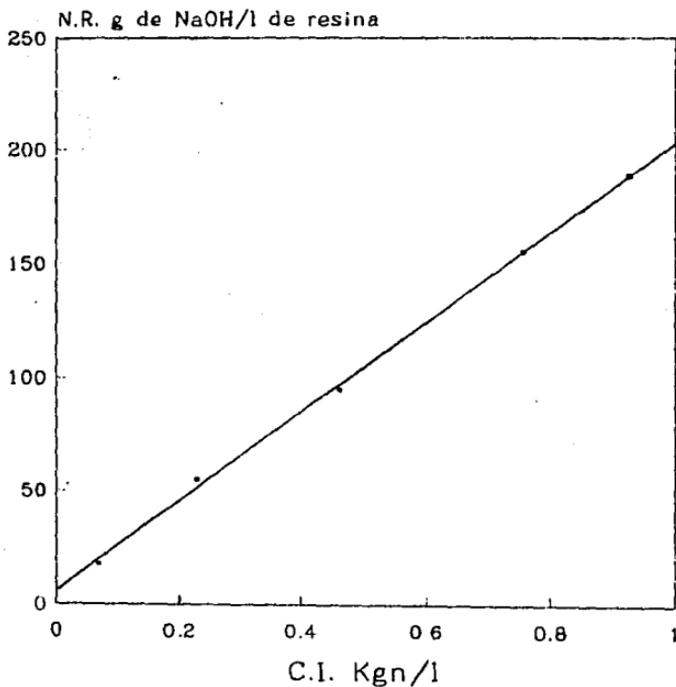


Figura 5.1 Nivel de Reg. resina aniónica

### Resultados.

En la tabla 5.2 se muestra los resultados obtenidos en la determinación de los niveles de regeneración de una resina aniónica nueva grado nuclear (Amberlite IRN-78), junto con la capacidad de intercambio. Estos valores se representan en la figura 5.1, donde se gráfica el nivel de regeneración contra capacidad de intercambio iónico.

Tabla 5.2 Resultados de nivel de regeneración contra porcentaje de regeneración de resina aniónica nueva.

Nivel de regeneración g. de NaOH/lit	Capacidad de intercambio Kgn/plie <sup>3</sup>
18	0.070
55	0.30
95	0.50
155	0.787

### 5.2.2 Determinación experimental de los niveles de regeneración de resina catiónica nueva grado nuclear.

El nivel de regeneración de las resinas catiónicas es la cantidad de ácido necesario para restaurar los iones de las resinas agotadas por iones hidrógeno, tomando como base un litro de resinas. La determinación experimental del nivel de regeneración adecuado para la regeneración de un litro de resinas; se basa en el valor de la capacidad de intercambio iónico (dureza retenida en un litro de resina) dada por el fabricante. De tal forma que al agotar diferentes muestras de resinas con una solución de agua de prueba conocida, y al regenerarlas con diferentes cantidades de regenerante, es posible calcular la capacidad de intercambio iónico, en función de la dureza retenida, para cada nivel de regeneración utilizado.

#### Material y Equipo.

- Columna DA-01 (ver tabla 4.2 y figura 4.7)
- Bureta de 50 ml.
- 3 Matraces Erlenmeyer de 200 ml.
- Soporte Universal.
- Pipeta volumétrica de 100 ml.
- Matraz aforado de 1 lit.

#### Reactivos.

1.- Acido Regenerante. Acido clorhidrico (100 g/l).

Diluir en agua en un matraz aforado de 1 litro 227 ml de ácido clorhidrico ( $\rho = 1.19$  g/ml) y aforar.

2.- Agua de prueba (B) de intercambio catiónico.

Disolver 0.21 g de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) en un litro de agua para obtener una solución con alcalinidad de 2.5 epm. Disolver en esta misma solución 0.368 g de cloruro de calcio

(CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) y 0.311 g de sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), para hacer una solución que contenga en cada litro 7.50 epm de dureza.

Anotar el total de electrolitos de prueba en epm de la solución, que es la suma de la alcalinidad y la dureza como A, para usarse en la sección de cálculos. (epm= equivalentes por millón)

3.- solución indicadora de púrpura de metilo. 1 g por litro.

4.- Solución estándar de ácido clorhídrico 0.02 N.

#### Procedimiento.

1.- Adicionar a la columna DA-01 280 ml de resina catiónica nueva, retrolavar con agua a un flujo de expansión del lecho del 50 %.

2.- Permitir que el lecho se asiente y drenar a una velocidad de flujo de 100 ml/min. hasta que el nivel de agua este 20 o 30 mm por arriba del fondo del lecho. Anotar el volumen en mililitros de resina catiónica.

3.- Agotar el material de intercambio con el agua de prueba B, a una razón de flujo 0.33 ml/min/ml de resina. Continuar la corrida hasta que la acidez mineral libre del efluente disminuya hasta un 90% de la acidez mineral libre teórica. Determinar la acidez mineral libre hasta el punto final del purpura de metilo, por titulación de una muestra de agua de prueba de 100 ml y titular con ácido clorhídrico 0.02 N. Calcular la acidez en miliequivalentes por litro, como sigue:

$$\text{Acidez en meq/lt} = (A \times N / B) \times 1000$$

Donde:

A = Mililitros de ácido gastados en la titulación.

N = Normalidad de la solución estandar.

B = Mililitros empleados en la muestra.

Anotar el volumen de solución de agua de prueba usado para

agotar el material de intercambio como B.

4.- Repetir el retrolavado y drenar como se describe en el punto 2. Leer el volumen de la muestra y anotarlo para sucesivas operaciones como S.

5.- Determinar la cantidad de regenerante a usar en base a los siguientes valores.

Nivel de regeneración.
g de HCl/litro de resina
24
72
123
204

Utilizar un flujo de regeneración de 0.037 ml de ácido/min/ml de resina.

6.- Usar el primer valor del nivel de regeneración, pasar el volumen de ácido regenerante a través de la columna con el flujo especificado. Enjuagar el lecho de resinas con agua desionizada a la misma razón de flujo indicada anteriormente hasta doblar el volumen del lecho, incrementar el flujo a 100 ml/min y enjuagar hasta que el pH del agua de enjuague sea cercano a cuatro.

7 Repetir el ciclo comenzando con el punto 3, hasta cubrir todos los niveles de regeneración.

Cálculos.

Calcular la capacidad de intercambio iónico en miliequivalentes por mililitro de resina como sigue:

$$\text{Capacidad meq/ml} = (A \times B) / S$$

Donde:

A = Electrolitos totales del agua de prueba B en equivalentes por millón ( suma de alcalinidad más dureza).

B = Volumen del agua de prueba utilizada para agotar las resinas, referidas al punto 3, en litros.

S = Volumen de la muestra en mililitros, referido al volumen de material cuando ha sido agotado (punto 4).

Cálcular la capacidad de operación en Kilogramos de carbonato de calcio por litro de resina como sigue:

$$\text{Capacidad en Kgns de CaCO}_3/\text{litro de resina} = C \times 0.77$$

Resultados:

En la tabla 5.3 se muestra las capacidades de intercambio iónico obtenidas en la determinación de los niveles de regeneración de una resina nueva grado nuclear. Y en la figura 5.2 se grafica el nivel de regeneración contra la capacidad de intercambio iónico.

Tabla 5.3.- Capacidad de intercambio iónico de resina catiónica nueva, con su correspondiente nivel de regeneración.

Nivel de regeneración g. de HCL/l	Capacidad de intercambio Kgn/l de resina
24	0.105
74	0.324
125	0.575
204	1.080

# Resina catiónica nueva

Capacidad de Intercambio vs nivel de reg

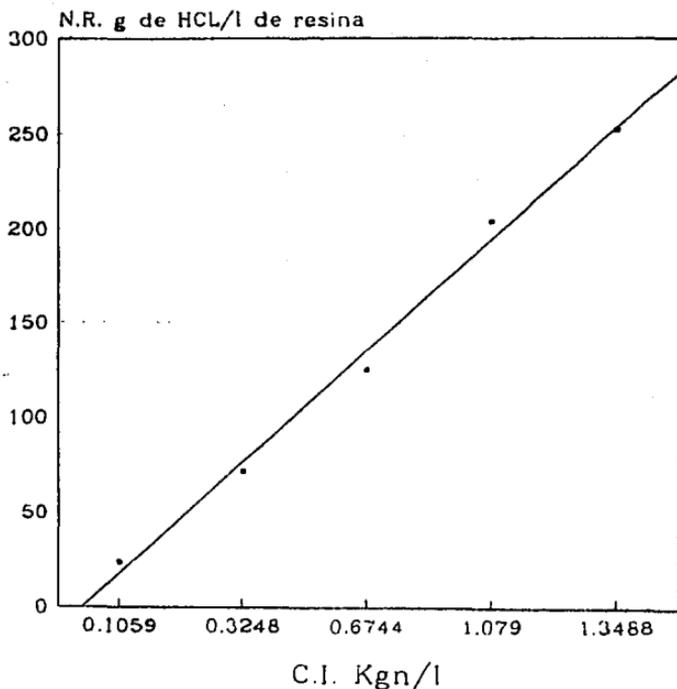


Figura 5.2 Nivel de Reg.resina catiónica

#### 5.4 Regeneración de resinas aniónicas.

Al obtener los parámetros de operación, como son: nivel de regeneración, tiempo de retención, flujo y concentración del regenerante, se procede a su regeneración, previa descontaminación radiactiva con la solución de cloruro de sodio.

Ya que el grupo activo de las resinas aniónicas está en la forma cloro, es importante evitar fugas del mismo, las cuales ocurren cuando la resina está trabajando en la columna desmineralizadora. La fuga de cloro se evita utilizando un exceso de solución regenerante o calentando el regenerante a una temperatura entre 30 y 35 °C.

El flujo de regeneración también es importante para asegurar un buen intercambio de iones. Se considera un flujo adecuado de 0.037 ml/min/ml de resina.

Para el enjuague de las resinas aniónicas, es recomendable disminuir el CO<sub>2</sub> del agua, debido a que los grupos activos de la resina en la forma regenerada intercambian rápidamente el CO<sub>2</sub> disuelto en el agua.

El punto final de enjuague se determina por el pH. El pH final debe ser cercano a nueve. Este valor no disminuirá debido a que la resina libera iones hidroxilo, dando un efluente básico.

##### 5.4.1 Regeneración de resinas aniónicas parte experimental

Equipos y aparatos.

- Para regenerar la resina aniónica se necesita la columna DA-01. (ver tabla 4.2 y figura 4.7)
- Probeta de 500 ml.
- Embudo de vidrio grande.
- Vaso de precipitados de 500 ml.
- Papel indicador o potenciómetro.
- Recipiente con tapa de 500 ml.

- Piseta de 500 ml.
- Matraz aforado de 1 l.

#### Reactivos

- Solución de Hidróxido de sodio (40 g/l).  
Disolver 40 g de hidróxido de sodio en 800 ml de agua y completar a 1 litro con agua.
- Agua desmineralizada 10 lt.

#### Procedimiento.

1.- Vaciar en la columna DA-01 la resina aniónica con ayuda del embudo y de la piseta, dejar que se asienten las resinas y determinar el volumen de las mismas.

2.- Para lograr la completa regeneración de las resinas aniónicas, se utiliza un nivel de regeneración de 200 g/l de hidróxido de sodio. Pasar el hidróxido de sodio a una razón de flujo de 0.037 ml/min/ml de resina. Procurar que el nivel de solución regenerante siempre cubra al lecho de resinas, no dejar secar el lecho.

3.- Enjuagar con agua utilizando flujo inicial de 20-25 ml/min, hasta que un volumen igual de lecho de resinas haya sido desplazado. Aumentar el flujo a 100 ml /min y continuar el enjuague hasta que el pH sea igual o ligeramente menor a nueve.

4.- Sacar las resina de la columna DA-01 abriendo la válvula V-3 y colectarlas en un frasco con tapa.

#### B.4 Regeneración de resinas catiónicas

Las resinas catiónicas con su grupo activo en la forma  $\text{Na}^+$ , recuperan su grupo activo  $\text{H}^+$  por la adición de una solución de Hcl al 10%. La regeneración se hace con un excedente de ácido para

asegurar que la resina intercambie la mayor parte de lugares activos a la forma regenerada.

Al regenerar una resina de grado nuclear, después de descontaminarse con una solución de cloruro de sodio, el proceso de regeneración debe ser alto en eficiencia, debido a que se pueden presentar problemas de fuga de sodio.

La fuga de sodio se puede controlar de dos formas:

1. - Aumentando la cantidad de regenerante.
2. - Suministrando el regenerante a contracorriente.

Cuando se suministra la solución regenerante por gravedad, las resinas que están en la superficie reciben gran cantidad de ácido fresco, lo que hace que esta porción de lecho este sobregenerada; mientras que, las resinas que se encuentran en el fondo de la columna, se regeneran parcialmente por no recibir ácido a la concentración original, aunado a que también llegan iones sodio provenientes del intercambio de las capas superiores.

De aquí que la cantidad de sodio que se fuga depende de la cantidad de ácido que se emplea en la regeneración. Aunque estos principios son a nivel laboratorio se pueden escalar a nivel industrial.

La otra forma de controlar la fuga de sodio, es suministrando el regenerante a contracorriente, para dar lugar a la regeneración completa de las capas inferiores.

Otro factor que se debe controlar es la razón de flujo del regenerante. Si es muy bajo el flujo, se alcanza un estado de equilibrio y no existirá una diferencia de concentraciones para realizar el intercambio. Por otro lado si el flujo es demasiado alto el tiempo de contacto disminuirá sin lograr el intercambio de iones. El flujo que se recomienda es de 0.037 ml/min/ml de

asegurar que la resina intercambie la mayor parte de lugares activos a la forma regenerada.

Al regenerar una resina de grado nuclear, después de descontaminarse con una solución de cloruro de sodio, el proceso de regeneración debe ser alto en eficiencia, debido a que se pueden presentar problemas de fuga de sodio.

La fuga de sodio se puede controlar de dos formas:

1. - Aumentando la cantidad de regenerante.
2. - Suministrando el regenerante a contracorriente.

Quando se suministra la solución regenerante por gravedad, las resinas que están en la superficie reciben gran cantidad de ácido fresco, lo que hace que esta porción de lecho este sobregenerada; mientras que, las resinas que se encuentran en el fondo de la columna, se regeneran parcialmente por no recibir ácido a la concentración original, aunado a que también llegan iones sodio provenientes del intercambio de las capas superiores.

De aquí que la cantidad de sodio que se fuga depende de la cantidad de ácido que se emplea en la regeneración. Aunque estos principios son a nivel laboratorio se pueden escalar a nivel industrial.

La otra forma de controlar la fuga de sodio, es suministrando el regenerante a contracorriente, para dar lugar a la regeneración completa de las capas inferiores.

Otro factor que se debe controlar es la razón de flujo del regenerante. Si es muy bajo el flujo, se alcanza un estado de equilibrio y no existirá una diferencia de concentraciones para realizar el intercambio. Por otro lado si el flujo es demasiado alto el tiempo de contacto disminuirá sin lograr el intercambio de iones. El flujo que se recomienda es de 0.037 ml/min/ml de

resina<sup>(18)</sup>.

### 5.3.1 Regeneración de resinas catiónicas parte experimental.

#### Material y equipo.

- Se hace uso de otra columna similar a la columna DA-01.(ver tabla 4.2 y figura 4.7).
- Probeta de 500 ml.
- Embudo de vidrio grande.
- Vaso de precipitados de 500 ml.
- Papel indicador o potenciómetro.
- Recipiente con tapa de 500 ml.
- Piseta de 500 ml.
- Matraz aforado de 1 lt.

#### Reactivos.

- Acido clorhídrico al 10% (100 g/l)

Disolver en un matraz aforado de un litro 227 ml de HCl ( $\rho = 1.19 \text{ g/ml}$ ) en 800 ml de agua, agitar y completar a un litro.

#### Procedimiento.

1.- Vaciar en la columna DA-01 la resina catiónica con ayuda del embudo y la piseta, dejar que se asienten las resinas y determinar el volumen de las mismas resinas.

2.- Para lograr la regeneración apropiada de la resina se utiliza un nivel de regeneración de 200 g/l de ácido clorhídrico. Pasar el ácido clorhídrico a razón de 0.037 ml/min/ml de resina. Procurar que el nivel de solución regenerante siempre cubra el lecho de resinas, no dejar secar el lecho.

3.- Enjuagar con agua a la misma velocidad de flujo hasta que un volumen igual al lecho de resinas haya sido desplazado. Aumentar el flujo de agua a 100 ml/min. El punto final de enjuague se determina cuando el pH del efluente sea mayor o igual a tres.

### 5.5 Capacidad total de intercambio de resinas de lecho mixto.

En este punto se determina el comportamiento de las resinas de lecho mixto regeneradas, analizando la calidad del agua que entrega el lecho de resinas y su capacidad de intercambio iónico en lecho mixto.

La relación de resinas aniónica-catiónica se determina por el pH que da el efluente. Si el efluente es ácido (3-4) hay una proporción mayor de material catiónico, mientras que si es básico (8-9) hay un excedente de material aniónico. El punto de balance esta entre 6-7 es decir neutro.

La capacidad de intercambio en lecho mixto, se relaciona directamente con la cantidad de agua desmineralizada obtenida por el lecho de resinas sin que esta se agote. En otras palabras, sin que la conductividad del agua aumente. Son de interés dos valores de la conductividad del agua; una a 2  $\mu\text{mhos/cm}$  que, es cuando las resinas son retiradas de la columna desmineralizadora del reactor; la otra, es cuando las resinas son retiradas de la columna desmineralizadora del agua de reposición que es de 20  $\mu\text{mhos/cm}$ .

La capacidad de intercambio se determinó cuando se alcanzó una conductividad eléctrica de 20  $\mu\text{mhos/cm}$ , tomando como referencia la capacidad de intercambio de una resina nueva en lecho mixto, que es de 0.4237 Kgn de  $\text{CaCO}_3$ /litro de resina (Preferida a una conductividad de 50  $\mu\text{mhos/cm}$ .)

5.5.1 Procedimiento para la determinación de la capacidad de intercambio iónico de resinas de lecho mixto<sup>(18)</sup>.

Material y equipo.

-Columna de vidrio DA-01 (ver tabla 4.2 y figura 4.7).

-Adaptador superior D.

- Bomba GA-01
- Piseta de agua de 500 ml.
- Probeta de 500 ml.
- Medidor de conductividad eléctrica.
- Papel pH o potenciómetro.
- Vaso de precipitados de 1 l.
- Vaso de precipitados de 250 ml.
- Pipeta volumétrica de 100 ml.
- Pipeta volumétrica de 1 ml.
- 3 Matraces erlenmeyer de 250 ml.
- Matraz aforado de 1 l.
- Bureta de 50 ml
- Soporte universal.

#### Reactivos.

1.- Cromato de potasio solución 50 g/l.

Disolver 5.0 g de cromato de potasio en 50 ml de agua y diluir a 100 ml con agua.

2.- Solución estándar de nitrato de plata 0.1 N.

Secar los cristales de nitrato de plata a 105°C por una hora y enfriar en un desecador. Pesar 17.0 ± 0.05 g y transferirlos a un matraz volumétrico de 1 litro. Disolver agregando 500 ml de agua desionizada y agitar vigorosamente hasta disolver los cristales. Aforar y mezclar nuevamente. Almacenar la solución en un frasco ámbar bien tapado.

Para estandarizar la solución, secar aproximadamente 5 g de cloruro de sodio en un contenedor de vidrio a 105 °C por 2 hr. y enfriar en un desecador. Pesar exactamente tres porciones de 0.25 g ± 0.01 g de NaCl seco y transferirlos respectivamente a matraces erlenmeyer de 250 ml. Adicionar 100 ml de agua y agitar para disolver el NaCl, adicionar a cada matraz 1 ml de K<sub>2</sub>CrO<sub>6</sub> (50 g/l) y titular con la solución de nitrato de plata, con agitación vigorosa, hasta que el color de la solución cambie de amarillo a rojo-naranja y persista por 30 segundos.

Cálcular la normalidad de la solución estándar de nitrato de plata como sigue:

$$N = D/CO.05845 \times E D$$

Donde:

- N = Normalidad de la solución de nitrato de plata.
- D = Peso de NaCl en gramos.
- E = Mililitros de AgNO<sub>3</sub> requeridos para la titulación.

3.- Agua de prueba de intercambio iónico 10 epm.

Preparar el agua de prueba de tal forma que contenga en cada litro 0.585 g de NaCl, el cual se seca previamente a 105°C durante una hora en la estufa y enfriado en un desecador. Aproximadamente se requieren 25 litros de esta solución.

4.- Para estandarizar el contenido de cloruros en el agua de prueba se toman tres porciones de 100 ml y se vierten individualmente en matraces erlenmeyer de 200 ml. Adicionar 1 ml de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a cada matraz y titular con AgNO<sub>3</sub> 0.1 N, hasta que la solución cambie de amarillo a rojo-naranja y el color persista por 30 s., con vigorosa agitación. Anotar el volumen de ml gastados de AgNO<sub>3</sub> como V.

Cálcular la cantidad de cloruros contenido en la solución en epm como sigue:

$$\text{Cloruros en epm} = V \times N \times 10$$

Donde:

- V = ml de AgNO<sub>3</sub> gastados en la titulación (promedio).
- N = Normalidad del AgNO<sub>3</sub>

Procedimiento.

1.- Asegurar que la columna DA-01 este perfectamente limpia y montar el sistema tal como se muestra en la figura 5.3.

2.- Medir en una probeta de 500 ml, 150 ml de resina aniónica regenerada y verterla en la columna de vidrio con ayuda de un

embudo y con una piseta con agua. Hacer lo mismo con la resina catiónica. Mezclar las resinas suministrando agua por la parte inferior de la columna usando la válvula V-3.

3.- Ajustar la relación apropiada de resinas al pasar por la parte superior de la columna agua cruda, para evitar el agotamiento innecesario las resinas antes de ser agotadas con el agua de prueba C. Medir el pH del efluente, si el pH = 3, agregar más resina aniónica hasta ajustar el pH entre 6-7. Si el efluente es básico pH = 9, agregar más resina catiónica hasta ajustar el pH entre 6-7.

4.- El agua de prueba contenida en el tanque T-1, con la ayuda de la microbomba GA-01 se hace pasar por la parte superior de la columna y se colecta por la línea 1 (ver figura S.3), a un flujo de 100 ml/min.

5.- Medir y anotar la conductividad eléctrica del efluente cada 500 ml. Continuar hasta que el valor de la conductividad sea mayor a 2  $\mu\text{mhos/cm}$ . Entonces medir y anotar la conductividad cada 250 ml hasta que rebase el valor de 20  $\mu\text{mhos/cm}$ .

6.- Cuando la conductividad exceda los 20  $\mu\text{mhos/cm}$  parar el flujo de agua de prueba C y anotar el volumen total de agua como V, en litros. Abrir las válvulas V-3 y V-6 para retrolavar con agua cruda por 10 min a un flujo de expansión del 50 % del lecho. Suspender el flujo de agua y dejar asentar el lecho drenando a razón de 100 ml/min, hasta que el nivel del agua sea de 20 a 30 mm por arriba del lecho. Anotar el volumen en ml de resina como S.

Cálculos:

Calcular la capacidad de intercambio de lecho mixto a el punto final de la conductividad (20  $\mu\text{mhos/cm}$ ), como sigue:

$$\text{Capacidad en milliequivalentes por mililitro de resina húmeda} = C \times V / S$$

Donde:

- C = total de electrolitos en el agua de prueba C, en equivalentes por millón igual a la equivalencia en cloro.
- V = Volumen de agua de prueba usada en litros.
- S = Volumen de la muestra en mililitros, después del retrolavado.

Esta capacidad se debe transformar a Kilogramos/litro de resina multiplicando por 0.77.

#### Resultados.

En la tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos de la evaluación de las resinas de lecho mixto

Se muestran datos como el valor mínimo obtenido de la conductividad eléctrica del agua para cada resina; pH del efluente, capacidad de intercambio y relación catiónica-aniónica.

Tabla 5.3. - Resultados de la evaluación de resinas de lecho mixto grado nuclear del Centro Nuclear de México.

No. de resina	Agua desmineralizada, conductividad mínima obtenida $\mu\text{he/cm}$	Capacidad de intercambio Meq/ml <sup>#</sup>	Kgn/l <sup>@</sup>	Cantidad de agua desmineralizada, l/l de resina <sup>*</sup>
1	9.5	0.118	0.0918	12.89
2	90>	<0.05	<0.045	-
3	0.5	0.276	0.2128	30.00
4	90>	<0.05	<0.045	-
5	90>	<0.05	<0.045	-
6	<20	<0.1	<0.075	-
7	90>	<0.05	<0.045	-
8	90>	<0.05	<0.045	-
9	90>	<0.05	<0.045	-
10	90>	<0.05	<0.045	-
11	1.4	0.251	0.198	27.00
12a	0.1	0.434	0.334	46.00
12	0.1	0.448	0.335	47.05

# Capacidad de intercambio iónico de resina en lecho mixto grado nuclear nueva Meq/ml = 0.95.

@ Capacidad de intercambio iónico de resina en lecho mixto grado nuclear nueva Kgn/l = 0.4297.

\* Base para la determinación 50 epm de cloro o 585 ppm como electrolitos totales, a una conductividad eléctrica de 20  $\mu\text{moh/cm}$ .

## CAPITULO 6 ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

### 6.1. ANALISIS DE RESULTADOS.

La regeneración de resinas de intercambio iónico de grado nuclear se diferencia de resinas de grado técnico, por la presencia de iones radiactivos retenidos por las resinas utilizadas para la limpieza de un reactor nuclear.

Las resinas de lecho mixto de grado nuclear que utiliza el desmineralizador de agua del reactor TRIGA Mark III, una vez agotadas, son consideradas como desechos radiactivos de bajo nivel. Por esta razón hubo la necesidad de integrar técnicas especiales de regeneración diferentes a las convencionales, para su manejo y tratamiento; las cuales comprenden los siguientes puntos:

- 1.- Toma de muestras representativas de los diversos lotes.
- 2.- Análisis por espectrometría gamma.
- 3.- Análisis por activación multielemental.
- 4.- Lavado y descontaminación radiactiva.

1.- En la toma de muestras representativas de los diversos lotes de resinas, fue necesario tomar las debidas precauciones, en base a la rapidez de exposición a la radiación, que en promedio fue de 0.6 mREM/h (ver límite administrativo en la tabla 3.2 pag. 27). Lo cual implica usar guantes, careta, bata y cubre zapatos. Se obtuvo un litro de resina para su análisis, tomando siete puntos de muestreo en cada recipiente.

2.- El análisis por espectrometría gamma nos sirve para conocer lo siguiente:

a) Conocer con precisión el grado y tipo de contaminantes radiactivos.

b) Evaluación del proceso de descontaminación radiactiva.

Los contaminantes radiactivos que se encontraron se pueden clasificar en tres tipos:

i) Productos de corrosión (Co-60, Zr-95, Mn-54).

ii) Productos de activación (Ba-131).

iii) Productos de fisión (Ce-141, Eu-152, Eu-154 y Cs-137). La actividad específica de los productos detectados individualmente varía entre 0.075 y 6.8 Bq/g.

La presencia de productos de fisión en el agua de un reactor nuclear se puede deber a lo siguiente:

-Productos de fisión que escapan a través de las paredes del encamisado del combustible a nivel microscópico.

-Uranio que permanece en las paredes del combustible al envasarlo.

-Ruptura o fisura de algún combustible.

Por el grado de contaminación radiactiva se concluye que no existe ningún combustible fisurado. Aun cuando estos valores son bajos, 7.18 Bq/g para la resina 11 (847 C.P.M., ver tabla 4.4, y comparar con la tabla 3.2 pag. 27), no es posible vertir los desechos al drenaje debido a que su vida media es muy alta (años), por lo tanto, se requiere dar un tratamiento a los desechos para concentrar sus impurezas y transportarlas a un depósito final.

3.- El análisis por activación multielemental se utilizó para conocer el tipo de iones no radiactivos, intercambiados durante el proceso de desmineralización del agua del reactor. Los iones que se encontraron fueron los siguientes: Br, Co, Al, Cl, Na, V, Mg, S y Mn. Estos elementos solo son productos de corrosión y elementos naturales del agua.

4. - La limpieza superficial por lavados sucesivos elimina la presencia de impurezas insolubles sobre las resinas. Es posible eliminarlas fluidizando el lecho con agua corriente, en tanto no se trate de contaminantes bacteriológicos o de residuos aceitosos. El flujo promedio para el lavado se estima de 0.91 ml/min/ml de resina, o bien, a una expansión del lecho del 100%. Una vez que las resinas están libres de impurezas se puede lograr el intercambio de cationes y aniones contaminantes con los iones de una solución acuosa de cloruro de sodio al 10%. El uso de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  obedece a la selectividad aniónica de las resinas<sup>(80)</sup>, que a altas concentraciones cambia respecto a iones de alto peso molecular, como por ejemplo los iones radiactivos. El flujo de intercambio adecuado en el proceso de descontaminación es de 25 ml/mín.

El agua de lavado que se obtiene de las resinas contiene iones radiactivos en mayor ó menor grado. Esto es función del deterioro de las resinas, tal como se observa en la tabla 4.2. Aquí se ve que entre más degradada este una resina, más iones radiactivos estan presentes en el agua de lavado. Esto es debido a que la estructura de la resina ya no es capaz de retener los iones en su estructura. Además las resinas que se han dejado sin agua se fraturan y los finos (pequeñas partículas de resinas) son arrastradas con el agua de lavado.

Los lotes de resinas presentan significativo daño físico y químico por efecto de su almacenamiento, con decremento en su capacidad de intercambio. Lo que significa obtener menor volumen de agua desmineralizada, sin afectar el grado de pureza de la misma.

De los 12 lotes de resinas, solo de tres dan agua de conductividad menor a 1  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , lotes 3, 12a y 12. El lote 11 proporciona agua de conductividad menor a 2  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . El lote No 1 da agua de conductividad menor a 20  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Del lote No 6 se obtiene agua de conductividad menor a 50  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . El resto de los lotes de resinas deben descontaminarse para su deposición final.

En el proceso de regeneración se utilizó un excedente de solución regenerante, para asegurar el completo intercambio de los lugares activos de la resina a su forma regenerada. Por otro lado, experimentalmente se obtuvo una gráfica del nivel de regeneración contra la capacidad de intercambio iónico, para resinas nuevas aniónica y catiónica (ver figuras 5.1 y 5.2). El nivel de regeneración máximo tanto de las resinas aniónicas, como para las catiónicas, se toma como base la capacidad de intercambio iónico que da el proveedor (Amberlite)<sup>(20)</sup> de cada resina y que aparecen a continuación:

Tipo de resina	Capacidad de intercambio Kgn/plie <sup>3</sup>	Nivel de regeneración Kgn/l	Nivel de regeneración máximo.
Resina aniónica			
IRN-78	26.2	0.9251	188.52 g/NaOH l de resina.
Resina catiónica			
IRN-77	38.2	1.348	282.0 g/HCl l de resina.

Con este nivel de regeneración se pueden regenerar completamente los lotes de resinas que son susceptibles de volverse a usar, así como los sucesivos lotes de resinas.

Con la capacidad de intercambio iónico de lecho mixto, (ver tabla 5.4) fue posible evaluar la cantidad total de agua por desmineralizar por volumen de resina para cada lote de resinas agotadas.

La conveniencia económica de la regeneración de resinas se estima de un cuarto del costo de las resinas nuevas considerando que se obtiene una eficiencia del 79% en el proceso de

regeneración, tomando en cuenta que el proceso se establece para la regeneración de las resinas más recientes, y de las futuras resinas que se retiren del reactor.

## 6.2. CONCLUSIONES.

La técnica empleada para la regeneración de resinas de intercambio iónico provenientes del sistema de limpieza del reactor nuclear experimental Triga Mark III, es diferente a las comunmente usadas para resinas de grado técnico, por la presencia de iones radiactivos. Estos impiden su libre manipulación y su completa regeneración.

Por esta razón se buscó primero desarrollar una técnica experimental para su manipulación y muestreo, en base también a los niveles de radiactividad de cada lote, los cuales aunque son bajos (0.6 m REM/h, ver tabla 4.1 pag. 41), es necesario usar equipo de protección para las manos y el resto de la ropa personal, así como evitar cualquier salpicadura en la cara.

También fue necesario auxiliarse de técnicas experimentales ya establecidas para la determinación cualitativa y cuantitativa de los distintos iones radiactivos. Estas técnicas son: espectrometría gamma y análisis por activación neutrónica. De este análisis se concluye que hay tres tipos de iones radiactivos contaminantes en las resinas:

1. Productos de corrosión (Co-60, Zr-95, Mn-54)
2. Productos de activación (Ba-131)
3. Productos de fisión ( Ce-141, Eu-152, Eu-154, Ce-137)

Además existen otros elementos contaminantes no radiactivos detectados por activación neutrónica, los cuales son: Br, Al, Cl, Na, V, Mg, S, Mn.

Por otro lado cada lote de resinas presenta significativo daño físico y químico, por efecto de su almacenamiento, también hay el ensuciamiento por polvo, crecimiento de algas y cuerpos extraños. Fue necesario lavar las resinas con agua a contracorriente a un flujo de expansión de lecho del 100%, hasta que la claridad óptica del agua fuera la deseada. El agua de lavado contenía iones radiactivos en mayor o menor escala, dependiendo esto del mayor o menor deterioro físicoquímico de las resinas.

En cuanto a la descontaminación radiactiva, se logró usando una solución de cloruro de sodio al 10%, pasando esta a través del lecho de resinas a un flujo de 25 ml/min, referido a 350 ml de resina en lecho mixto, ó bien 0.0714 ml/min/ml de resina. La relación de solución salina es de 6 volúmenes de esta por volumen de resina.

La separación de las resinas para su posterior regeneración se logró a una expansión de lecho del 200 % , referido al equipo mostrado y descrito en la figura 4.7 (pagina 62).

La regeneración óptima para cada tipo de resina aniónica y catiónica, se logra bajo las siguientes condiciones:

Tipo de resina	Nivel de regeneración máximo.	Flujo de regeneración.	Flujo de Enjuague.
Resina aniónica IRN-78	188.52 g NaOH l de resina	0.037 ml/min ml de resina	100 ml/min pH $\geq$ 9
Resina catiónica IRN-77	252 g HCl l de resina	0.037 ml/min ml de resina	100 ml/min pH $\leq$ 3

De la evaluación de cada lote de resinas en lecho mixto (Tabla 5.3), se puede decir que los siguientes lotes es conveniente su reutilización parcial o total: lote 3, 6, 11, 12, 12a.

## BIBLIOGRAFIA

1. Rohm & Haas, *Química Trepic*, " Seminario de resinas de intercambio iónico amberlite", México, 1988.
2. Rohm and Haas Company, "Nuclear grade amberlite ion exchanger resins", Philadelphia, USA, 1970.
3. Dobrevski I.D., *University of Chemical Technology, Bourgas Bulgaria*, "Ion-exchanger materials used in nuclear technology, Chapter 4: Ion-exchanger system and ion-exchanger materials in nuclear power plants", Microficha ININ, IEA-TEDOC 388, p. 134, Bourgas Bulgaria, 1986.
4. Ponce M. A., "El reactor Triga MARK III del centro nuclear de México", 5o serie de divulgación ININ, pags 6-7, 1980.
5. General Atomic, *Mechanical maintenance and operating manual triga MARK III reactor*, Chapter V: Reactor water system.
6. Dobrevski I.D., *opcit.*, Pag.132.
7. Flores, E. Rosa Ma., *Informe técnico*, "Procedimiento de cálculos para obtener un permiso de irradiación de materiales en el reactor Triga MARK III", ININ, pags. 8-12, RT/SN/08/1988.
8. Ram K.S., Ramana R. *Basic Nuclear Engineering*, Ed. Jhon Wiley & Sons, p. 10, New York 1976. .
9. Connolly J. Thomas, *Fundamentos de ingeniería nuclear*, ed. Limusa , p. 51, México, 1983.
10. U.S. Dept. of Health, Education and Welfare, *Radiological Health Handbook*, USA, 1970.

11. *Reglamento de seguridad radiológica*, ININ, revisión I, México, Junio 1974.
12. Hernandez U.U., *Procedimiento técnico*, "Uso y calibración del medidor de radiación RM-14", Depto. de Protección Radiológica, C.L.V., C.F.E., 1980.
13. Lizcano M. D., *Comunicación personal*, Departamento de Protección radiológica, Area del reactor, ININ.
14. Lopez R.C., *Comunicación personal*, Departamento de análisis químicos, sección de análisis por activación, ININ.
15. Lin K.H., *Management of spent ion-exchange resins from nuclear power plants*, IAEA-TECDOC 238, Viena, 1981, (Microficha, ININD).
16. Dobrevski I.D., *opcit.*, pag. 160.
17. Dobrevski I.D., *opcit.*, pag. 170.
18. *Annual book of ASTM standar*, Section VI-water treatment materials, particulate ion exchange materials, physicals and chemical propierties of particulate ion exchange resins, sections D-2087.
19. Funabashi K., Kikuchi M., Sasaki N., *Nuclear Technology*, "Reuse system for powdered ion-exchanger resins", Vol 73, May., pags. 220-227, 1986.
20. Kemmer F., McCollions J., *Manual del agua, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones*, Nalco Chemical Company, Capitulo 12 "Intercambio iónico", Ed. Mc Graw-Hill, México, p,12-8, 1991.
21. Rohm & Haas, *Technical bulletin fluid process chemical*, Amberlite ion exchange resins, Fluid process chemical and apparatus, Sumary chart of typical properties and applications, Rohm Haas, Philadelphia, Pa., Jan 1978.