

## REMOVAL OF CS- 137 FROM RADIOACTIVE LIQUID WASTES BY A SELECTIVE SORBENT

Arnal Arnal, José Miguel; Ponce Serrano, Amparo Trinidad; Sancho Fernández, María;  
García Fayos, Beatriz

Universitat Politècnica de València

Adsorption with composite ion exchangers is gaining attention in the treatment of radioactive liquid wastes due to higher radiation stability and higher radionuclide selectivity. The aim of this work is the synthesis of a composite sorbent material based on particulate material with magnetic properties, and a chelating agent with a high selectivity for Cs-137, a radioactive component of the cooling water at nuclear power plants. This work describes the main stages of the process of synthesis and the pilot plant used. After obtaining the synthesized adsorbent material, it has been used in some batch experiments at laboratory scale. In order to obtain the optimum conditions, the influence of some parameters such as contact time between adsorbent and radioactive solution, and adsorbent particle size have been studied.

It has been found that the adsorption of cesium on adsorbent material is not influenced by contact time. With regard to particle size, it has been confirmed that adsorption can be improved by using particles of adsorbent with smaller size. Furthermore, it has been estimated that binding capacity of Cs-137 on synthesized material is a bit higher than the values found in literature with other composite adsorbent materials.

**Keywords:** Adsorption; Composite; Cesium; Radioactive

## ELIMINACIÓN DE CS- 137 DE RESIDUOS LÍQUIDOS RADIOACTIVOS MEDIANTE UN ADSORBENTE SELECTIVO

La adsorción con intercambiadores de tipo compuesto está incrementando su aplicación en el tratamiento de residuos líquidos radioactivos por su mayor estabilidad frente a la radiación y su mayor selectividad frente a determinados radionucleidos. El objetivo de este trabajo es la síntesis de un material adsorbente basado en material particulado con propiedades magnéticas, y un agente quelante con una elevada selectividad al Cs-137, un componente radiactivo del agua de refrigeración en las centrales nucleares. En este trabajo se describe las principales etapas del proceso de síntesis y la planta piloto empleada.

Tras la obtención del material adsorbente sintetizado, se ha aplicado en ensayos de laboratorio. Para optimizar las condiciones de operación, se ha estudiado la influencia del tiempo de contacto entre el adsorbente y la disolución radiactiva, y el tamaño de partícula del adsorbente. Se observa que la adsorción de Cesio en el material adsorbente no está influenciada por el tiempo de contacto y que la adsorción mejora cuanto menor es el tamaño de partícula del adsorbente. Además, se ha estimado la capacidad de enlace del Cs-137 con el material sintetizado y se han obtenido valores ligeramente superiores a los encontrados en la bibliografía con otros materiales adsorbentes compuestos.

**Palabras clave:** Adsorción; Material compuesto; Cesio; Radiactivo

Correspondencia: [jarnala@iqn.upv.es](mailto:jarnala@iqn.upv.es)

## 1. Introducción

La extracción de contaminantes de las aguas residuales se está convirtiendo en un proceso importante debido al incremento de la actividad industrial. Hay un gran número de efluentes líquidos y de corrientes residuales procedentes de las industrias nucleares que requieren tratamientos químicos que controlen o extraigan los contaminantes radiactivos. El cesio radiactivo es uno de los radionucleidos más abundantes generados en la operación normal de reactores nucleares. Debido a la abundancia de las fuentes radiactivas de cesio y sus efectos peligrosos, hay un gran número de estudios que se centran en la búsqueda de tratamientos del mismo.

Las principales tecnologías aplicadas al tratamiento de residuos líquidos radiactivos son la precipitación química, los procesos de membranas, la extracción con disolventes, el intercambio iónico, la adsorción y la bioadsorción.

En la actualidad, los procesos de intercambio iónico están ganando importancia en la eliminación de sustancias contaminantes debido a su alta selectividad. Aunque la eficacia de descontaminación de estos procesos no es lo suficientemente alta cuando hay componentes radiactivos en la solución. Debido a esta razón, el presente trabajo de investigación está dirigido a aumentar la especificidad del material adsorbente selectivo utilizado en el proceso de descontaminación, con el fin de mejorar la eficacia en la eliminación de especies radiactivas.

Actualmente, las resinas orgánicas se usan para la purificación del agua procedente del circuito primario y de las piscinas de combustible de las centrales nucleares. Sin embargo, estos materiales orgánicos tienden a degradarse en condiciones térmicas y químicas críticas, así como bajo los efectos de la radiación. Por tanto, se están estudiando y se aplican materiales de intercambio iónico inorgánicos.

Los materiales inorgánicos tienen mejores características para su uso en el tratamiento de residuos líquidos radiactivos. Estos materiales tienen la ventaja de una mayor selectividad que las resinas orgánicas, para algunos radionucleidos tales como el cesio y el estroncio. También tienen ventajas con respecto a la inmovilización, la temperatura de trabajo y la eliminación final. Los intercambiadores iónicos altamente selectivos juegan un papel importante en el área medio ambiental, ya que permiten que el flujo de residuos tras el tratamiento pueda ser descargado al medio o reciclado de forma menos exigente y costosa.

Sin embargo, en las plantas de energía nuclear, los intercambiadores iónicos inorgánicos no pueden sustituir completamente a las resinas orgánicas convencionales, especialmente en aplicaciones donde se requiere agua de alta pureza (International Atomic Energy Agency [IAEA], 2002). El factor crítico para las aplicaciones de intercambio inorgánico ha sido la baja tasa de transferencia de masa en el funcionamiento en columna. (Nilchi et al, 2011). Para resolver estos inconvenientes, el intercambio iónico con adsorbentes compuestos (*composites*) ha sido ampliamente desarrollado para el tratamiento de residuos líquidos. El intercambio iónico con *composites* muestra mejores propiedades que los intercambiadores iónicos inorgánicos puros, tales como: mejor selectividad para algunos radionucleidos, aumento de la resistencia química y la cinética de intercambio. Los intercambiadores iónicos compuestos se obtienen generalmente mediante la implantación de un material inorgánico en un orgánico durante el proceso de síntesis. (Kilincarslan y Akyil, 2007). En los *composites*, los materiales inorgánicos actúan como componentes activos y los orgánicos son simplemente aglutinantes inertes.

La aplicación de los *composites* adsorbentes para la eliminación de radionucleidos tales como cobalto, cesio y estroncio ha recibido una atención continua. En el caso del cesio los materiales adsorbentes más prometedores son los hexacianoferratos y el molibdofosfato de amonio-poliacrilonitrilo (AMP-PAN). (Abdel Rahman, Ibrahim y Yung-Tse Hung, 2011). La

Tabla 1 muestra los valores de la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes compuestos empleados para el cesio-137. Se puede observar que los valores varían desde 20 hasta 100 mg de  $^{137}\text{Cs}$ /g adsorbente.

**Tabla 1. Capacidades de adsorción de diferentes adsorbentes selectivos para el  $^{137}\text{Cs}$**

<b>Adsorbente</b>	<b>Capacidad de adsorción. (mg <math>^{137}\text{Cs}</math>/ g sorbent)</b>
AMP-PAN (Nilchi et al, 2012) (Tranter et al., 2002)	~ 32
AMP-PAN (Todd y Romanovsky, 2005)	19,6-22,5
AMP-PAN (Park et al., 2010)	81
Hexacianocobalto de potasio (II)-ferrato(II) (Abdel Raouf, 2004)	91
AMP-PAN (Abdel Raouf, 2004)	97

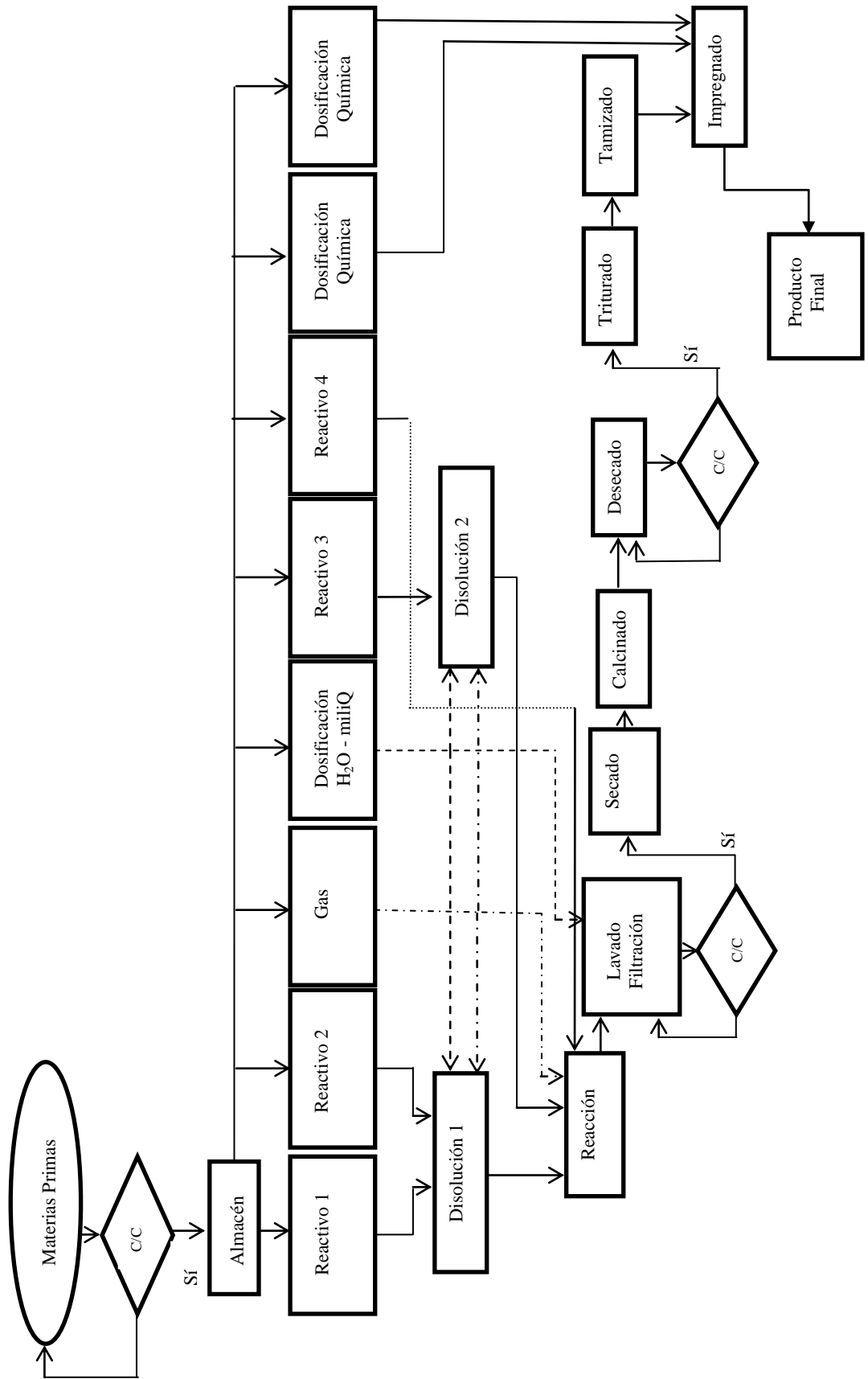
El objetivo de este trabajo es la síntesis de un material adsorbente basado en un material particulado con propiedades magnéticas y un agente quelante con alta selectividad para el Cs-137, componente radiactivo presente en el agua de refrigeración de las centrales nucleares. Este trabajo describe los principales hitos del proceso de síntesis y la planta piloto utilizada. Después de obtener el material adsorbente sintetizado, éste ha sido caracterizado en ensayos de operación por lotes (sistema Batch) a escala de laboratorio para la optimización de las condiciones de adsorción, como el tiempo de contacto y el tamaño de partícula.

## **2. Materiales y Métodos**

### **2.1. Síntesis del Material Adsorbente**

El material adsorbente fue preparado en dos etapas. La reacción principal para la síntesis del *composite* de intercambio iónico consiste en mezclar los componentes sólidos con el agua destilada en atmosfera inerte y temperatura constante alrededor de 70°C, condiciones óptimas determinadas en estudios previos. (ENRESA, 2009). El precipitado de *composite* obtenido después de 5 horas desde el inicio de la reacción principal, fue lavado con agua destilada. El objetivo de lavar con agua destilada es conseguir que el material tenga pH neutro. (ENRESA, 2009). En la segunda etapa de síntesis del material adsorbente, el precipitado fue secado a alta temperatura en un horno, posteriormente fue tamizado en diferentes tamaños entre 50  $\mu\text{m}$  – 1,6 mm, y finalmente se impregnó con agente quelante. La Figura 1 muestra el diagrama de bloques con las principales etapas llevadas a cabo en el proceso de síntesis.

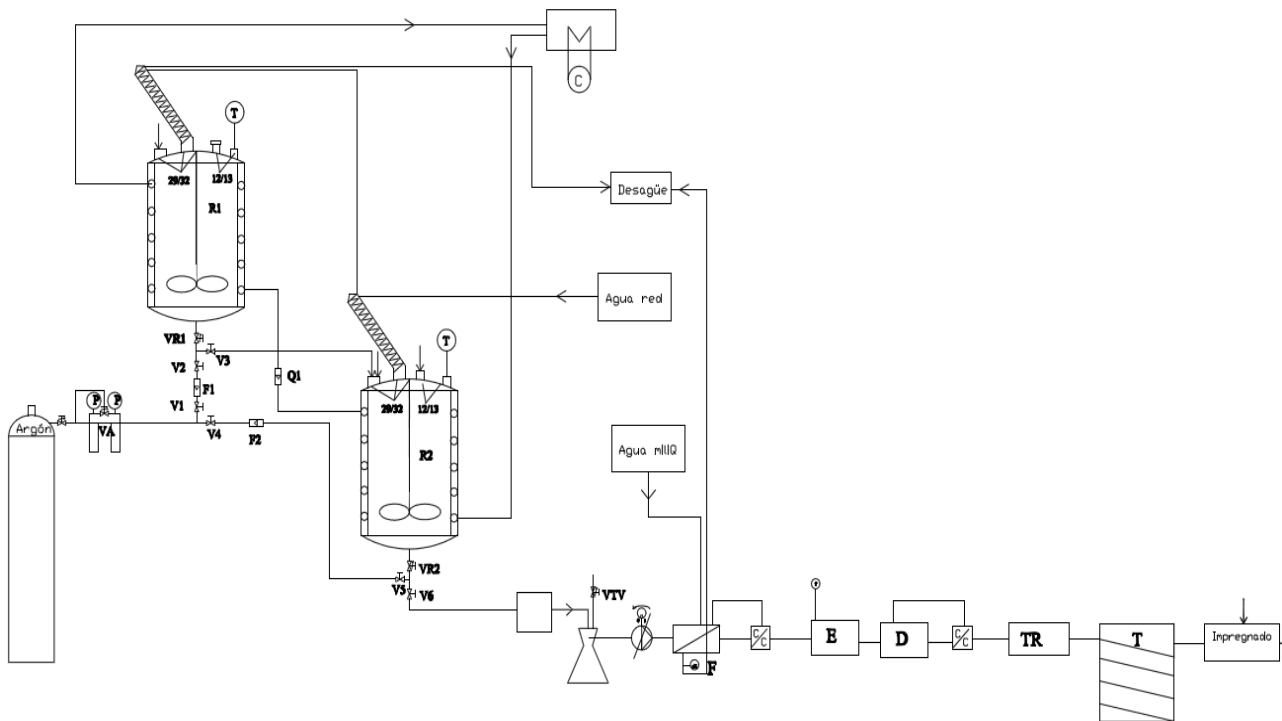
Figura 1. Diagrama de bloques del proceso de síntesis del material adsorbente



La Figura 2 muestra el diagrama de flujo de la planta piloto usada para la síntesis del material adsorbente. Los principales componentes de la planta piloto son los reactores (R1, R2). Estos consisten en un recipiente cerrado que comprende un sistema integrado de agitación y homogeneización del contenido de forma controlada. Los medidores de flujo (F1-F2) se utilizan para medir el flujo de gas, y por tanto controlar la atmosfera inerte. Otros medidores de flujo (Q) se utilizan para medir el caudal de aceite alrededor de los reactores. Para el ajuste de la temperatura, se utilizó un termómetro (T) y el ultratermostato de circulación. El pH-metro también fue utilizado para el control del pH durante el proceso. Los vapores producidos fueron condensados mediante los refrigerantes Dimroth.

En otros pasos del proceso de síntesis, los elementos usados fueron los filtros y las bombas para la filtración a vacío, el horno y el desecador para el secado; el dispositivo de molienda manual para la obtención de pequeñas cantidades de muestra y el tamiz vibratorio para la clasificación del material en función del tamaño.

**Figura 2. Diagrama de flujo de la planta piloto usada en la síntesis del material adsorbente.**



Elementos	
P	Presión
T	Temperatura
VA/VR	Válvula de control
V	Válvula
R	Reactor
VTV	Válvula de seguridad
F1-F2	Flotámetro (Gas)
Q	Caudalímetro (Líquido)

Etapas	
F	Filtración
E	Estufa-Secado
D	Desecado
TR	Triturado
T	Tamizado
I	Impregnación.

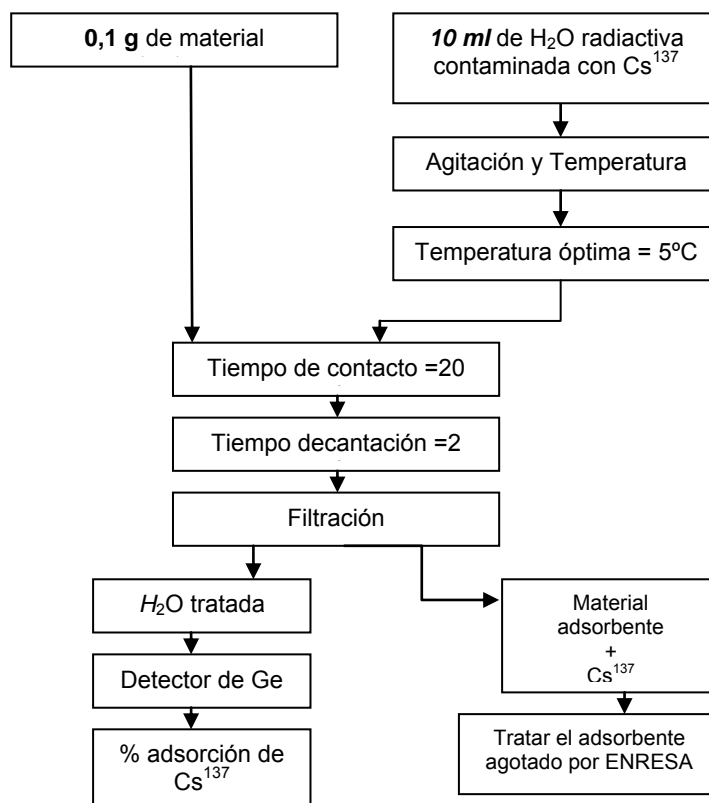
## 2.2. Optimización y Desarrollo de las Condiciones de Adsorción

El material sintetizado fue usado para la extracción del cesio de residuos líquidos radiactivos, en experimentos a escala de planta piloto realizados para optimizar las condiciones de adsorción. En estudios previos, se optimizaron algunas de las condiciones de operación del material sintetizado. Se demostró que a pH cercano al valor neutro se mejora el porcentaje de adsorción con respecto a valores de pH básicos. (ENRESA, 2009). Los resultados de la influencia de la temperatura mostraron que la capacidad de adsorción es mejor cuando este parámetro es bajo, para valores cercanos a 5°C. (ENRESA, 2009).

Además de los parámetros estudiados previamente, hay otros parámetros que pueden influir en la eficacia de adsorción del proceso. (ENRESA, 2009). En esta investigación se estudia la influencia del tiempo de contacto entre el material adsorbente y la disolución radiactiva, y la influencia del tamaño de partícula del material adsorbente en el porcentaje de adsorción. Se han estudiado distintos tiempos de contacto (5, 15 y 30 minutos) y tres rangos de tamaño de partícula: 50-125 µm, 125-400 µm y 1000-1600 µm.

La Figura 3 muestra los principales pasos llevados a cabo en los experimentos de adsorción. En el proceso de adsorción realizado, se utilizan 0,1 gramos del material sintetizado para tratar 10 ml de líquido radiactivo. La adsorción fue llevada a cabo a temperatura constante (5°C). La mezcla fue agitada durante el tiempo de contacto fijado. Después de la decantación del material adsorbente, el agua tratada es filtrada. La concentración de cesio en la disolución fue medida radioquímicamente con un espectrómetro gamma Ortec compuesto por un detector de germanio de alta pureza. Finalmente, el material adsorbente ya contaminado con Cs-137 fue enviado a ENRESA para su correspondiente gestión.

Figura 3. Diagrama del proceso de adsorción del Cs-137



### 3. Resultados

#### 3.1. Influencia del Tiempo de Contacto

En estudios anteriores se demostró que la mayor parte de la adsorción del cesio tiene lugar en los primeros minutos de contacto. Con el fin de determinar la influencia del tiempo de contacto entre el material sintetizado y la disolución radiactiva con Cs-137, se evaluaron diferentes tiempos de contacto. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 2, donde el porcentaje de adsorción ha sido calculado con la siguiente ecuación:

$$\text{Adsorción (\%)} = [(A_0 - A_f) / A_f] \cdot 100 \quad (1)$$

Siendo  $A_0$  la actividad inicial del residuo líquido radiactivo antes de la adsorción, y  $A_f$  la actividad final del residuo líquido radiactivo después de la adsorción.

Se confirmó que la adsorción del cesio procedente de los residuos líquidos radiactivos en el material adsorbente es instantánea. Se observó que el porcentaje de adsorción no mejora al aumentar el tiempo de contacto, como se puede ver en los resultados mostrados en la Tabla 2.

**Tabla 1. Influencia del tiempo de contacto en al adsorción del Cs-137**

	Tiempo de contacto (minutos)	Adsorción (%)
Experimento 1	5	81,85
Experimento 2	15	82,00
Experimento 3	30	81,91

#### 3.2. Influencia del Tamaño de Partícula

La Tabla 3 muestra los resultados del porcentaje de adsorción obtenidos con diferentes tamaños de partícula del material adsorbente. La capacidad de adsorción puede ser mejorada cuando se utilizan pequeños tamaños de partícula, 50-125  $\mu\text{m}$ , debido a que se incrementa la superficie de intercambio entre el material adsorbente y el cesio.

Después de todos los experimentos llevados a cabo con el material sintetizado, se puede concluir que el porcentaje medio de capacidad de adsorción para el cesio es del 84%. Este valor es un 5% más alto que los valores encontrados en bibliografía para otros materiales adsorbentes.

**Tabla 2. Influencia del tamaño de partícula en la adsorción**

	Actividad (Bq/L)	Adsorción (%)
Residuo líquido radiactivo	2300 $\pm$ 124	-
Residuo líquido radiactivo + Material adsorbente. 50-125 $\mu\text{m}$	292 $\pm$ 80	87
Residuo líquido radiactivo + Material adsorbente. 125-400 $\mu\text{m}$	427 $\pm$ 88	82
Residuo líquido radiactivo + Material adsorbente. 1000-1600 $\mu\text{m}$	579 $\pm$ 116	75

#### 4. Conclusiones

Se ha encontrado que el aumento del tiempo de contacto no mejora la adsorción del cesio en el material adsorbente, pues la adsorción es instantánea. Con respecto al tamaño de partícula, se ha confirmado que la adsorción se puede mejorar mediante el uso de partículas con tamaños reducidos (por debajo de 125  $\mu\text{m}$ ).

Se ha estimado que la capacidad de adsorción para el Cs-137 en el material sintetizado es de aproximadamente el 84%. Este porcentaje es alrededor de un 5% más alto que los valores encontrados en bibliografía para otros materiales adsorbentes.

#### 5. References

- Abdel Rahman, R.O., Ibrahim, H.A., & Yung-Tse Hung. (2011). Liquid radioactive wastes treatment. *A review water*, 3, 551-565.
- Abdel Raouf, M.W. (2004). Potassium hexacyanocobalt ferrate and ammonium molybdophosphate sorption bags for the removal of  $^{137}\text{Cs}$  from aqueous solutions and a simulated waste. *J. Chem. Technol. Biot.*, 79, 22-29.
- ENRESA. (2009). Material particulado con propiedades magnéticas para el tratamiento de residuos líquidos y la recuperación de metales en disolución. Patent ES 200900952
- International Atomic Energy Agency. (2002). Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers. IAEA Technical Report Series, 408.
- Kilincarslan Kaygun, A., & Akyil, S. (2007). Study of the behavior of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 147, 357–362.
- Nilchi, A., Saberi, R., Moradi, M., Azizpour, H., & Zarghami, R. (2011). Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate–PAN composite ion exchanger from aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, 172, 572– 580.
- Nilchi, A., Saberi, R., Moradi, M., & Azizpour, H. (2012). Evaluation of AMP-PAN composite for adsorption of  $\text{Cs}^+$  ions from aqueous solution using batch and fixed bed operations. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 292, 609-617.
- Todd, T.A., & Romanovsky, V.N. (2005). A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste. *Radiochemistry*, 47, pp. 364-367.
- Tranter, T.J., Herbst, R. S., Todd, T.A., Olson, A.L., & Eldredge, H.B. (2002). Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) as a cesium selective sorbent for the removal of  $^{137}\text{Cs}$  from acidic nuclear waste solutions. *Adv. Environ. Res.*, 6, 107-121.
- Park, Y., Lee, C.Y., Shin, S.W., & Choi, S.J. (2010). Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN). *Chem. Eng. J.*, 162, 685-695.