

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1975

08.75.04

CNA/30

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

CENTRAL NUCLEAR EN ATUCHA

QUIMICA DEL SISTEMA DE LIMPIEZA Y RETENCION DE BORO
DEL MEDIO REFRIGERANTE DE LA CNA

Ing. E. Díaz

Buenos Aires-Argentina
-1975-

I - GENERALIDADES

II - FILTROS DE LECHO MIXTO

III - FILTRO DE LECHO ANIONICO PARA
RETENCION DE BORO

IV - REGENERACION DE FILTROS

V - APENDICE

QUIMICA DEL SISTEMA DE LIMPIEZA Y RETENCION
DE BORO DEL MEDIO REFRIGERANTE DE LA CNA

I. GENERALIDADES

Principio de funcionamiento de las resinas. Intercambio.

Muchos de los productos radioactivos del medio refrigerante se encuentran en forma de coloides, partículas y en solución (iones). Las impurezas de la primera especie son retenidas por los filtros mecánicos

El segundo tipo de impurezas es retenido por los filtros de intercambio iónico o filtros a base de resinas.

Las resinas utilizadas se clasifican en resinas iónicas y catiónicas. Las primeras están constituidas por un polímero base y las segundas por un polímero ácido. Los iones disueltos en el agua del primario al pasar por las resinas forman sales. Estas sales son insolubles y por lo tanto, los iones quedan así "atrapados" en el filtro. El polímero cumple entonces con la función de formar con los iones indeseables una sal insoluble.

La estructura de una resina constituye un polímero tridimensional con los grupos ácidos o bases sustituidos en los anillos del benceno.

Ejemplos de resinas aniónicas y catiónicas se ilustran en la figura 1. Se utilizan en la limpieza del medio refrigerante una serie de tipos de resinas. Normalmente se denomina con R a la resina y se escribe a continuación el grupo ácido o grupo base asociado. En la tabla I se indican los tipos más comunes. Como ejemplo, si por una resina catiónica de grupo ácido sulfónico, se hace pasar agua con Na en solución, el ión a eliminar será Na^+ . De acuerdo a lo dicho el ión Na^+ se combinará con la resina y liberará el hidrógeno del sulfonio.



Si el ión fuera calcio:



Si se considera un ión negativo tal como el cloro:

(*) Ver en el Apéndice V.2 las ecuaciones del intercambio iónico.

En este caso deberá utilizarse una resina aniónica tal como una sal cuaternaria:



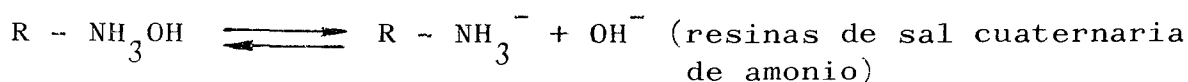
En la tabla II se indican las resinas utilizadas en la Central Nuclear en Atucha (Lewatit) y las utilizadas en las centrales canadienses (Amberlite).

Deuterización

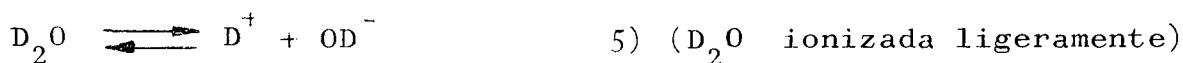
Las reacciones de intercambio 1), 2) y 3) han sido escritas sobre la base que las resinas son empleadas tal como son suministradas por el fabricante. Sin embargo, en la práctica, para los reactores de agua pesada, es conveniente reemplazar el hidrógeno por el deuterio, previo a su utilización. Esta operación se denomina "deuterización". El reemplazo del hidrógeno por el deuterio como se verá en II tiene por objeto evitar la degradación del agua pesada.

Deuterización de las resinas aniónicas:

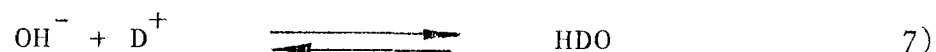
Si se introduce D_2O por la parte inferior de la columna o filtro conteniendo las resinas, se irá desplazando paulativamente el agua liviana con que vienen normalmente las resinas, como así también el ión hidrógeno de las mismas. Se establecen entonces las siguientes ecuaciones de equilibrio:



El agua pesada (D_2O) se encuentra en equilibrio, según:



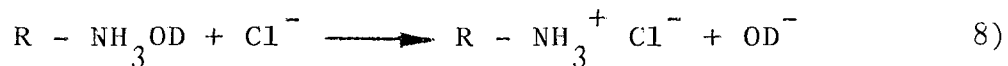
Se establece entonces en la interfase $D_2O - H_2O$



La 6) constituye entonces la "resina deuterada". La 7) constituye el producto residual de la deuterización, que debe colectarse juntamente con el D_2O en exceso a los efectos de ser reprocesa-

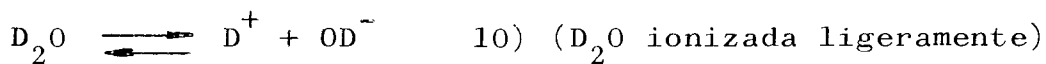
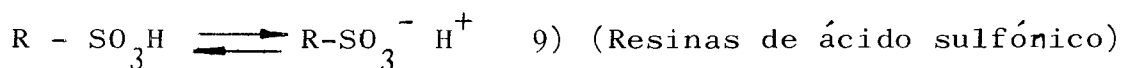
do y contribuir así a la economía del agua pesada.

Luego, el ión Cl^- por ejemplo, quedará retenido en forma similar a lo descrito por la ecuación 3).

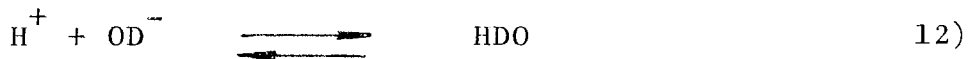
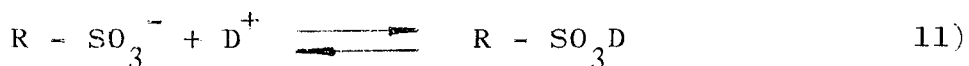


Deuterización de las resinas catiónicas:

Se procede en forma similar a la deuterización de las resinas aniónicas inyectando por la parte inferior del filtro D_2O . Se tiene entonces:



En la interfase $\text{D}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ se verifica que:



La 11) constituye la resina deuterada, mientras que la 12) es el producto residual de la deuterización.

En la figura 2a, se ilustra el proceso de deuterización de un filtro de resina aniónica y en la 2b la operación normal del filtro, frente a soluciones que contienen distintos iones.

II. FILTROS DE LECHO MIXTO

Debido a que en el circuito primario coexisten impurezas aniónicas o catiónicas, es necesario disponer de filtros que contengan resinas aniónicas y catiónicas. Podrían disponerse lechos conectados en serie, sin embargo se consigue una mejor eficiencia de intercambio si en el mismo filtro se colocan, íntimamente mezcladas, resinas de ambos tipos.

En estos filtros tienen lugar las reacciones de intercambio vistas en I. En la figura 3a se ilustra el filtro aun sin deuterar. En 3b el filtro se encuentra deuterado. En 3c se muestra el filtro operando. Por razones de simplicidad se suponen dos filtros en serie (aniónico y catiónico) aunque en la práctica como ya se dijo se utilizan ambas íntimamente mezcladas en un solo recipiente de filtro.

Como puede apreciarse, el producto residual es D_2O (pudiendo existir en exceso OD o D) lo que evita la degradación del medio primario.

En base a ciertas hipótesis sobre el número de elementos combustibles dañados (aparte de productos de fisión al medio primario) y en base al "rate" de corrosión (aporte de productos de corrosión), puede establecerse mediante los datos de capacidad suministrados por el fabricante, el volumen de resina a colocar en el filtro, para que este cumpla su cometido en un determinado lapso de tiempo. No todos los iones son retenidos con la misma intensidad como podrá verse más adelante. Por otra parte los iones radiactivos que quedan retenidos en las resinas producen daños por irradiación sobre las mismas disminuyendo la capacidad de intercambio. Muchas veces ocurre que el cambio de las mismas no obedece a su agotamiento, sino a la exposición que sobrepasa la capacidad de blindaje de los locales donde se alojan los filtros. Debido a las razones expuestas, en el diseño de estos filtros se trabaja con valores empíricos, dado que el cálculo en base a la capacidad resulta dificultoso y poco preciso.

Selectividad de intercambio

En la tabla III se indican los iones más comunes en el medio primario de los reactores. No todos son importantes, dado que su abundancia relativa difiere. Muchos no son importantes desde el punto de vista radiológico, pero sí son importantes desde el punto de vista de las condiciones químicas del medio refrigerante. Los más importantes desde el punto de vista radiológico han sido marcados con un asterisco (*), mientras que los más importantes desde el punto de vista químico han sido marcados con (♦).

Las fuerzas existentes entre el retículo de la resina cargada y los iones intercambiables son de naturaleza eléctrica.

Todas las resinas muestran una selectividad especial, con diferentes grados de afinidad para diferentes tipos de iones. Esto variará según el tipo de resina y el grupo funcional y también según el ión que interviene en la reacción. A bajas concentraciones (inferiores a 0.1N) la afinidad para la resina crece, al aumentar la valencia del ión. Varía también con el tamaño del ión y, para iones de la misma valencia, generalmente aumenta al crecer el radio no hidratado. En la tabla IV se muestran los órdenes de afinidad para los intercambiadores fuertemente ácidos y para los fuertemente básicos (aniónicos) determinados experimentalmente(1). En la tabla IV sin embargo no se hace referencia a la afinidad para los distintos radioisótopos.

El grado de retención de éstos queda medido por el denominado Factor de decontaminación (FD).

$$FD_i = \frac{(\text{Actividad a la entrada del filtro})_i}{(\text{Actividad a la salida del filtro})_i}$$

donde i denota el radionucleído analizado. De acuerdo con la teoría el FD es mayor para radioisótopos de vida corta y disminuye a medida que la misma aumenta. Esto puede explicarse si se supone que la afinidad de la resina por los iones radioactivos considerados es pequeña, por lo tanto más que intercambio existe una cierta retención temporal que hace que los iones de vida larga son eluidos antes que decaigan en forma apreciable. En cambio los de vida corta decaen durante la retención temporal y su concentración a la salida del filtro es insignificante.

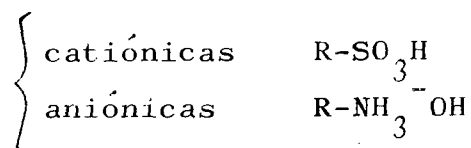
Valores típicos del factor de decontaminación para resinas del tipo Li-OH se dan en la tabla V.

En la Central Nuclear en Atucha se utiliza en la primer fase de operación (operación con boro) un lecho mezclado constituido por resinas catiónicas LEWATIT S-100 KR y resinas aniónicas débiles LEWATIT MP62 KR. Estas últimas se utilizan con características básicas débiles a los efectos de no retener boro en la limpieza. Si bien esto último cumple en la práctica, la limpieza no es efectiva para algunos radioisótopos. Los factores de decontaminación para I-131 son del orden de 1. Probablemente, luego de finalizada la etapa de boro, las resinas aniónicas MP62 KR serán reemplazadas por LEWATIT M500 KR.

Litiado de los filtros de lecho mixto (2)

Desde hace unos años, existe una tendencia a operar con el medio primario en valores de pH (pD en reactores de D₂O) elevados -del orden de pD=10, a los efectos de disminuir el "rate" de corrosión. Al mismo tiempo se logra que los productos de corrosión emigren hacia puntos de menor temperatura (generadores de vapor) y evitan su larga permanencia en la zona de flujo neutrónico. Al mismo tiempo, evitando que los productos de corrosión se depositen sobre la pared de los elementos combustibles, se facilita la transmisión del calor de fisión al medio refrigerante. Para lograr el mencionado aumento del pD, se utiliza hidróxido de litio (OHLi), menos frecuentemente OHK o NH₃.

Si se utilizan para el sistema de limpieza resinas como las ya descriptas, por ejemplo:



al dosificar el OHLi al medio primario (en CNA se requieren entre 1 a 2 ppm) no solo deberá aportarse la cantidad necesaria para mantener los valores citados en solución, sino que habrá que prever que el litio al estar en solución presentará el ión Li⁺, el cual será retenido por la resina con una cierta afinidad:



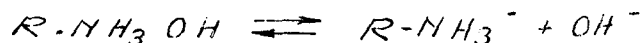
El litio a su vez será desplazado cuando pasen a través de las resinas, iones de mayor afinidad.

A veces a los efectos de no dosar una cantidad elevada de OHLi, se utilizan resinas ya "litiadas" de fábrica, tal como la Amberlite IRN-218 (reactores CANDU). En la CNA, como ya se dijo, no se utilizan resinas "litiadas" de fábrica, por lo que es necesario dosar la cantidad adicional para la saturación de las resinas. Al utilizar OHLi es conveniente emplear el hidróxido de litio enriquecido en el isótopo 7 (OHLi⁷), por lo menos al 99%. La razón de ello se debe a que el litio natural contiene un 92,58% de Li⁷ y un 7,42% de Li⁶. Este último posee una gran sección eficaz de absorción de neutrones

$$[\text{Li}^6(n, \alpha) \text{H}^3 \quad \sigma = 953 \text{ b}] ; [\text{Li}^7(n, \gamma) \text{Li}^8 \quad \sigma = 0,0375]$$

En líneas generales puede decirse que 1 ppm de Li natural en el medio primario significa una disminución del quemado del orden de 1‰
= 120 Mwd/ton

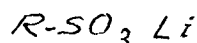
Cuando se trabaja con resinas ya litiadas de fábrica se tiene:



Al deuterar:



el intercambio de deuterio por litio solo se produce si el agua de deuterización posee un pD inferior a 10, en caso contrario no tiene lugar y la resina catiónica permanece como

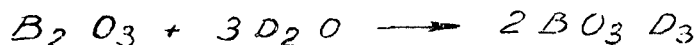


La resina aniónica se deuteriza en forma similar a lo ya explicado:



III. FILTRO DE LECHO ANIONICO PARA RETENCION DE BORO

A los efectos de controlar la reactividad del núcleo, se introduce en el medio primario B_2O_3 (anhídrico bórico), produciéndose la siguiente reacción:



Al estar en solución el ácido deuterobórico (BO_3D_3) puede tomar varias formas iónicas, aun no totalmente conocidas dada su débil ionización a altas temperaturas. Consideremos la más simple, en la cual solo un deuterio es reemplazable ($BO_3D_2^- \rightleftharpoons D^+$). En la resina aniónica, del tipo $R-OH^-$ se intercambiará el OH^- por el $BO_3D_2^-$. La cantidad de boro B en gramos que puede ser retenido por un filtro que contiene L litros de resina aniónica, puede calcularse en función de la capacidad c en equivalentes por litro de resina.

$$B = c \cdot L$$

1 equivalente de BO_3D_3 vale $\frac{6+10,81+48}{1} = 64,81$

Para las resinas LEWATIT M500 KR (CNA), tienen aproximadamente 0.57 eq/litro resina =

$$c = 0,57 \times 64,81 = 36,94 \text{ g } \text{BO}_3\text{D}_3/\text{litro resina}$$

El boro existente en 36,94 g de BO_3D_3 es 6,161 g y con $L=750$ l:

$$B = 6,161 \frac{\text{g B}}{\text{litro}} \times 750 \text{ Litros} = \underline{\underline{4621 \text{ g Boro}}}$$

En la figura 4 se muestra una resina aniónica típica ya deuterada y el intercambio que se produce cuando se hace pasar a través del filtro una solución de ácido deuterobórico (BO_3D_3).

Para el caso del ejemplo, correspondiente al filtro para extracción de boro en la CNA, puede verse que es posible calcular la concentración máxima de boro que es posible eliminar con un filtro:

$$\text{Volumen } \text{D}_2\text{O} \text{ primario y auxiliar} = 270 \text{ t}$$

$$\text{Concentración máxima en ppm Boro} = \frac{4621}{270} = 17,11 \text{ ppm}$$

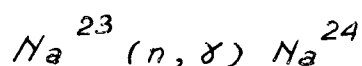
IV. REGENERACION DE FILTROS

Los filtros de lecho mezclado no se regeneran debido a la gran cantidad de productos de fisión que serían arrastrados por el medio regenerante. Por otra parte las resinas por efectos de la radiación de estos productos van perdiendo su capacidad de intercambio.

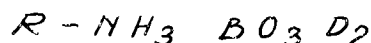
Los filtros de lecho de mezclado, una vez agotados, se "dedeuterizan", es decir se retira el agua pesada que llena los intersticios de los granos de resina. Ello se logra inyectando por la parte superior del filtro, en forma lenta, agua liviana de manera de arrastrar el D_2O y enviarlo al sistema de enriquecimiento para llevar su concentración a la "calidad reactor".

Para el filtro de resinas aniónicas (retención de boro), la regeneración es factible, pues el agua ingresa en el mismo carente de productos de fisión (por lo menos en gran parte). La regeneración se lleva a cabo haciendo pasar por el filtro una solución de hidróxido de sodio (OHNa - soda cáustica) o hidróxido de litio (OHLi). En este caso se requiere solamente litio natural, pues el Li no queda incluído en las resinas.

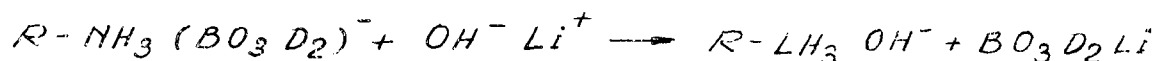
Se ha adoptado últimamente en la CNA, regenerar con OHLi, pues al hacerlo con OHNa pequeñas cantidades de Na quedan en el filtro y son luego cedidas al medio primario, produciéndose la activación del Na.



Las energías altas del Na^{24} interfieren con la detección de radionucleídos indicadores de fallas en el combustible. Esta es la razón del cambio hacia el OHLi. La resina saturada con boro presenta la forma:



Mediante el agregado de hidróxido de litio en solución $OH^- Li^+$ se tiene



El primer término del segundo miembro constituye la resina regenerada. Puede notarse que aun es necesario cambiar el OH^- por el OD^- . Esto se consigue "deuterando" obteniéndose $R - NH_3 OD$, quedando el filtro listo para operar nuevamente.

V. APENDICE. UNIDADES DE INTERCAMBIO

V.1. UNIDADES DE INTERCAMBIO IONICO

De acuerdo al elemento de intercambio de la resina (H^+ , OH^- , Li^+ , etc.) se expresa en equivalentes/ libro de resina. De esta manera puede calcularse la cantidad de materia en forma iónica que puede retener un determinado volumen de resina.

Peso equivalente de un ácido

Es la fracción de la fórmula que es capaz de contener o sufrir al reaccionar un ión H^+ .

El peso equivalente del HCl es igual a su peso molecular Cl^+H^- .

El peso equivalente del SO_4H_2 es la mitad de su peso molecular.

$$1 \text{ equivalente } HCl = 1.007 + 35,45 = 36,457 \text{ g}$$

$$1 \text{ equivalente } SO_4H_2 = \frac{32,064 + 4(16) + 2(1)}{2} = 49 \text{ g}$$

Peso equivalente de una base

Es la posición del peso fórmula que contiene o puede suministrar un ion OH^- , o puede reaccionar con un ión H^+ .

$$\begin{aligned}\text{Peso equivalente del OH Na} &= \text{Na}^+ \underline{\text{OH}^-} = \\ &= 22,98 + 16 + 1 = 39,98 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Peso equivalente del Al(OH)}_3 &= \text{Al}^+ \underline{\text{OH}^-} = \\ &= \frac{26,98 + (16 + 1) \cancel{3}}{\cancel{3}} = \underline{\underline{43,98 \text{ g}}}\end{aligned}$$

Peso equivalente de un elemento. Es el peso atómico dividido por su estado de oxidación.

$$\begin{aligned}\text{Peso equivalente del H}_2 &= 2\text{H}^+ + 2\text{e} \\ &= \frac{2 \times 1,008}{2} = 1,008 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Peso equivalente del Cd} &= \text{Cd}^{++} + 2\text{e} \\ &= \frac{112,4}{2} = 56,2 \text{ g}\end{aligned}$$

En la bibliografía americana también se suele especificar la capacidad de intercambio de una resina en "grains" o "kilograins"* de una determinada substancia. Como ejemplo puede citarse la resina Amberlite IRN77, resina catiónica de la forma R-H^+ , cuyo fabricante especifica una capacidad total de 39,2 kilograins/pie cúbico como CO_3Ca o 1.8 miliequivalente/ml.

Pueden verificarse ambos valores:

$$\begin{aligned}1 \text{ equivalente de CO}_3 \text{ Ca} &= \text{CO}_3^{=} \text{Ca}^{++} = \\ &= 12,011 + 48 + 40,08 = \underline{\underline{50,05 \text{ g}}}\end{aligned}$$

- * 7000 grains = 1 libra = 453,6 gramos
- 1 gramo = 15.432 grains
- 1 grain = 0.0648 gramos

Por otra parte

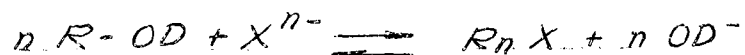
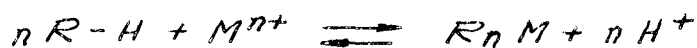
$$\begin{aligned} \frac{39,2 \text{ kilogramos}}{\text{pie}^3} &= \frac{39.200 \text{ grains} \times 0,0648 \frac{\text{gramos}}{\text{grain}}}{1 \text{ pie}^3 \times 28,32 \text{ l/pie}^3} \\ &= 89,69 \frac{\text{gramos CO}_3\text{Ca}}{\text{Litros resina}} \end{aligned}$$

que expresado en equivalentes

$$\begin{aligned} \frac{89,69 \text{ gramos CO}_3\text{Ca}}{\text{Litros resina}} &\longrightarrow \frac{89,69 \text{ g CO}_3\text{Ca equiv.}}{50,05 \text{ g Litros resina}} = \\ &= 1,792 \frac{\text{equival.}}{\text{litro}} \text{ o } \frac{\text{mequiv.}}{\text{ml}} \end{aligned}$$

lo que verifica la equivalencia de ambas especificaciones.

V.2. ECUACIONES DE INTERCAMBIO IONICO



R: RESINA

M: CATION

X: ANION

Ejemplo:

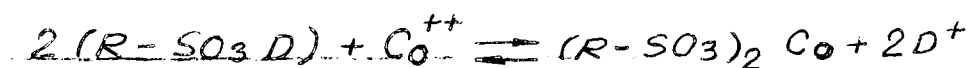


TABLA I

Resina	Denominación del grupo	tipo de resina
$\text{R-SO}_3\text{H}$	Acido sulfónico	catiónica
R-COOH	Acido carbónico	catiónica
R-OH	Fenólica	catiónica
R-NH_2	Amina	Aniónica
$\text{R-NH}_3^+ \text{OH}^-$	Sal cuaternaria de amonio	Aniónica

TABLA II

Resina	Fórmula Denominación del grupo	Marca Comercial	Fabricante	Capacidad total Miliequivalentes/ mL
Catiónica	Ácida fuerte R-H	AMBERLITE IRN-77	Rohm y Haas Co.	1.80
Catiónica	Ácida fuerte R-Li	AMBERLITE IRN-163	Rohm y Haas Co.	1.76
Catiónica	Ácida fuerte R-NH ₄	AMBERLITE IRN-169	Rohm y Haas Co.	1.68
Catiónica	Ácida fuerte R-Li ⁷	AMBERLITE IRN-218	Rohm y Haas Co.	1.76
Catiónica	Ácida fuerte R-H	LEWATIT S-100 KR	Bayer	1.85
Aniónica	Básica fuerte R-OH	AMBERLITE IRN78	Rohm y Haas Co.	0.78
Aniónica	Básica débil R-OH	AMBERLITE IRA68	Rohm y Haas Co.	-
Aniónica	Básica fuerte R-OH	LEWATIT M500 KR	Bayer	0.57
Aniónica	Básica débil R-OH	LEWATIT MP62 KR	Bayer	1.50
Cation-Anion	Básica fuerte + ácida fuerte	AMBERLITE IRN-150 (IRN-77 + IRN 78)	Rohm y Haas Co.	1 equiv. (ion OH por equiv. ion H)
Cation-Anion	Básica fuerte + ácida fuerte	AMBERLITE IRN-154 (IRN-163 + IRN 78)	Rohm y Haas Co.	1 equiv. ion Li por equiv. ion OH
Cation-Anion	Básica fuerte + ácida fuerte	AMBERLITE IRN-170 (IRN69 + IRN-78)	Rohm y Haas Co.	1 equiv. ion NH ₄ por equiv. ion OH

TABLA III

IONES POSITIVOS

H^+	$(*)Fe^{++}$	Fe^{+++}
$(\blacklozenge)Na^+$	$(*)Ni^{++}$	Al^{+++}
Ag^+	Zn^{++}	
$(\blacklozenge)Li^+$	Cu^{++}	
$(*)Cs^+$	Ba^{++}	
$(\blacklozenge)K^+$	$(*)Sr^{++}$	
Rb^+	Pb^{++}	
$(\blacklozenge)NH_4^+$	Ca^{++}	
	$(*)Co^{++}$	
	Mg^{++}	
	$(*)Mn^{++}$	
	Be^{++}	
	Cd^{++}	
	Hg^{++}	

IONES NEGATIVOS

$(*)I^-$	$(\blacklozenge)CO_3^{--}$	$A_5O_4^{---}$
$(\blacklozenge)F^-$	SO_4^{--}	PO_4^{---}
$(*)Br^-$	CrO_4^{--}	
$(\blacklozenge)Cl^-$	MoO_4^{--}	
SO_4H^-		
NO_3^-		

TABLA IV

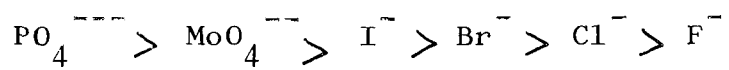
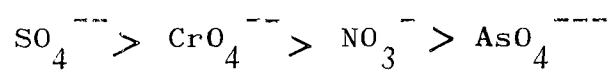
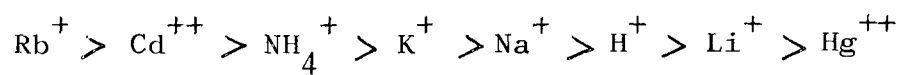
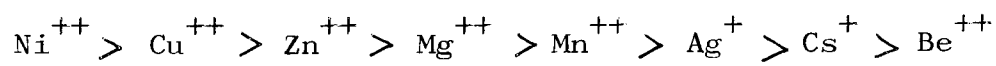
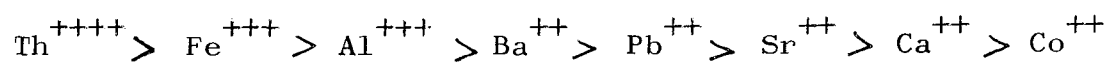
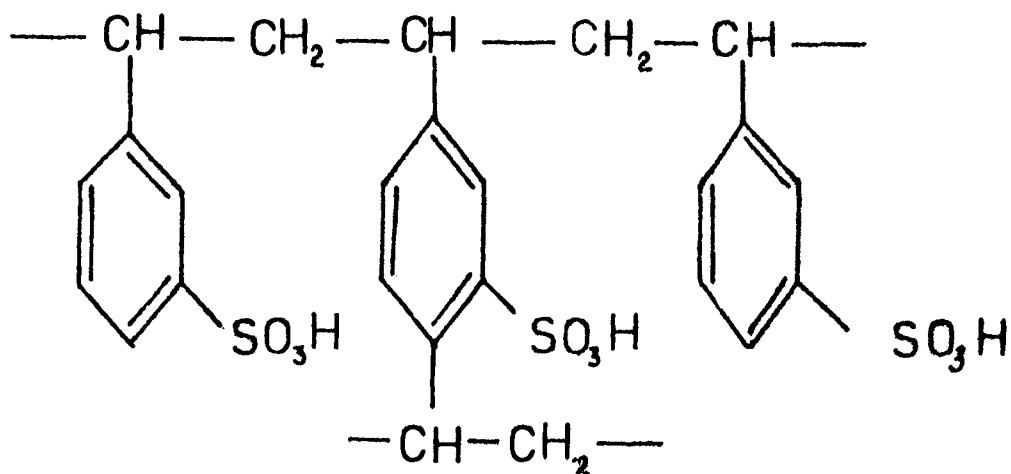
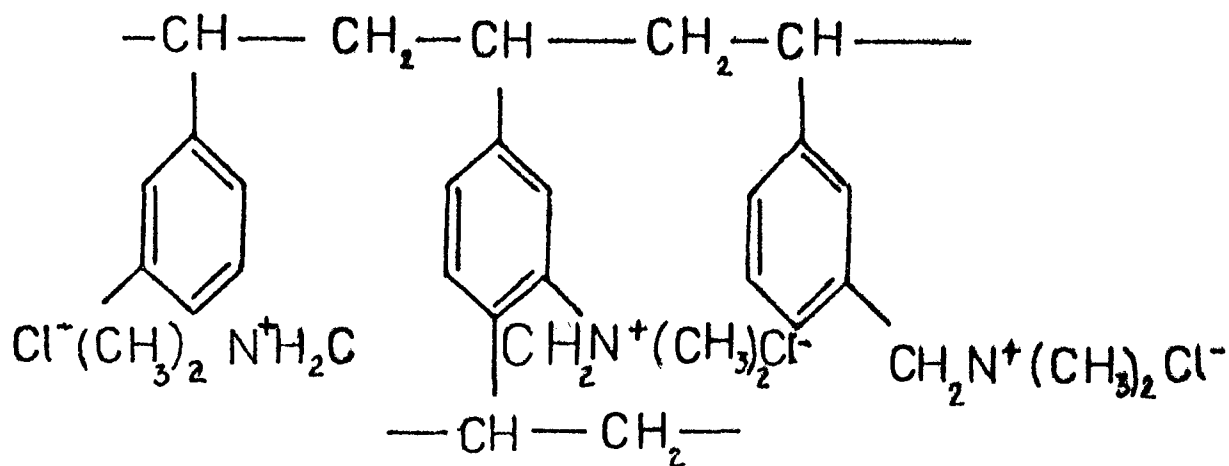


TABLA V

Radionucleido	Semiperíodo (días)	FD
Sr-89	50, 4 días	25
Cs-136	13 días	25
Cs-137	1.09×10^4 días	25
I-131 ,	8,05 días	25-500
Ba-140	12,8 días	25-500
Br-83	2,3 horas	> 500
Br-84	32 min.	> 500
Sr-91	9,7 horas	> 500
Sr-92	2,7 horas	> 500

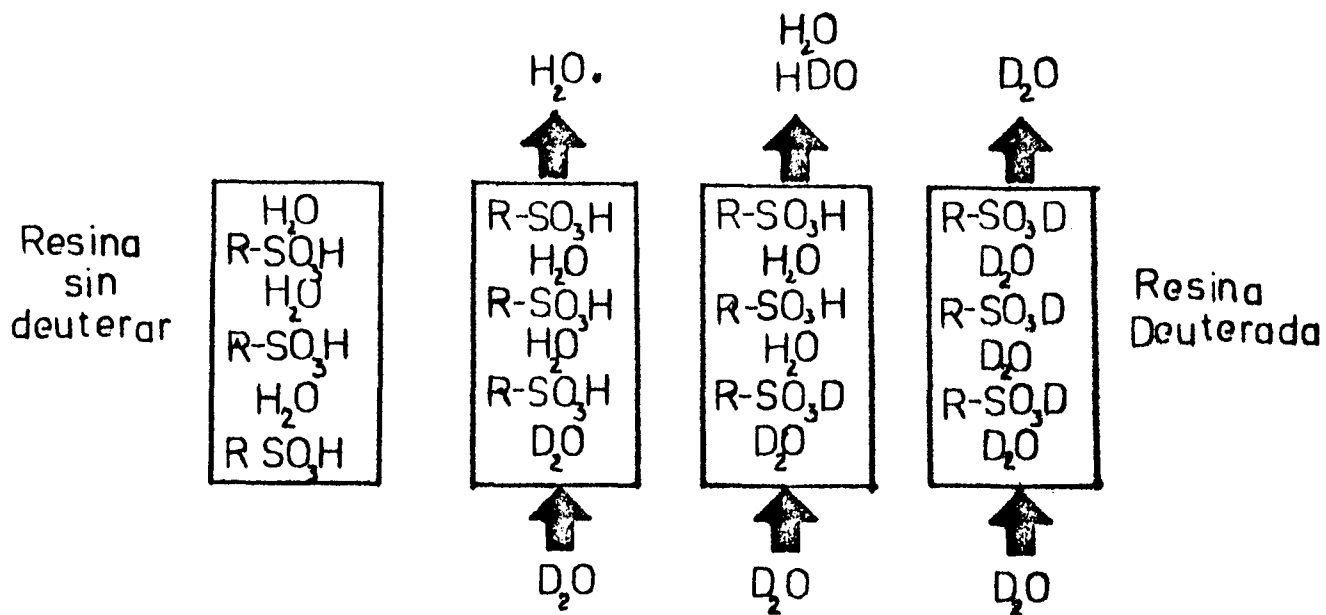


Resina catiónica ácida basada en la forma del ácido sulfónico del polímero estireno-divinil-benoeno.



Resina aniónica básica, basada en la aminación del estireno-divinil-benoeno clorometilado.

FIG. 1



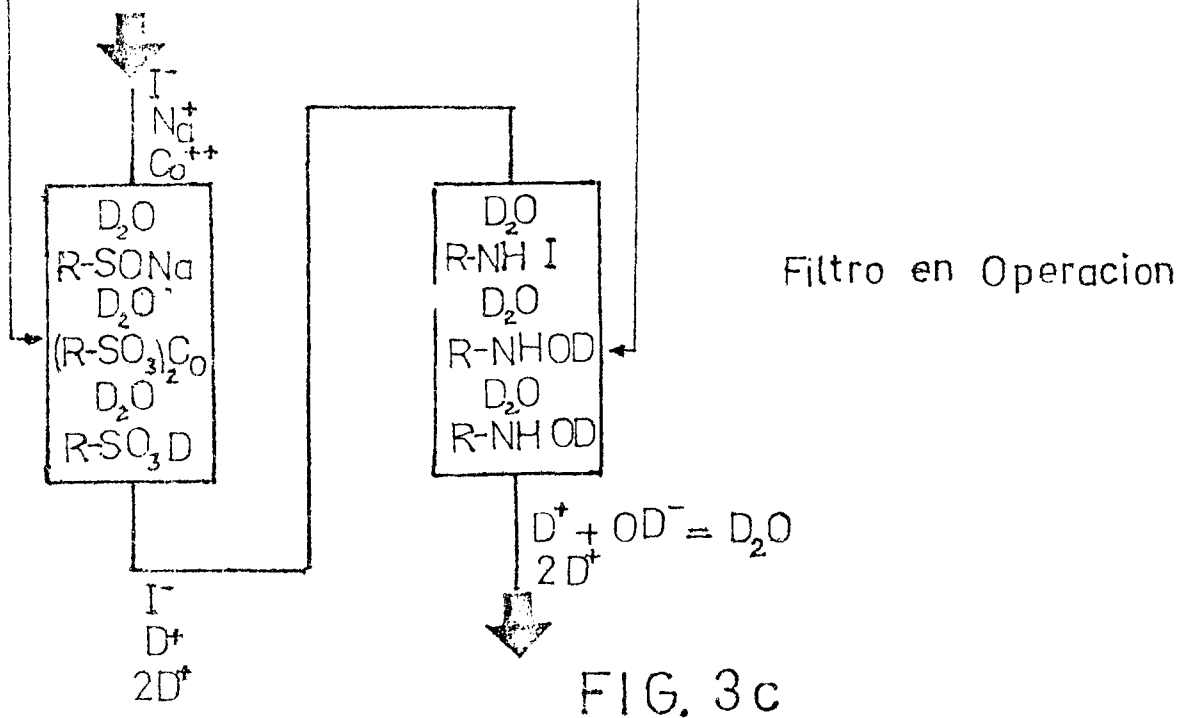
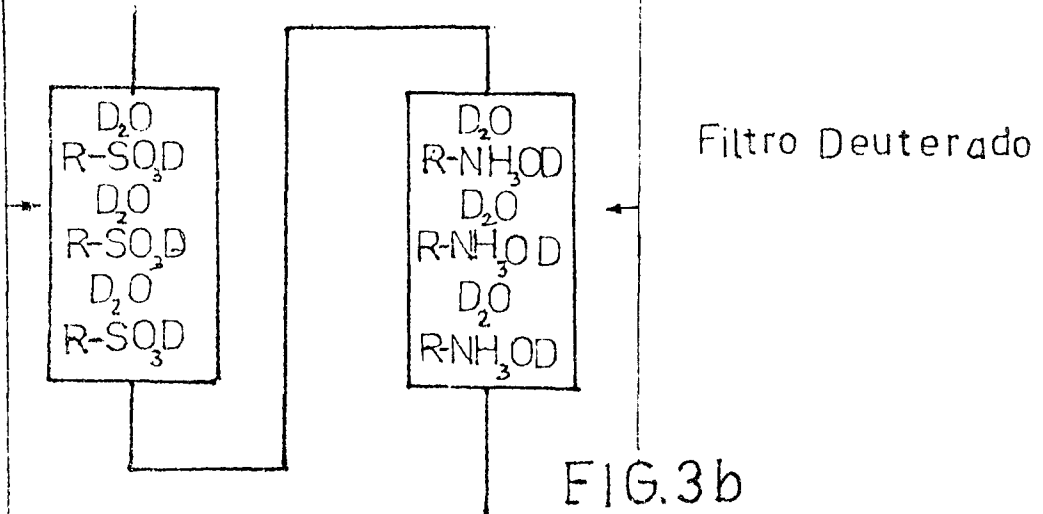
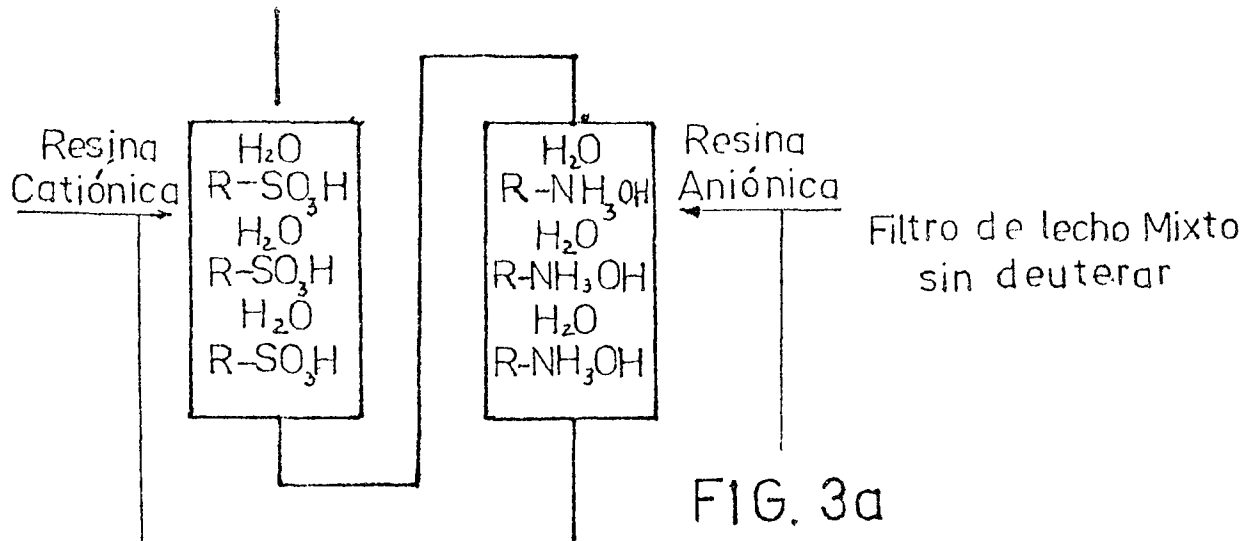
a) Deuterizado



D^+
 $2D^+$
 Cl^-

b) Operacion Normal

FIG. 2



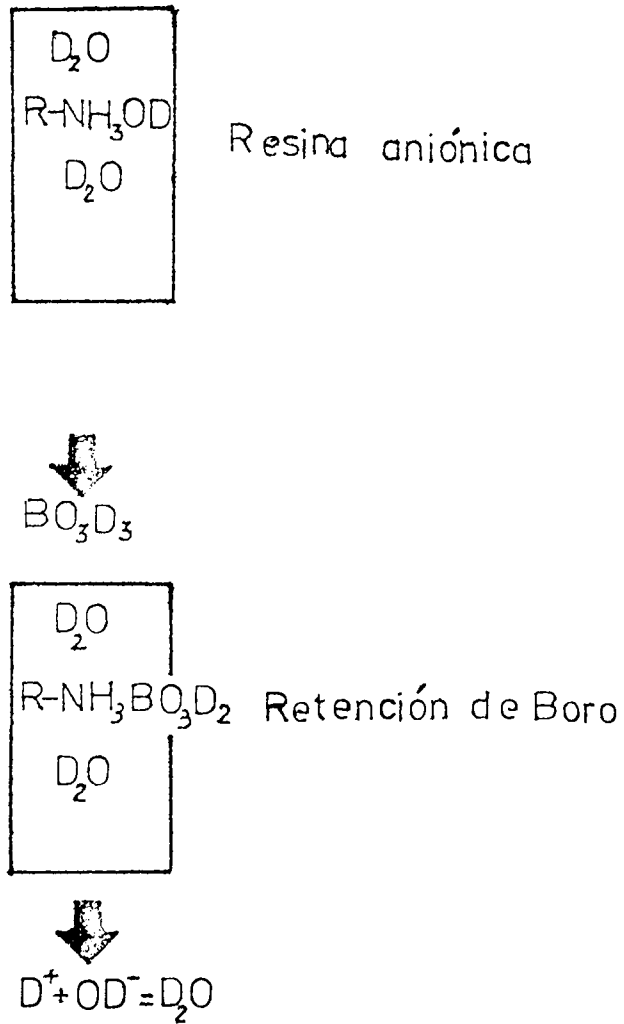


FIG. 4