

0370.25

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1970

NO SE PRESTA

R.S. 13/28

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE PROTECCION RADIOLOGICA Y SEGURIDAD
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROTECCION

ESTUDIO SOBRE GEL DE SILICE Y VERMICULITA COMO
INTERCAMBIADORES INORGANICOS DE BAJO COSTO

Edgardo DOCTERS

Emilio DE SPELUZZI

Miguel F. O. VANDER ELST

R.S. 13/28

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE PROTECCION RADIOLOGICA Y SEGURIDAD
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROTECCION

ESTUDIO SOBRE GEL DE SILICE Y VERMICULITA COMO
INTERCAMBIADORES INORGANICOS DE BAJO COSTO

Edgardo DOCTERS

Emilio DE SPELUZZI

Miguel F. O. VANDER ELST

1. INTRODUCCION

El uso de intercambiadores inorgánicos ha sido adoptado en diversos países como método eficaz para el procesamiento de efluentes radiactivos líquidos de baja y mediana actividad. Presenta en general las ventajas tanto de su sencillez operativa, cuando se utiliza el procedimiento de columnas de lecho fijo, como del bajo costo del material empleado además de una buena reducción de volumen (volumen de desecho a tratar/volumen del desecho en su estado final, sea líquido o sólido). El monitoraje de los efluentes ya tratados en el intercambiador se puede realizar en forma segura, permitiendo controlar en cada caso el límite superior de actividad a eliminar al medio ambiente. (1) (2) (3).

El objeto del presente trabajo es estudiar y seleccionar un intercambiador inorgánico de bajo costo, con vista a su utilización en una planta de tratamiento de residuos radiactivos líquidos. De los intercambiadores inorgánicos ya estudiados en diversos países, se pueden citar la vermiculita, zeolita, clinoptilolita, bentonita, illita, todos ellos alúmino-silicatos complejos capaces de intercambiar cationes de su estructura cristalina.

En vista a una primera selección se realizaron inicialmente algunos ensayos con el fin de intercomparar las características de transmisión de líquido y de capacidad de intercambio de estos materiales.

Estos ensayos pusieron en evidencia que tanto la bentonita tratada térmicamente como la illita, presentaban deficientes características de transmisión de líquidos siendo por lo tanto inadecuadas para la utilización en columnas. Por otra parte, ensayos primarios realizados con la zeolita mostraron una eficiencia de sorción netamente inferior al de la vermiculita y el gel de sílice, siendo descartada para el estudio.

En definitiva se consideraron la vermiculita y el gel de sílice

como los materiales que ofrecían las mejores posibilidades para ser utilizados como intercambiadores eficientes y de bajo costo en una planta de tratamiento de residuos radiactivos líquidos.

2. METODO EXPERIMENTAL

2.1 Consideraciones generales

Es de hacer notar que todo sistema de decontaminación por intercambio iónico debe estar precedido por una etapa de precipitación, clarificación y filtración, por las siguientes razones:

a) Los intercambiadores inorgánicos tienen, en general, máxima eficiencia a pH neutro o alcalino de la solución a tratar, medio en el cual los cationes (activos o inactivos) de valencia > 1 , en general, producen un precipitado que de no filtrarse llevaría a la formación de canales en el lecho del intercambiador anulando la capacidad de retención del mismo.

b) Es imprescindible eliminar por filtración las posibles impurezas en suspensión que producirían en el intercambiador un efecto similar al anterior.

c) La remoción de coloides debe efectuarse antes del proceso de intercambio, mediante el agregado de clarificantes (por ejemplo alumbre), que controlen el potencial Z de aquéllos (12-18 mV) hasta llevarlo a valores cercanos a cero, con lo cual se produce su floculación.

Estas consideraciones fueron las que determinaron la utilización preferentemente del Cesio-137 como trazador ya que en una precipitación previa al pasaje del efluente por la columna no es arrastrado y pasa por lo tanto al material intercambiador. La eficiencia de retención del lecho estará entonces gobernada por la aparición

del Cs en el efluente. (4)

2.2 Trabajo en laboratorio

A nivel de laboratorio el trabajo consistió en determinaciones del coeficiente de distribución (K_d) y obtención de las curvas de "breakthrough" (curvas de paso). Para expresar el proceso de sorción en condiciones estáticas se determina el coeficiente de distribución K_d , definido como la relación entre la cantidad de soluto retenido por gramo de material intercambiador y la cantidad de soluto no retenido por mililitro de solvente en estado de equilibrio.

$$K_d = \frac{\text{Solute retenido/ g.intercambiador}}{\text{Solute no retenido/ Vol. solvente}}$$

Las determinaciones de K_d se realizaron con 100 ml. de solución acuosa del radioelemento en presencia de portador y al pH adecuado con los agregados necesarios a cada caso; la cantidad de intercambiador usado fué 1 g y el tiempo de contacto generalmente fué de 48 horas. Luego se filtró y lavó el intercambiador con poco volumen de agua destilada. Las mediciones posteriores de las fracciones líquidas y sólidas se realizaron en idéntica geometría por espectrometría gamma.

Las "curvas de paso" dan idea de la eficiencia del intercambiador en condiciones dinámicas y representan la variación de la concentración (o actividad) del elemento estudiado en el efluente de una columna conteniendo el material intercambiador, en función del volumen del efluente que ha atravesado la columna. Se representa en ordenadas el porcentaje de la actividad inicial que sale de la columna con el efluente; en abscisas el volumen en cada momento del efluente de la columna, expresado en unidades de volumen o en volúmenes de lecho.

$$\text{Nº de Volúmenes de lecho} = \frac{\text{Vol. del efluente}}{\text{Vol. de lecho}}$$

En lo referente a las columnas utilizadas están construídas en forma de U con el brazo de salida de líquidos más corto que el brazo de entrada. Este presenta un ensanchamiento en su extremo que permite incorporar a la columna fracciones de alrededor de 150 ml lo que simplifica la operación.

El brazo corto presenta la llave colocada en posición suficientemente alta como para evitar que el lecho (colocado en la parte inferior del brazo largo) quede en algún momento libre de solución, lo cual podría provocar la formación de canales de orientación de líquido, que producirían resultados falsos.

El volumen de lecho utilizado fué generalmente de 3 ml, el diámetro de columna: 1,2 cm y el caudal de 0,5 ml/min., tiempo necesario para permitir una estadía de la solución en la columna de unos 6-10 minutos, en efecto

$$\text{Tpo. de estadía} = \frac{\text{Vol. de lecho}}{\text{Caudal}} = 6 \text{ min.}$$

En lo referente a los radioelementos utilizados se señala el hecho de haber centrado la atención en el Cs+ por ser, según se expresó anteriormente, dentro de los productos de fisión de vida larga el de más difícil eliminación de una solución, tanto por precipitación como por intercambio iónico. Sirve por lo tanto el Cs+ como indicador de las características del método.

Además del Cs+ se estudió también, si bien no en la misma extensión que éste, otros cationes de evidente interés como Sr, Ce, Zr, Ru, siendo los de mayor relevancia entre los que componen habi-

tualmente las soluciones de residuos líquidos.

3. VERMICULITA

3.1 Estructura

Según se mencionó anteriormente, los intercambiadores inorgánicos son en su mayoría alúmino-silicatos cuya estructura cristalina corresponde a la denominación 2:1 que es la más favorable para la sorción catiónica. Esta denominación indica que los cristales del intercambiador están constituidos por una capa de iones Aluminio situada entre dos capas de iones silicio. Los iones aluminio se encuentran en coordinación octaédrica y rodeados por seis iones oxígeno enlazados en forma bidimensional (5). Además, es de hacer notar que en la vermiculita existe una sustitución de iones Al^{+3} por Si^{+4} en las capas de silicio originando así cambios en las cargas eléctricas de las respectivas capas. Estos cambios hacen posible un fenómeno de compensación que radica en la entrada de iones móviles, en especial Mg, en la entrecapa (12). Es por esa razón, principalmente que las estructuras del tipo 2:1 ofrecen buena capacidad de intercambio en comparación con otros tipos. Con un tratamiento adecuado, es factible modificar la distancia de las entrecapas de la estructura 2:1 hasta valores que favorezcan el intercambio con determinados cationes (14).

De tal manera se observa que un tratamiento de la vermiculita con ClK produce en la estructura cristalina una modificación que se traduce por la reducción de la distancia entre capas de 14.2 Å a 10.3 Å con lo que la vermiculita adquiere una mayor selectividad para Cesio pero con una disminución de su capacidad de intercambio (6) (7). El pretratamiento con ClNa producirá una modificación dis-

tinta a la del tratamiento potásico obteniéndose un valor de $12.2 \text{ \AA}$ para la distancia entre capas correspondiendo esa variación a la pérdida de una capa de agua con entrada de Na^+ . La nueva estructura de la vermiculita sódica posee una mayor capacidad de intercambio. Por tal motivo se pensó en la conveniencia de utilizar vermiculita en su forma sódica antes que potásica para realizar los ensayos que describe el presente trabajo.

3.2 Parte experimental

El estudio en laboratorio de un material intercambiador para el tratamiento de efluentes radiactivos implica la determinación de las condiciones óptimas de trabajo a utilizar, con lo cual se obtendrá el efectivo dimensionamiento de la planta a construir y la reducción de los costos asociados a la operación de la misma.

Para cumplir con esta finalidad, se determinó inicialmente el condicionamiento óptimo del material intercambiador (tamaño de partículas, tratamiento previo, tiempo de contacto); a posteriori se estudió el condicionamiento del efluente (pH, salinidad del efluente a tratar) y finalmente se realizaron distintos ensayos tendientes a incrementar la eficiencia de retención del material ensayado (influencia del ClK , calentamiento previo, influencia del $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ y del NO_3Na).

3.2.1 Tamaño de las partículas

La vermiculita utilizada para los ensayos era comercial, molida y tamizada luego en laboratorio donde se seleccionó el tamaño adecuado de grano.

A este respecto se establece "a priori" una situación de compromiso, ya que de la granulometría elegida dependen a la vez la capacidad de intercambio del material (por la relación super-

ficie a volúmen) y la capacidad de transmisión de líquidos si el material es utilizado en columnas. Este último parámetro es el limitante en el presente caso y si bien no se efectuaron determinaciones de eficiencia de sorción de la vermiculita en función del diámetro de las partículas se pudo establecer mediante ensayos en columna que a diámetros menores que malla 50 la vermiculita tendía a producir trastornos en la transmisión de líquidos. Llevado ésto de escala de laboratorio (vol. de lecho de 3 ml) a una escala mayor es evidente que dichos inconvenientes se verían acentuados.

Se estableció entonces que con un tamaño de partículas correspondientes a malla 30-50, este inconveniente no se presentaba siendo por lo tanto el menor tamaño utilizable en columnas y que se adoptó para realizar los ensayos.

3.2.2 Tratamiento previo

Tal como fué mencionado anteriormente, el tratamiento previo adoptado fué el del ClNa dado que se pretendía obtener la máxima capacidad de intercambio del material estudiado y no su selectividad respecto de un catión determinado.

El tratamiento consistió en percolar en columna una solución de ClNa 1M a pH 7 a través de un lecho de vermiculita comercial molida de malla 30-50. El volúmen de solución salina utilizado fué de aproximadamente 20 volúmenes de lecho y el caudal tal que permitía un tiempo de estadía de la solución en el lecho del intercambiador de aproximadamente 40 minutos. La vermiculita fué lavada posteriormente con alcohol 95° hasta reacción negativa del ión Cl^- (7) (8). El resultado de este tratamiento es, según se menciona en 3.1, un aumento de la capacidad de intercambio de la vermiculita.

Otro efecto producido durante el tratamiento es la sustitución de iones Mg^{++} de la estructura cristalina por el ión Na^+

de manera tal que se evita el serio inconveniente que se produciría al percolar una solución alcalina a través del lecho intercambiador.

En ese caso los iones Mg^{++} tenderían a obturar la columna por precipitación de $Mg(OH)_2$ con los consiguientes trastornos operativos.

Los ensayos efectuados con la vermiculita tratada de la manera indicada fueron realizados tanto en condiciones estáticas como dinámicas, obteniéndose valores de K_d y curvas de "breakthrough". Los valores resumidos en la Tabla I muestran que en el tratamiento se obtiene un aumento del K_d de un factor casi de tres con respecto al del material no tratado para el caso de una solución de Cs de concentración $10^{-4}M$.

La Figura I representa las curvas de "breakthrough" realizadas a pH 7 y destaca igualmente la influencia del tratamiento previo de la vermiculita, observándose un factor mayor de cuatro en los volúmenes de lecho necesarios para obtener el 50% del B.T.

3.2.3 Tiempo de contacto

La influencia del tiempo de contacto ha sido estudiada para poner en evidencia la velocidad de reacción en el proceso de intercambio vermiculita sódica-cesio y proporcionar así una información necesaria para el dimensionamiento de una planta de tratamiento.

En la figura 1Ia) se representan los valores del coeficiente de distribución en función del tiempo cuando se opera con una solución de Cs^+ $10^{-4}M$, marcada con Cs-137, a pH 10 y con una malla de vermiculita 30-50.

En la Figura 1Ib) las condiciones de trabajo son idénticas con la salvedad del agregado de NO_3Na 0,3 M con el objeto de operar con desechos "simulados" es decir soluciones de radioelementos.

tos a un determinado pH pero con una cierta concentración salina, 0,3 M en nuestro caso.

No se observan diferencias significativas entre ambas curvas en lo que concierne a la influencia del tiempo de contacto. A las 24 horas ya se alcanzó aproximadamente un 80% de los valores finales de K_d en ambos casos, y a los 4 días se verifica la situación de equilibrio.

El proceso de intercambio vermiculita sódica-cesio es lento, hecho habitual en la mayoría de los intercambiadores inorgánicos. En cambio, el ión Na^+ agregado en el segundo caso no parece interferir de manera alguna sobre la velocidad de reacción.

3.2.4 Influencia del pH y NO_3Na en la retención de radioelementos por vermiculita sódica.

Tanto el pH como la concentración salina de los residuos a tratar son factores preponderantes que determinan la eficiencia de retención por parte de un intercambiador inorgánico. Se realizaron por lo tanto determinaciones de K_d de los productos de fisión de mayor relevancia desde el punto de vista radiosanitario a distintos pH y en presencia de sales con el objeto de fijar las condiciones óptimas de operación. Los nucleídos elegidos fueron Cs, Sr, Ce, Zr y Ru y las determinaciones se realizaron en dos series para cada pH:

a) Simple solución del radioelemento con portador al pH previsto (Tabla IIa).

b) Solución del radioelemento con portador, al pH previsto y con agregado de NO_3Na 0,3 M (Tabla IIb). Este caso es el más representativo de los desechos reales esperados para el tratamiento (8) (9).

Los resultados de estos ensayos están resumidos en

la Tabla II. Como era previsible, a pH ácido la eficiencia de sorción de la vermiculita es baja, aumentando en cambio en medio alcalino. A pH 3 y en ausencia de NO_3Na , la retención es inconveniente para Cs, Sr, Zr y Ce siendo en cambio óptima a pH 10 para Cs, Zr, Ce y Ru y a pH 7 para el Sr (Tabla IIa).

En presencia de NO_3Na 0,3 M se observa (Tabla IIb) que el pH óptimo es 10 para la retención de Cs, Sr, Ce y Zr, mientras el Ru es retenido satisfactoriamente a partir de pH 7.

La presencia de NO_3Na produce un marcado descenso en la eficiencia de retención de la vermiculita sódica, puesto en evidencia por los bajos valores de los coeficientes de distribución. A pH 10 la disminución es de un factor que varía desde aproximadamente 10 para el Zr y 20 para el Sr y el Ce hasta 30 para el Cs. Este fenómeno señala el efecto de competición del ión Na^+ con determinado catión y debe tenerse en cuenta en la etapa inicial del proceso de tratamiento de los efluentes, previamente a su pasaje por las columnas de intercambio. Los resultados referentes al Ru muestran que en este caso la presencia del NO_3Na no interfiere en la retención y hasta podría favorecerla. Los valores de K_d son algo superiores a los obtenidos en simple solución de portador más radioelemento siendo explicables solamente debido a la química muy particular de este elemento y que no fué objeto de este trabajo profundizar.

3.2.5 Concentración del ión Cs.

Otro parámetro de esencial importancia en el intercambio vermiculita-Cs es la concentración de este último en la solución a tratar. Evidentemente a concentraciones crecientes de ión Cs^+ debería esperarse una disminución en el valor de los K_d debido al efecto de dilución isotópica. Sin embargo, determinaciones del coefi-

ciente de distribución realizadas para un rango de concentraciones de ión Cs^+ desde 10^{-7} M hasta 10^{-1} M con y sin NO_3Na 0,3 M, muestran el efecto previsto solamente hasta concentraciones de 10^{-4} M. Entre 10^{-3} M y 10^{-2} M los valores de K_d aumentan levemente y ofrecen finalmente un valor mínimo a 10^{-1} M (10).

La interpretación de los valores de la Figura III está ligada a diversas hipótesis sobre el mecanismo de fijación del ión Cs sobre el material estudiado. En efecto, a muy bajas concentraciones de Cs, su retención ocurre simplemente por fijación en los bordes de la estructura cristalina. Al aumentar la concentración del ión Cs, los centros de fijación en los bordes se van saturando por lo que porcentualmente la retención disminuye, si bien aumenta en valor absoluto. Los iones Na^+ presentes en la solución acentúan esta saturación por efecto competitivo, en cuanto a retención se refiere, con el ión Cs^+ . Cuando la concentración de ión Cs supera el valor de 10^{-4} M, se produce un colapso reticular y la retención comienza a producirse también en los centros de fijación de las entrecapas cristalinas observándose, por esta razón, un aumento del K_d . Ulteriores incrementos de la concentración (10^{-1} M) conducen a una saturación de la capacidad de intercambio con el consiguiente descenso del K_d .

Debe señalarse a título de ejemplo que una solución de mediana actividad (1 $\mu\text{C}/\text{ml}$) corresponde a una concentración de aproximadamente 10^{-7} M en Cs^+ es decir que se encuentra dentro del rango de concentraciones más favorables entre las estudiadas en lo referente a su retención.

4. ENSAYOS PARA INCREMENTAR LA EFICIENCIA DE RETENCION DE VERMICULITA.

Hemos señalado que la presencia de concentraciones moderadas de

NO_3Na conduce a un apreciable descenso del K_d vermiculita-cesio comparado con los valores obtenidos con simple solución de portador y radioelemento. Como en las condiciones de trabajo reales (efluentes provenientes del tratamiento de elementos combustibles por el proceso Purex) es habitual la presencia de ácido nítrico que por neutralización origina NO_3Na , es de interés estudiar los parámetros que podrían atenuar el efecto desfavorable que implica su presencia en los desechos a tratar.

4.1 Influencia del ClK

Concentraciones adecuadas de ión K^+ podrían favorecer la sorción del Cs^+ por vermiculita, aún en presencia de concentraciones moderadas de NO_3Na (10).

Se estudió entonces la influencia de concentraciones variables del ión K^+ sobre el coeficiente de distribución de la vermiculita-cesio sin y con NO_3Na 0,3 M (Figuras IVa y IVb), para concentraciones de ión Cs^+ portador de 10^{-4} M marcada con Cs-137 . El rango de concentraciones de ión K^+ utilizado fué de 10^{-1} a 10^{-7} M a pH 10. En ambos casos se observó a altas concentraciones de ClK el efecto competitivo desfavorable del ión K^+ con respecto al ión Cs^+ , el que prevalece sobre un eventual efecto favorable de inducción de colapso, con la consiguiente disminución del K_d de vermiculita-cesio. Luego, a partir de una determinada concentración potásica, (10^{-2} M) se produce un aumento del K_d , siendo más marcado este efecto en el caso de solución sin NO_3Na . Se alcanzan valores máximos de K_d para concentraciones de ión K^+ de alrededor de 10^{-7} M. En esta zona de la curva se observa así una prevalencia del efecto de colapso reticular sobre el efecto competitivo del ión K^+ . Los valores máximos alcanzados en ambas curvas casi duplican los obtenidos anteriormente en ausencia del ClK.

A fin de completar estas determinaciones se estudió, en condiciones dinámicas, la influencia del ión K^+ en la retención del cesio por vermiculita. Se efectuaron curvas de "breakthrough" en las condiciones siguientes:

- a) Solución de cesio 10^{-5} M, NO_3Na 0,3 M, a pH 10, sin ClK y
- b) Solución de cesio: 10^{-5} M, NO_3Na 0,3 M, pH 10, con ClK 10^{-2} M, 10^{-3} M y 10^{-6} M, ambas marcadas con Cs-137.

Las concentraciones de ClK se eligieron a fin de experimentar en las condiciones más favorables, de manera tal que pueda observarse con mayor facilidad el efecto del ClK.

En la Figura V se observa que una concentración 10^{-6} M de ClK en la solución a percolar casi duplica el volumen de ésta necesario para producir el 50% del "breakthrough" comparativamente con el de soluciones de ión Cs^+ que no contengan dicha sal potásica. Como el número de volúmenes de lecho involucrados en la determinación es relativamente bajo, y ante la posibilidad de dudas respecto a la significación de la diferencia entre ambas curvas, se compararon los valores correspondientes al 50% de "breakthrough" (en función de volúmenes de lecho) correspondientes de ambas curvas. Aplicando la prueba t de Fisher para muestras pequeñas e independientes se obtuvo una probabilidad $p = 0,01$, confirmando que entre ambas curvas existe una diferencia estadísticamente significativa.

De acuerdo a esto, puede inferirse que agregando a una solución de Cs^+ (10^{-4} M) concentraciones de ClK de aproximadamente 10^{-6} M, se favorecerá la eficiencia de intercambio del ión Cs^+ por parte de la vermiculita sódica, en comparación con simples soluciones de este ión.

Debe señalarse que el empleo de lechos de un volúmen mayor que los utilizados en esta experiencia, daría mayor validez aún a estos resultados ya que los volúmenes involucrados y las diferencias entre las curvas serían aún más significativas.

4.2 Calentamiento previo

Sometiendo la vermiculita a calentamiento de alrededor de 600 °C se produce una pérdida de moléculas de agua de la entrecapa cristalina acompañada por la pérdida de los grupos oxhidrilos de la red y en consecuencia la estructura cristalina se contrae a lo largo del eje C hasta los 10 Å, favoreciendo la selectividad de la vermiculita por el ión Cs⁺.

Esta característica motivó un intento de aumentar la eficiencia de retención de la vermiculita para el ión Cs⁺ en presencia del ión Na⁺. El material fué calentado a 600 °C durante tres horas y a continuación se determinaron los Kd con solución de ión Cs⁺, trazador Cs-137 con y sin NO₃Na 0,3 M. Los resultados incluidos en la Tabla III no muestran diferencias significativas respecto de los obtenidos sin el calentamiento previo.

4.3 Influencia del PO₄H₂K:

La bibliografía cita a este tipo de compuestos como posiblemente activos para aumentar la sorción del Cs por parte de la vermiculita (10).

Se trabajó con la variedad sódica de esta malla 30-50 con soluciones de ClCs 10⁻⁴ M y NO₃Na 0,3 M a la cual se agregó PO₄H₂K en concentraciones variables, a pH 10, con un tiempo de contacto de 48 horas, determinándose el Kd respectivo. Los resultados expuestos en la Tabla IV no muestran influencia positiva en la capacidad de retención del material, por el contrario parece influir negativamente

sobre el coeficiente de distribución por el efecto de competición del ión K^+ .

4.4 Influencia del NO_3Na en la retención de Cs por vermiculita sódica.

Ya se ha mencionado en 2.4 que el ión Na^+ , presente en los efluentes a tratar al estado de nitrato, influirá negativamente, por competición con el ión Cs, en la retención de éste por parte de la vermiculita sódica.

A fin de tener una idea de la magnitud de este efecto se realizaron determinaciones de K_d de vermiculita sódica-cesio en función de la concentración de NO_3Na en las condiciones de trabajo habituales; los resultados están señalados en la Tabla V y muestran que concentraciones de NO_3Na iguales o inferiores a 10^{-3} M ya no tienen prácticamente efecto negativo sobre la retención del ión Cs^+ . Concentraciones mayores en cambio se traducen en una rápida disminución de los valores del K_d que puede ser de hasta cien veces para la concentración 10^{-1} M.

La Figura VI muestra en condiciones de columna el mismo efecto depresivo del ión Na^+ sobre la eficiencia intercambiadora de la vermiculita sódica con respecto al ión Cs^+ .

5. GEL DE SILICE

El segundo material inorgánico seleccionado para el presente estudio, y con posibilidades de utilización en columna como agente de sorción de radioelementos contenidos en efluentes radiactivos fué el gel de sílice.

Este material es ya bien conocido como agente de adsorción de cationes, pues si en una solución de radioelementos y silicato de so-

dio se produce una disminución del pH por agregado de solución ácida, en el precipitado de gel de sílice formado co-precipitarán en especial los radioelementos de valencia > 1 y sólo muy parcialmente los alcalinos (11). Además, la posibilidad de aumentar apreciablemente la retención de estos últimos tratando previamente el gel de sílice fué un factor decisivo en la selección de intercambiadores inorgánicos para el presente estudio.

5.1 Obtención del gel de sílice y tratamiento previo

En una primera etapa se obtiene el gel de sílice sintéticamente, en laboratorio, a partir de una solución acuosa al 15% de silicato de sodio denominado comercialmente vidrio soluble. Se precipita de esta solución alcalina, el SiO_3H_2 mediante la disminución del pH por el agregado de ClH 10% hasta casi neutralidad. En estas condiciones se produce un precipitado de SiO_3H_2 en forma de gel; se decanta el sobrenadante, se seca el precipitado en estufa durante 3 horas a 120° - 130° , después de remover la masa en presencia del alcohol, a fin de facilitar el secado del precipitado. El material seco es molido y tamizado, quedando entonces el gel de sílice listo para ser utilizado en la experiencia.

En una segunda etapa el gel de sílice obtenido es condicionado por un tratamiento previo destinado a mejorar la eficiencia de retención para los cationes alcalinos. En este caso particular, y debido a la forma de obtención del gel de sílice (en deficiencia de ácido), el tratamiento previo adquiere una importancia decisiva. Se ensayaron entonces distintos tratamientos previos, determinándose el coeficiente de distribución con respecto al ión Cs^+ ; siendo el pH 7 el adoptado en la experiencia (Tabla VII). Los distintos pretratamientos fueron los siguientes:

a) Simple neutralización con ácido diluido del gel de sílice dispuesto en columnas. En efecto, precipitado en deficiencia de ácido, el gel de sílice conserva una alcalinidad que sería perjudicial debido a que el contenido en iones Na^+ siendo elevado, produciría un efecto de competición con respecto a la sorción del ión Cs^+ . Además esa alcalinidad produciría variación en el pH de los líquidos percolados en la columna.

A posteriori se ajusta a pH 7 con una solución diluida de NaOH en el caso de haberse acidificado la sílice, y finalmente se lava la columna con agua destilada.

b) Neutralización con ácido en columna de la misma manera que en el punto a) y una vez alcanzado el pH 7 con solución alcalina, se percola entonces una solución de ClNa 5% y posteriormente se lava con agua destilada hasta la reacción negativa del ión Cl^- .

c) Igual que en el anterior pero con un lavado de alcohol de 95° hasta reacción negativa de ión Cl^- , en lugar de hacerlo con agua destilada.

Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla VII y el tratamiento más adecuado es el correspondiente a una neutralización inicial, seguida por la regulación de pH, la percolación de solución de ClNa 5% y finalmente un lavado con alcohol 95° hasta reacción negativa del ión Cl^- .

Si bien no es el objeto del presente trabajo la dilucidación del mecanismo por el cual el tratamiento con solución de ClNa mejora las propiedades de sorción del gel de sílice, se supone que las causas de dicha mejoría se deben a que la percolación de solución de ClNa 1 M contribuiría a la formación de centros activos de sorción en el gel de sílice por la acción del ión Na^+ , quedando en-

tonces éste retenido por la sílice. (12) (13). En la percolación posterior de una solución de ión Cs^+ se produciría entonces el intercambio entre el ión Na^+ y el ión Cs^+ .

El efecto de este tratamiento se verificó también en columnas percolando una solución de Cs portador de concentración 10^{-4}M con Cs-137 como trazador tanto a través de gel de sílice tratado con ClNa 1 M y alcohol como de gel de sílice sin tratar.

En la figura VII puede apreciarse el marcado aumento en la eficiencia de retención de Cs por parte del gel de sílice tratado.

5.2 Tamaño de las partículas

La granulometría adoptada en este caso fué la de malla 30-50, como en el caso de la vermiculita. Si bien diámetros menores son más efectivos en impedir la formación de canales indeseables en la columna, pueden dificultar la transmisión de líquidos lo que en escala de planta sería un grave inconveniente. La malla adoptada ofrece en nuestra opinión el mejor compromiso para la utilización prevista del material estudiado.

5.3 Influencia del pH

Como ensayo aproximativo y a fin de tener idea del pH de trabajo más favorable, se realizaron determinaciones del K_d de gel de sílice-cesio (Tabla VI) realizadas con 1 g del material precipitado secado y tamizado, y 100 ml de una solución de ión Cs^+ de concentración 10^{-4}M .

Aparentemente y aunque el gel de sílice presumiblemente no estaba en las condiciones más aptas para la retención en lo que a tratamiento previo se refiere, se estimó que el pH 7 era el más apropiado.

En la misma tabla, debe señalarse la diferencia existente

entre los dos valores de K_d a pH 10, resultantes de los lavados del gel de sílice con solución de hidróxido de sodio o con hidróxido de amonio.

El valor superior obtenido en el lavado con hidróxido de sodio parece corroborar el fenómeno de formación de centros activos de sorción en el gel de sílice por la acción del ión Na^+ , mencionado anteriormente.

5.4 Efecto del pH y NO_3Na en la sorción de Cs, Sr, Ce, Zr, y Ru por el gel de sílice.

Se efectuaron determinaciones del K_d de gel de sílice tratado con solución de ClNa 1 M y lavado con alcohol para los productos de fisión mencionados. Los valores de pH elegidos fueron 3, 7 y 10 y los ensayos se realizaron en dos series.

a) Simple solución del radioelemento más portador (Tabla VIIIa).

b) Solución del radioelemento con portador, pero en concentración de NO_3Na 0,3 M (Tabla VIIIb).

Como en el caso de la vermiculita se utilizó 1 g de gel de sílice sódico y 100 ml de la solución del radioelemento más portador y NO_3Na (condiciones de desecho simulado).

El efecto del NO_3Na es muy evidente en la retención del Cesio ya que se observan valores de K_d menores en un factor de 30 al pasar de soluciones sin NO_3Na a soluciones con NO_3Na 0,3 M.

Nuevamente el fenómeno de competición del ión Na^+ frente al ión Cs^+ es responsable de la disminución de la capacidad de sorción del radioelemento.

El efecto es algo menos pronunciado para el Zr^{+4} y el Sr^{+2} donde la disminución del valor del K_d es de 20, y para el Ce^{+4} de so

lamente 3.

El comportamiento del Ru es particular, hecho ya mencionado anteriormente en el estudio de la vermiculita.

Debe destacarse que en la disminución de los valores de K_d en presencia de NO_3Na los cationes monovalentes son los más sensibles al efecto competitivo del ión Na^+ y que este efecto pierde importancia al aumentar el número de valencia .

6. CONCLUSIONES

Comparando las Tablas II (a y b) y VIII (a y b) se puede inferir una paridad en cuanto a la eficiencia de sorción de los radioelementos estudiados, en vermiculita (comercial molida) y gel de sílice (precipitada en deficiencia de ácido), tratadas ambas esencialmente con solución molar de ClNa y alcohol.

En efecto, en presencia de NO_3Na 0,3 M se observa en ambos una eficiencia pareja en cuanto a la retención del ión Cs^+ , si bien a distintos pH (vermiculita a pH 10 y gel de sílice a pH 7).

En lo referente al estroncio y cesio la diferencia en favor de la vermiculita es leve; con respecto al Zr esta diferencia a favor de la vermiculita sódica es más amplia.

En cuanto a los resultados obtenidos con Ru, si bien indicarían una mayor eficiencia de sorción del gel de sílice, es necesario tener en cuenta que en virtud de la complejidad de la química del Ru, no es aconsejable emitir un juicio definitivo al respecto.

Es evidente entonces que ambos materiales ofrecen posibilidades similares en cuanto a eficiencia de retención, como así también muy aceptables propiedades en lo referente a transmisión de líquidos, esto es, que no ofrecen peligro de obstrucción de la columna y consi-

guiente caída del caudal. A fin de tomar decisión sobre la elección del intercambiador más conveniente, es entonces imprescindible considerar como parámetro auxiliar de comparación el análisis individual de los costos asociados al pretratamiento de los mismos (Tabla IX).

El costo de un litro de gel de sílice precipitado y posteriormente tratada, incluyendo los costos asociados y mano de obra según dicha tabla, es superior al de un litro de vermiculita también tratada. Se concluye entonces que, a pesar de la paridad hallada entre ambos intercambiadores en lo referente a su eficiencia de retención catiónica, el factor de costos promueve a la utilización de la vermiculita sódica en el procesamiento masivo de desechos radiactivos líquidos de baja y mediana actividad, cuyo contenido salino no supere en mucho la concentración de 0,1 M.

El próximo paso sería entonces el pasaje a escala piloto, la cual permitiría dilucidar los posibles problemas que se pueden presentar en la práctica, como así también apreciar con mayor exactitud las características operativas del material.

Además el volumen de efluente que es factible tratar con un litro de un dado intercambiador y fijados los parámetros tales como caudal, relación, altura de columna/diámetro de columna, malla del intercambiador, etc., dependerá básicamente para un dado radioelemento, de la concentración salina (principalmente NO_3Na).

La eficiencia operativa de una columna puede variar, según se vió anteriormente, en forma sustancial, con la variación de la concentración del ión Na^+ (fuertemente competitivo en especial con el ión Cs^+).

7. BIBLIOGRAFIA.

1. "The mechanism of Ion Exchange using Radioisotopes Techniques"
D.G. Jacobs, T. Tamura, Proc. 7th. International Congress, Soil
Science, 1960.
2. "Ion Exchange Chromatography of trace componentes".
T. Vermeulen, N.K. Hiester, Ind. Eng. Chem. 44, 1952.
3. "Ion Exchange in Water Treatment". C. Calmon, Ion Exchange
Theory and Applications. F.C. Nachod. Sterling Winthrop Research
Institute, Rensselaer, N. York.
4. "Treatment of Radioactive Wastes" H. Gladys Swope. Ion Ex-
change Technology. F.C. Nachod and Schubert. Sterling Winthrop
Research Institute, Rensselaer, N. York, Argonne Nat. Lab.
5. "Ground disposal of Radioactive Wastes", University of Califor-
nia, Berkeley, California, 1961.
6. "Estructural Implications in Cs sorption". T. Tamura, D.G.
Jacobs, Health Physics, 2, 1960.
7. "Cesium Exchange of Vermiculite." D.G. Jacobs, Second Ground
Disposal of Radioactive Wastes Conference, Canada, 1965, TID 7628.
8. "Optimum conditions for the use vermiculite in the decontamina-
tion of radioactive effluents". T.D. Weight and Monahan, AERE
E/R 2707, (1958).
9. "Radioactive waste control at the United Kingdom Atomic Energy
Research Establishment, Harwell, R.H. Burns, AERE M 649 (1960).
10. "Cesium Exchange properties of vermiculita", D.G. Jacobs. Nuclear
Science and Eng. 12, 1962.

11. "Elimination of traces of Radiation Elements from aqueous solns"
M. Mitine, G. Cettini, F. Rica. Proceedings of the Second United Nations. International conference of the peaceful uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 18, P/1515.
12. "Structural Chemistry of Inorganic Compounds". H. Hückel.
13. "Contribution à l'étude de la structure et des propriétés des gels de silice", Jaques Fraissard, CEA 2129. France Commissariat à L'Energie Atomique, Saclay, 1962.
14. "Sorption Studies" (Dep. of Chemical Engineering Progress, TID 19189 Re. 7.)

T A B L A 1

Influencia de tratamiento previo de la vermiculita en la retención del Cs+

Concentración del Cs+	10^{-4} M
Malla	30-50
Tiempo de contacto	24 hs.
Peso vermiculita	1 g
Vol. solución	100 ml

Nº	Tratamiento previo	pH	* Kd (ml/g)
1	-----	7	540
2	-----	10	710
3	ClNa 1M, alcohol (Cl^{-} = neg)	7	1430
4	ClNa 1M, alcohol (Cl^{-} = neg)	10	1660

* Desviación standard $\pm$ 15%.

T A B L A II a.

Influencia del pH en la sorción de radioelementos por vermiculita (en ausencia de NO_3Na).

Radioelemento	pH	Concentración Portador M/l	*Kd ml./g.
Cs-137	3	10^{-4}	180
	7	"	1430
	10	"	1660
Ce-144	3	10^{-4}	800
	4	"	1250
	5	"	2700
Zr-95	3	10^{-5}	600
	7	"	1740
	10	"	2000
Sr-85	3	10^{-4}	840
	7	"	3470
	10	"	2060
Ru-106	3	10^{-5}	56
	7	"	82
	10	"	172

* Desviación standard $\pm$ 15 %.

T A B L A II b.

Influencia del pH en la sorción de radioelementos por vermiculita (en presencia de NO_3Na 0,3 M).

Radioelemento	pH	Concentración Portador M/l	*Kd ml/gm.
Cs-137	7	10^{-4} , NO_3Na 0,3 M	37
	10	" "	50
Ce-144	3	10^{-4} , NO_3Na 0,3 M	59
	4	" "	79
	5	" "	103
Zr-95	7	10^{-5} , NO_3Na 0,3 M	150
	10	" "	256
Ru-106	3	10^{-5} , NO_3Na 0,3 M	64
	7	" "	260
	10	" "	235

* Desviación standard $\pm$ 15 %.

T A B L A I I I

Coeficiente de distribución: vermiculita-cesio, con calentamiento previo del intercambiador.

Vermiculita natural calentada 3 horas a 600°, malla: 30-50; concentración ión Cs+: 10^{-4} M. Tiempo de contacto 48 horas. Peso intercambiador: 1 gm.; volúmen de solución: 100 ml.

pH	Concentración NO ₃ Na M/l	* Kd ml/gm.
7	--	25
10	--	15
7	0,3	19
10	0,3	18

* Desviación standard $\pm$ 15 %.

T A B L A IV

Kd de vermiculita sódica-cesio, a concentraciones variables de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$: malla de vermiculita: 30-50, peso= 1 gm., concen - tración de ión $\text{Cs}^+ = 10^{-4}\text{M}$, NO_3Na 0,3 M; pH 10, tiempo de con - tacto = 48 horas.

Conc. $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ Moles/l	* Kd ml/gm
10^{-1}	8
10^{-2}	21
10^{-4}	22
10^{-5}	23
10^{-6}	24
--	50

* Desviación standard $\pm 15\%$.

T A B L A V

Efecto del ión Na⁺ en la retención de Cs por Vermiculita sódica

Concentración Cs⁺ = 10⁻⁴M con Cs¹³⁷, pH 10, a concentraciones variables de NO₃Na, pH 10. Tiempo de contacto : 48 hs. malla de vermiculita: 30-50

Concentración NO ₃ Na M/l	* Kd ml/gm
10 ⁻³	50
10 ⁻¹	160
10 ⁻²	546
10 ⁻³	1610
--	1660

* Desviación standard ⁺ 15 %.

T A B L A VI

Influencia del pH, en el Kd de Cs del de sílice sin tratamiento

Material : gel de sílice sin tratar: 1 gm. Malla 30-50,
solución de Cs+ = 10^{-4} M (Cs ¹³⁷) ml., tiempo de contacto: 1 hora
(agitación)

pH	* Kd (ml/g)	Material
3 7 10	36 390 73	Gel de sílice precipitado ClH 15% lavada con NaOH dil. y H ₂ O destilada.
10	30	Gel de sílice ClH 15% y lavada con NH ₄ OH dil. y H ₂ O destilada.

* Desviación standard $\pm$ 15%.

T A B L A VII

Influencia del tratamiento previo en la sorción de Cs⁺ por gel de sílice.

Kd: gel de sílice precipitado. Cesio peso sorbente: 1 gm. malla 30-50, solución de Cs⁺ = 10⁻⁴ M (Cs 137), pH 7, volumen = 100 ml. Tiempo de contacto = 24 horas.

Material	Tratamiento Previo	* Kd ml/gm
Gel de sílice prec.	—	320
" " "	Acido nítrico 5%, NaOH 2% hasta pH 7 de efluentes	730
" " "	Acido nítrico 5% , NaOH 2%, ClNa 5%, Agua (Cl = negat.)	410
" " "	Acido nítrico 5%, NaOH 2%, ClNa 5%, alcohol (Cl = neg.)	1.440
" " "	ClNa 5%, alcohol (Cl = negativo)	285

* Desviación standard $\pm$ 15%.

T A B L A VIII a.

Influencia del pH en la sorción de radioelementos por gel de sílice (en ausencia de NO_3Na).

Radioelemento	pH	Concentración portador M/l	* Kd ml/g
Cs-137	3	10^{-4}	200
	7	"	1800
	10	"	1750
Ce-144	3	10^{-4}	50
	4	"	210
	5	"	280
Zr-95	3	10^{-5}	170
	7	"	1800
	10	"	2900
Sr-85	3	10^{-4}	30
	7	"	1960
	10	"	1830
Radioelemento	pH	Concentración portador M/l	Kd ml/gm
Ru-106	3	10^{-5}	34
	7	"	520
	10	"	

* Desviación standard $\pm$ 15%.

T A B L A VIII b.

Influencia del pH en la sorción de radioelementos por gel de sílice (en presencia de NO_3Na 0,3 M).

Radioelemento	pH	Concentración portador M/l	*Kd ml/g
Cs-137	7	10^{-4} , NO_3Na 0,3 M	55
	10	" " "	34
Ce-144	3	10^{-4} , NO_3Na 0,3 M	61
	4	" " "	62
	5	" " "	80
Zr-95	7	10^{-5} , NO_3Na 0,3 M	60
	10	" " "	160
Sr-85	7	10^{-4} , NO_3Na 0,3 M	24
	10	" " "	84
Ru-106	3	10^{-5} , NO_3Na 0,3 M	280
	7	" " "	380
	10	" " "	428

* Desviación standard $\pm$ 15%.

TABLA IX

Costos asociados para 1 litro de material

	<u>Vermiculita</u> m\$n	<u>Gel de sílice</u> m\$n
Materia prima	28.-	45.-
Reactivos de obtención	-	57.-
Secado	-	51.-
Trat. con sol. ClNa 1 M	13.-	13.-
Trat. con alcohol de recuperación (95%)	164.-	164.-
TOTAL	205.-	330.-

Mano de Obra

m\$n litro material

Vermiculita 60.-

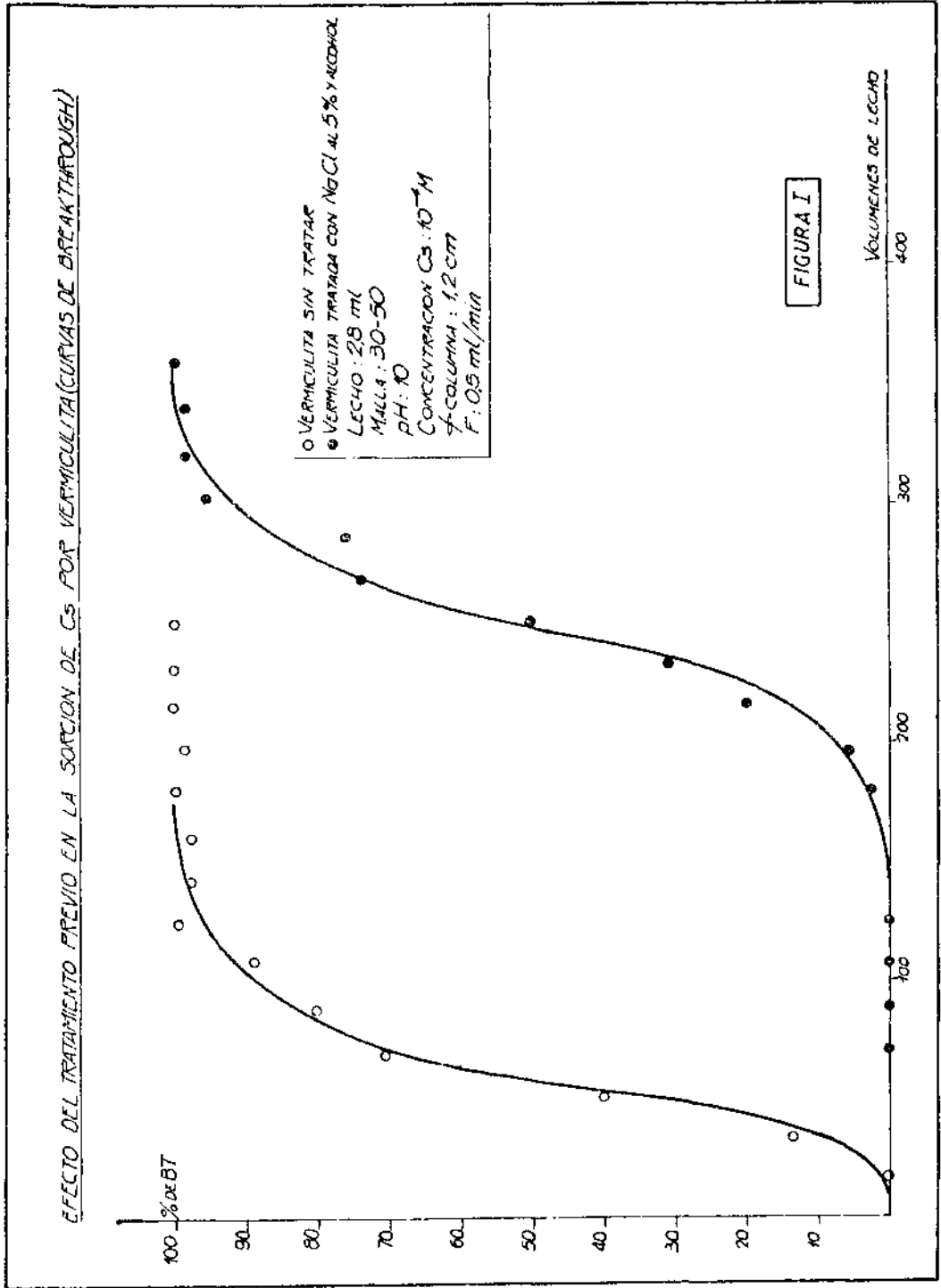
Gel de sílice 96.-

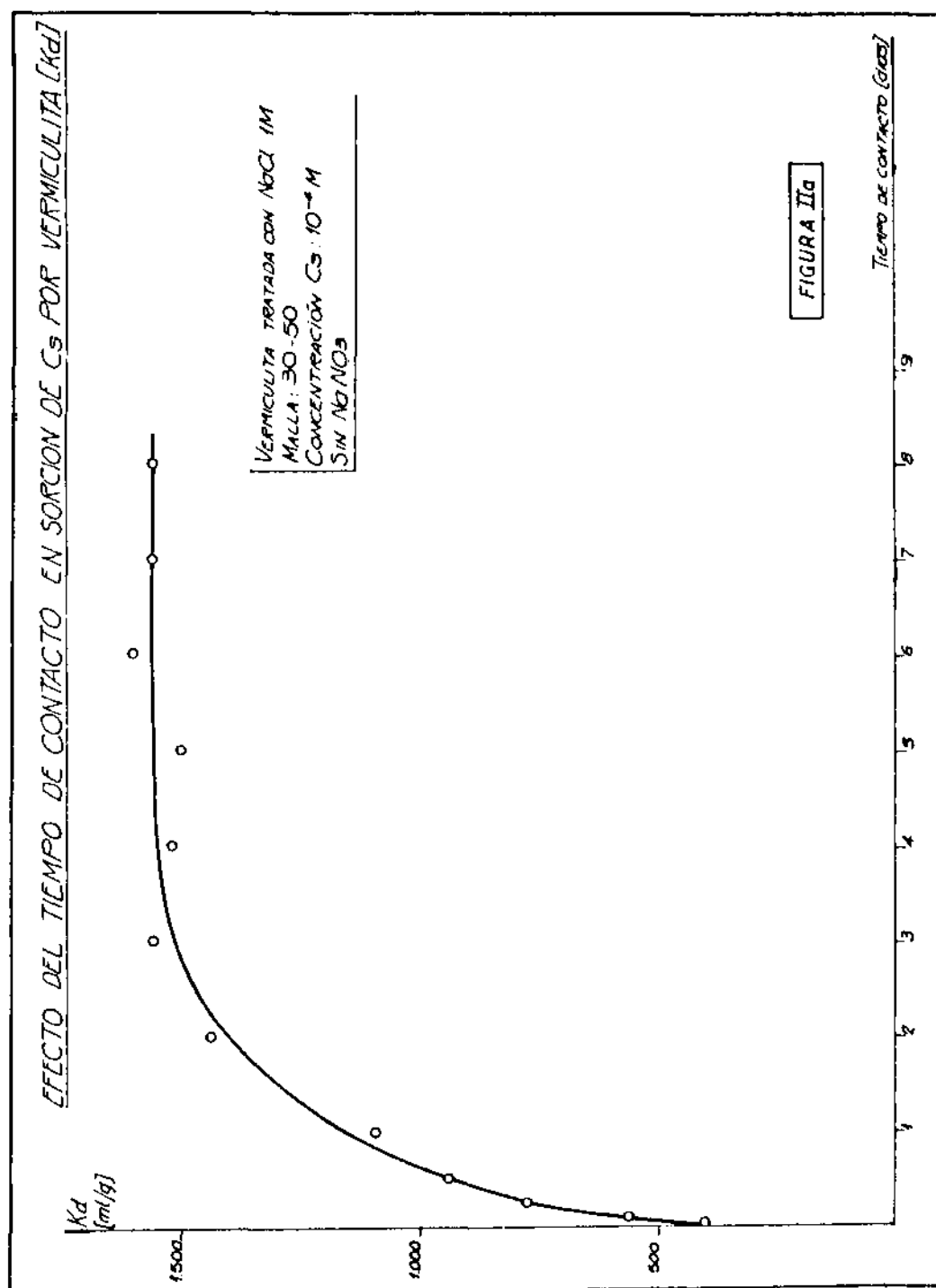
Total de costos asociados más mano de obra

m\$n litro material

Vermiculita 265.-

Gel de sílice 426.-





EFFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN SORCIÓN DE Cs^{137} POR VERMICULITA EN
EN PRESENCIA DE NaNO_3 [Kd]

VERMICULITA TRATADA CON NaCl 1M
MALLA 30-50
CONCENTRACION Cs : 10^{-4} M
 NaNO_3 : 0.3 M

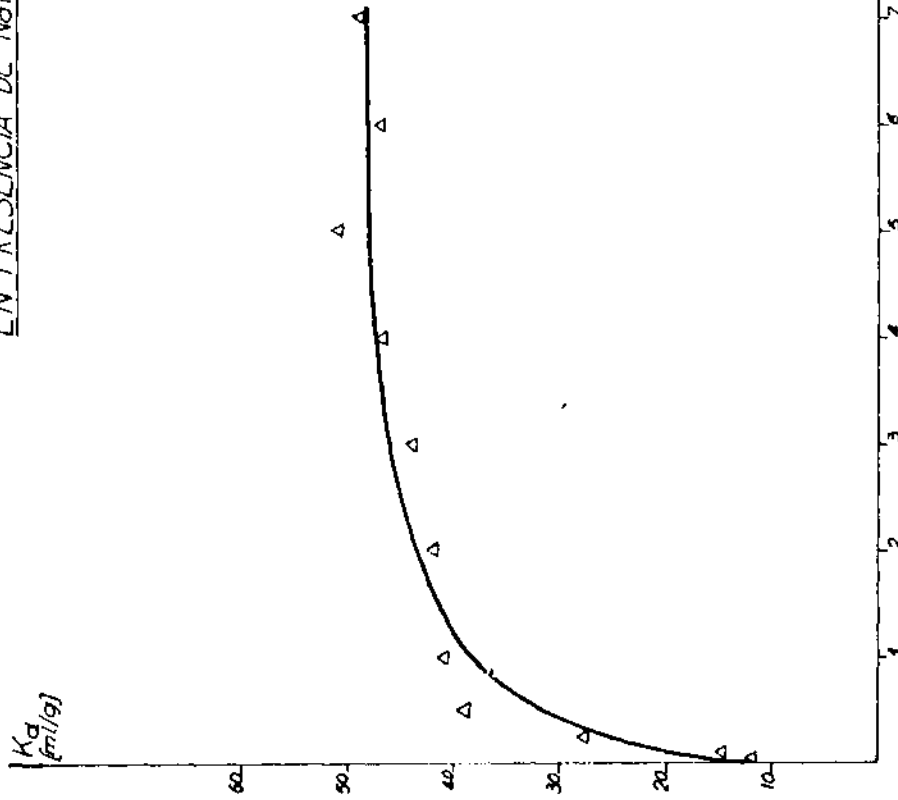
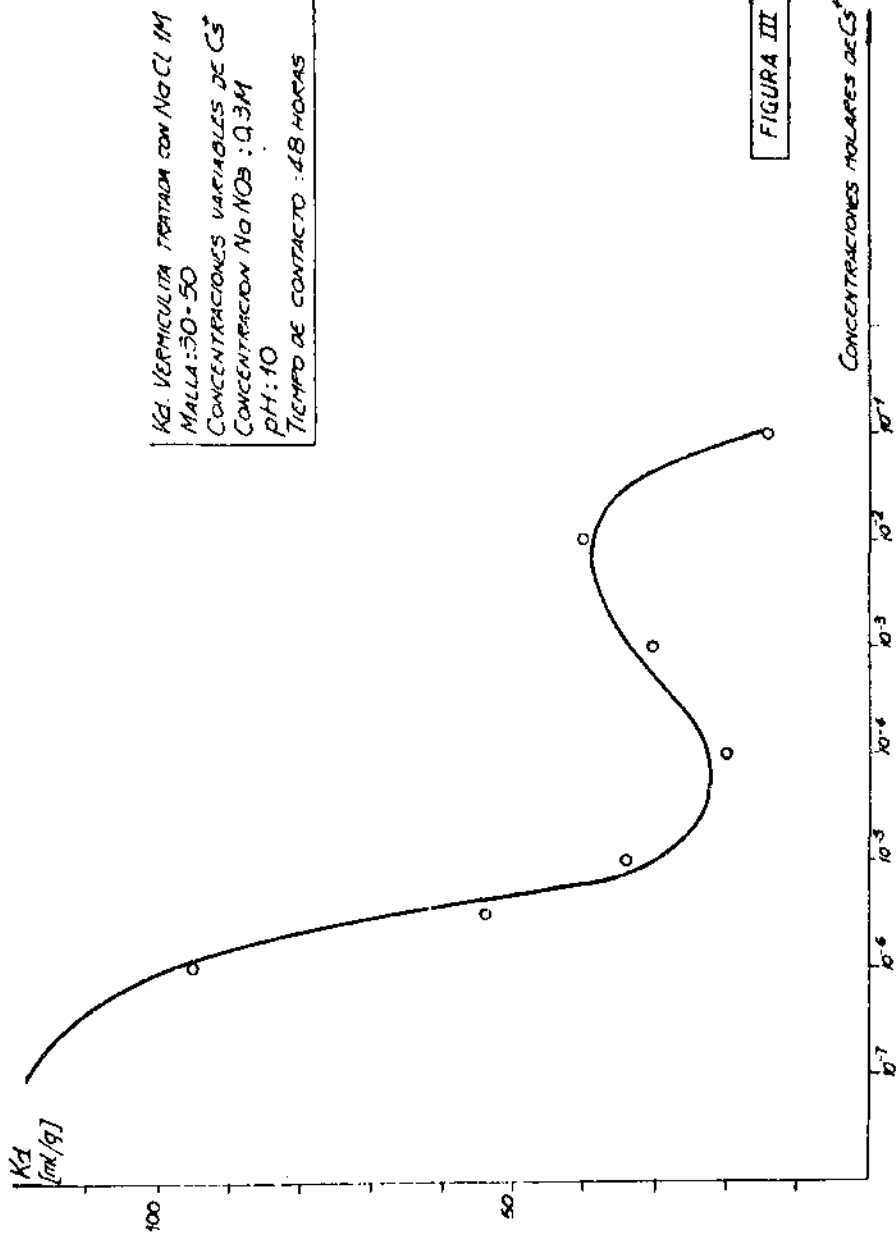
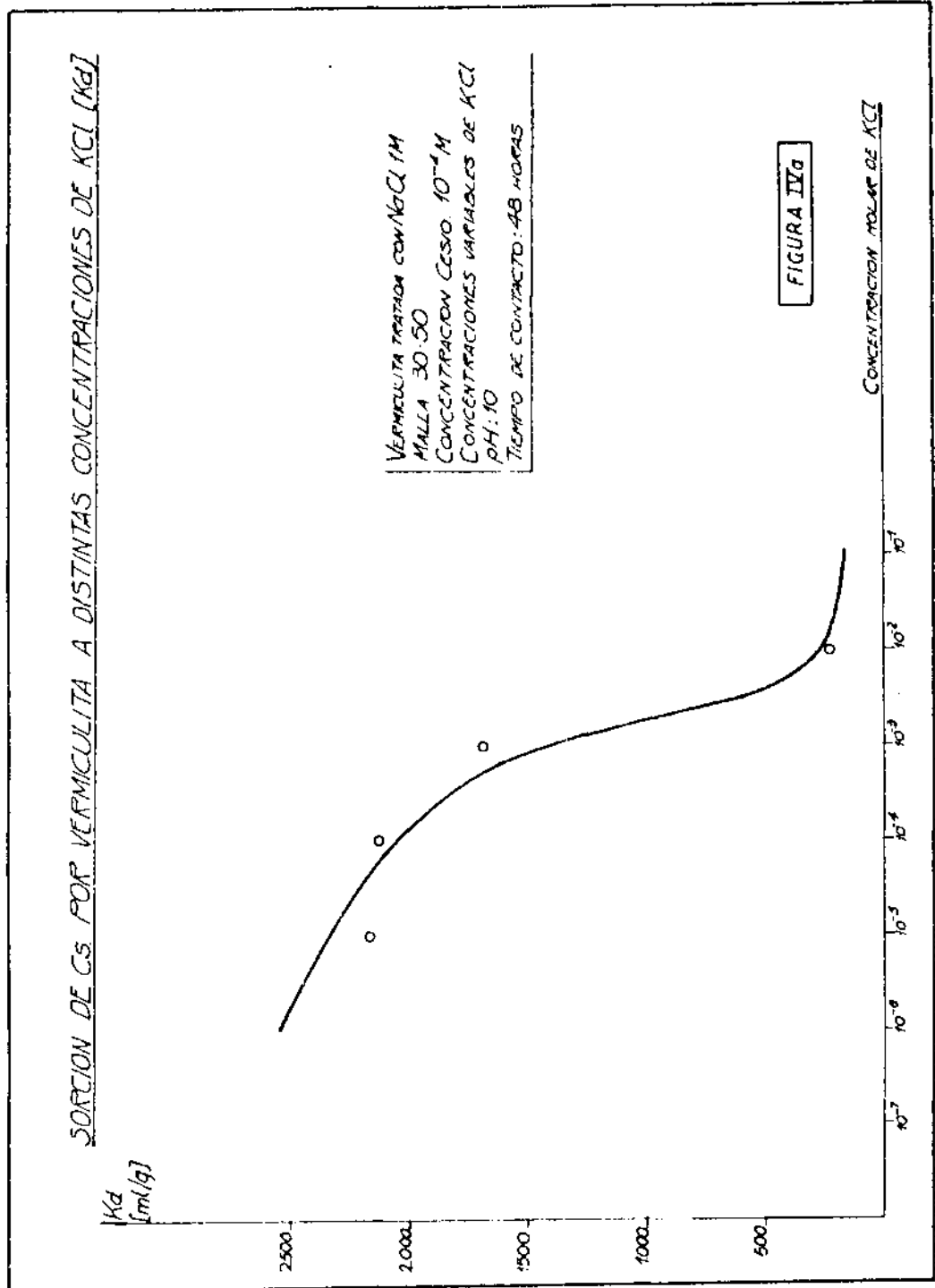


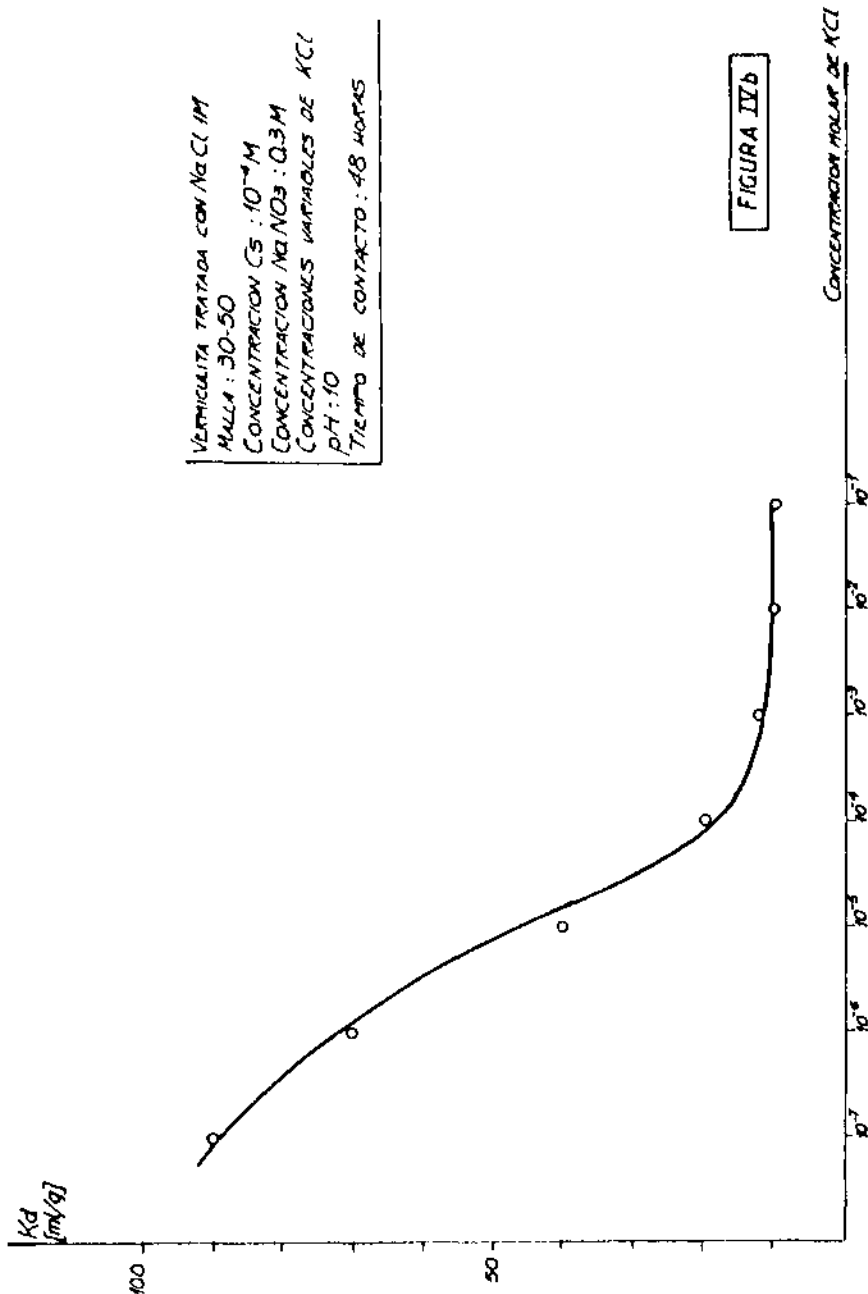
FIGURA IIb

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE CS EN SORCION POR VERMICULITA EN PRESENCIA DE $NaNO_3$ [KG]

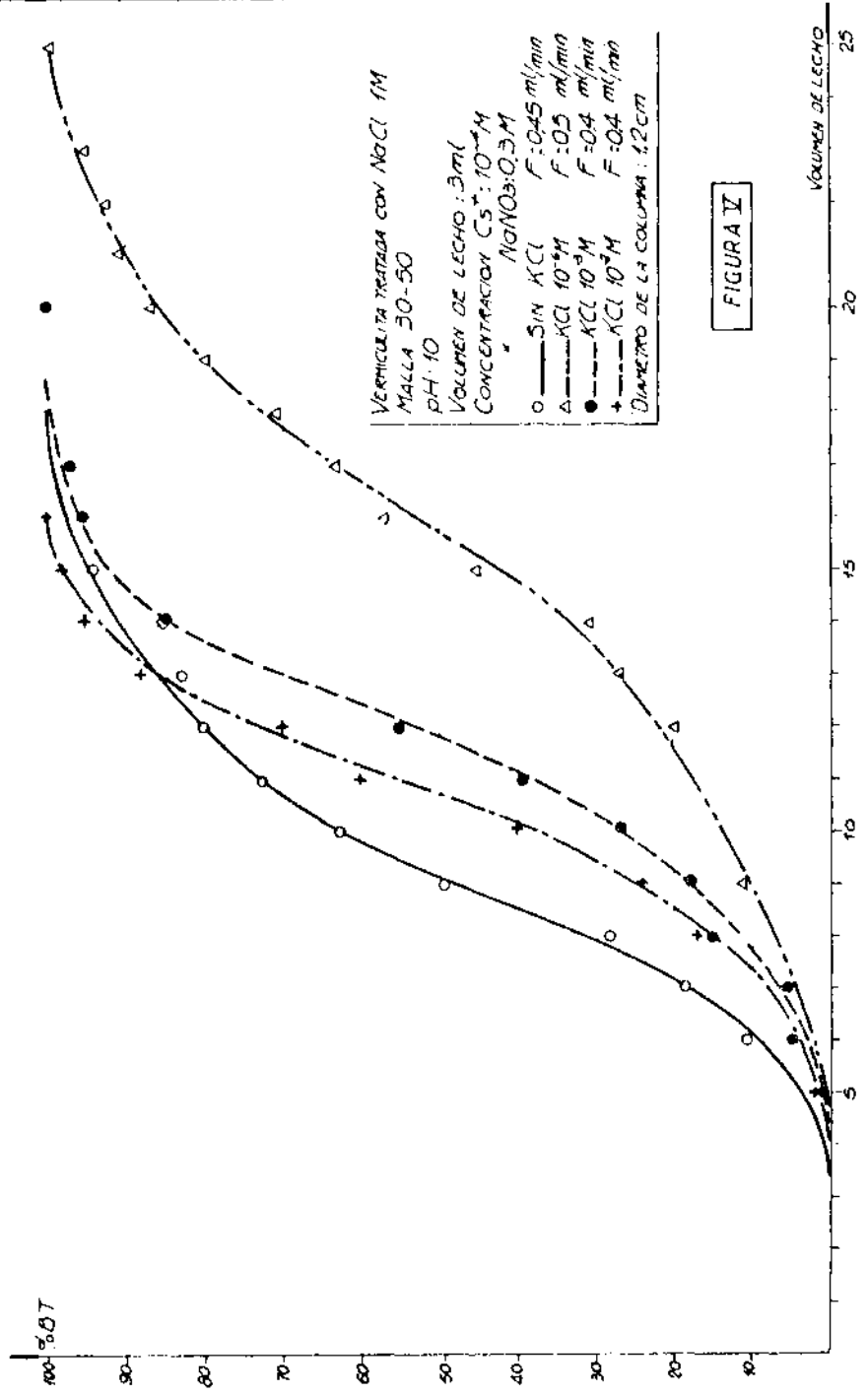




SORCIÓN DE Cs POR VERMICULITA EN PRESENCIA DE $NaNO_3$ 0.3M Y DE DISTINTAS CONCENTRACIONES DE KCl [kg]



EFFECTO DE LA ADICION DE KCL EN LA CURVA DE BREAKTHROUGH DE CS EN VERMICULITA



EFFECTO DEL NaNO_3 EN LA CURVA DE BREAKTHROUGH DEL CESIO EN VERMICULITA

