

Tratamiento de Desechos Mixtos por Descargas de Plasma Térmico

Laura Verónica Díaz Archundia¹, Joel Osvaldo Pacheco Sotelo², Marquidia Pacheco Pacheco³, Fabiola Monroy Guzmán⁴, Miguel Emeterio Hernández⁵

¹ *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*
Carretera México-Toluca, S/N Mpio. de Ocoyoacac, Edo. de México.
Universidad Autónoma de Querétaro, CEACA
Ave, Hidalgo S/N, Cerro de las Campanas, Qro., Querétaro.
lauradiazarch@yahoo.com.mx

^{2,3,4,5} *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*
Carretera México-Toluca S/N, Mpio. de Ocoyoacac, Edo. de México.
¹ *jps@nuclear.inin.mx;* ² *marquidia@nuclear.inin.mx;* ³ *fmg@nuclear.inin.mx;*
⁴ *meh@nuclear.inin.mx*

Resumen

El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) utiliza en el reactor TRIGA MARK III una resina de intercambio iónico: IRN 150 (copolímero Estireno-Divinilbenceno) para absorber partículas contaminadas con metales pesados y partículas radiactivas de nivel bajo. Una vez que la capacidad de filtrado de la resina se ve excedida, es reemplazada y considerada con un desecho mixto. Este trabajo se basa en aprovechar las ventajas de la técnica del plasma térmico en un único proceso: (alta densidad energética 10^5W/cm^3 , alta entalpía, elevada reactividad química, altas temperaturas de operación 6000–11500K y rápido quenching 10^6K/s) para la degradación y vitrificación de la resina IRN 150. El reactor de plasma es compacto y trabaja a presión atmosférica e inercia térmica reducidas. Así pues, los parámetros principales involucrados durante las pruebas de degradación y vitrificación son: corriente del plasma, voltaje, flujo del gas y distancia entre los electrodos. La matriz vítrea utilizada, se obtiene de una arcilla cerámica compuesta por una mezcla de óxidos los cuales son caracterizados por su buena resistencia a impactos mecánicos y erosión causada por el agua. La arcilla cerámica y la resina IRN 150 fueron analizadas antes del tratamiento por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de Rayos X (DRX), Termogravimetría (TGA). Una vez vitrificados los materiales fueron analizados también por MEB y DRX. Se obtiene como resultado que el material más apropiado para utilizarse como matriz vítrea es una arcilla cerámica formada por varios óxidos, operándose el sistema de plasma con una corriente de 115A, voltaje de 25V, flujo del gas argón de 5 l/m y una distancia entre electrodos de 10mm. Con el desarrollo de la tecnología propuesta y el material para la matriz vítrea, se podrán tratar en un futuro una gran variedad de desechos mixtos.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más controversiales en México concerniente a la contaminación ambiental, es la gestión de desechos y concretamente: los desechos radiactivos. En el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), la resina de intercambio iónico generada se almacenan por un tiempo en la unidad de almacenamiento de desechos radiactivos (PLATADER) hasta que su actividad sea mínima para manejarla posteriormente como desecho no radiactivo.

Ya que la resina permanece sin tratamiento debido a la falta de infraestructura, se propone un proceso que consiga tratar a muy altas temperaturas los desechos, con el objeto de reducir su volumen, degradándolo hasta sus formas constitutivas como C, H y O y vitrificarlos dentro de una matriz cerámica compuesta por Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO y K_2O . La técnica utilizada será la vitrificación, la cual consiste en fundir un material (matriz) en la que se va a contener el desecho degradado y minimizado [1]. Con las altas temperaturas que proporciona el plasma, el material se funde y una vez frío se forma un vidrio inerte y de menor volumen.

La tecnología de plasma térmico aplicado a la destrucción de desechos ha evolucionado rápidamente debido a su eficacia en la degradación de una gran variedad de compuestos tóxicos incluyendo radiactivos y mixtos; y, particularmente a evolucionado debido a la extrema capacidad de energía involucrada. El tratamiento y vitrificación por descargas de plasma permite obtener una matriz inerte para la disposición final de los desechos [2, 3] y por tanto, contribuir a resolver la problemática actual de desechos mixtos.

Considerando que en México no existen estudios para el tratamiento, acondicionamiento y disposición de los desechos radiactivos, el ININ considera de gran prioridad la investigación y aplicación de los plasmas térmicos en la degradación de desechos de mediana y baja actividad. Por lo que, el presente estudio tiene como finalidad aplicar la tecnología de plasma térmico en la destrucción de la resina de intercambio iónico utilizada en el reactor TRIGA MARK III para absorber partículas contaminadas con metales pesados y partículas radiactivas de nivel bajo [4], y para la generación de una matriz vítrea capaz de contener el desecho ya degradado.

Como primera instancia, se establecen la muestra modelo y el material para formar la matriz vítrea. Posteriormente se caracterizan antes del tratamiento por MEB, DRX y TGA para después ser tratados y vitrificados con el plasma térmico. Finalmente, el vitrificado es nuevamente analizado por MEB y DRX con el objeto de evaluar su degradación y vitrificación.

Durante el tratamiento por medio del plasma térmico, se determinan las condiciones adecuadas para la degradación y vitrificación de los desechos. Las condiciones experimentales del plasma transferido son: 100-120A, 25V, presión atmosférica y argón con un flujo de 5 l/min.

2. DESCRIPCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DESECHO Y LA ARCILLA CERÁMICA

La resina se identifica con la notación IRN-150 grado nuclear y es una combinación de las resinas AMBERLITE ®: IRN-77, resina catiónica y IRN-78, resina aniónica, Figura 1 inciso a

[5]. Esta resina se produce para proporcionar los más altos estándares de calidad de agua y una mínima concentración de contaminantes.

Se realizó la identificación y selección con análisis semicualitativos y semicuantitativos de diferentes materiales, con el objeto de seleccionar el material más viable y poderlo utilizar como agregado en el proceso de plasma fungiendo como matriz vítrea. Dicha selección fue de acuerdo al alcance de nuestras posibilidades y apoyados en recomendaciones de industriales ceramistas que trabajan a base de silicio. El material seleccionado debía cumplir con las siguientes características:

1. La composición del material debe ser lo más pura posible, es decir, la ausencia o en caso extremo, que contenga la menor cantidad de elementos que puedan formar compuestos tóxicos al ser vitrificado.
2. Lo más accesible posible para adquirirlo y ser vitrificado.
3. Que sea un material que al vitrificarlo, sea resistente a condiciones ambientales adversas como erosión por agua y corrosión.

En ese sentido, se seleccionó un material que incluye en su composición los elementos: O, Na, Al, Si, K, Ca, además de Ti y Fe que también son buenos para un vitrificado dando resistencia al mismo. Para esto, se solicitó un material a una empresa ceramista con una composición más específica: CaO , Fe_2O_3 , Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , Ti_2O , Co_2O_3 , ZnO y Feldespato de Potasio, Figura 1 inciso b.



a. Resina de intercambio iónico (IRN 150, Copolímero Estireno-Divinylbenceno)



b. Arcilla Cerámica

Figura 1. a. Resina para degradar térmicamente y b. Material para formar la matriz vítrea.

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA RESINA Y DE LA ARCILLA CERÁMICA

Tanto la arcilla cerámica como la resina, se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en el equipo Scanning Electron Microscope JEOL JSM-5900LV con un vacío de 20 Pa, magnificación de 500X, 20 kV, Modo HV, Señal MER. Para cada material se obtuvo la composición elemental semicuantitativa.

El análisis de las fases cristalinas se realizó por Difracción de Rayos X (DRX). Para éste análisis los materiales se metieron previamente a una mufla a 40°C durante 24 horas con el objeto de eliminar la humedad, una vez secos, se analizaron en el equipo X-RAY DIFRACTOMETER D-500 marca Siemens con las siguiente condiciones de operación: tiempo 37 min, 35 kV, 25 mA. En la sección 4.1.2 se presenta una comparación del material antes y después del tratamiento con plasma térmico.

Además del análisis de composición y estructura de los materiales, se analizó como éstos van perdiendo peso por efecto del calor con ayuda de la Termogravimetría, se utilizó ésta técnica para observar el comportamiento del material al momento de ser tratado con altas temperaturas.

2.1.1 Termogravimetría (TGA)

Es una técnica que mide continuamente el peso de un material como una función de la temperatura y el tiempo, siendo arrastrados los vapores de la muestra por una corriente de nitrógeno, determinando así el grado de descomposición por efectos del calor. Los pesos de las muestras fluctuaron entre 3mg y 15 mg, según fue la cantidad que se dispuso.

En relación a la arcilla cerámica, el termograma de la Figura 2. muestra la descomposición que ésta sufre por efecto del calor. Como el ascenso de temperatura en el plasma es de forma inmediata, se analizó con un programa de temperatura de 100°C/min, Figura 2. Se puede corroborar que a temperaturas arriba de 750 grados centígrados la pérdida de masa por el efecto de calor es mínima permitiendo con esto mantener gran porcentaje de la masa para la formación del producto vitrificado.

La Figura 3 muestra el termograma de la resina de intercambio iónico. Se puede observar que la resina comienza a descomponerse en dos etapas, entre 100 y 200°C, y de 300 a 450°C. En la primer etapa existe deshidratación y arriba de 350°C se descompone el grupo sulfónico (-HSO₃), al llegar a 500°C existe ya una pérdida del 80 % de su peso total.

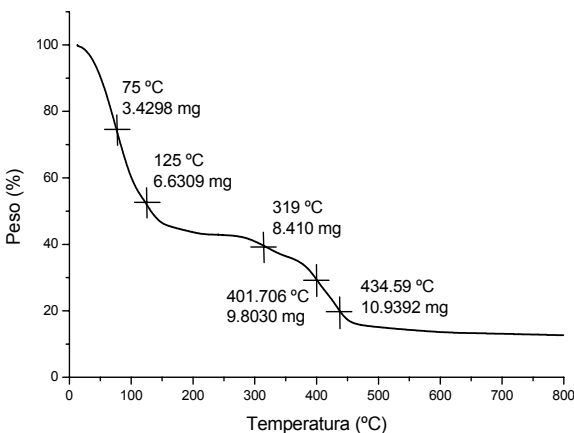


Figura 2. Termograma de la arcilla cerámica con flujo de argón y un programa de 100°C/min.

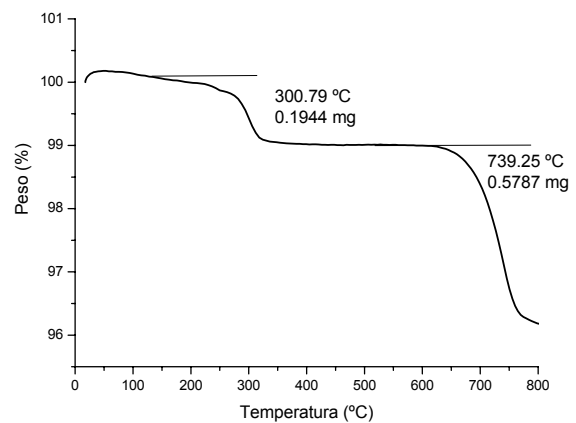


Figura 3. Termograma de la Resina de Intercambio iónico con flujo de argón y un programa de 50°C/min.

2.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para cada material se obtuvo la composición elemental utilizando el equipo Scanning Electrón Microscope JEOL JSM-5900LV con un vacío de 20 Pa, magnificación de 500X, 20 kV de voltaje y señal MER.

La Figura 4 muestra el espectro de la arcilla cerámica, se puede confirmar que la arcilla está compuesta por O, Fe, Na, Mg, Al, Si, K, Ti y Fe. La Figura 5 muestra el espectro de la resina de intercambio iónico, la cual está constituida fundamentalmente por C, O. El espectro no lo muestra por ser insignificante, pero la resina presenta pequeñas cantidades de Al, Si y un poco de S por el grupo sulfónico, Tabla 1.

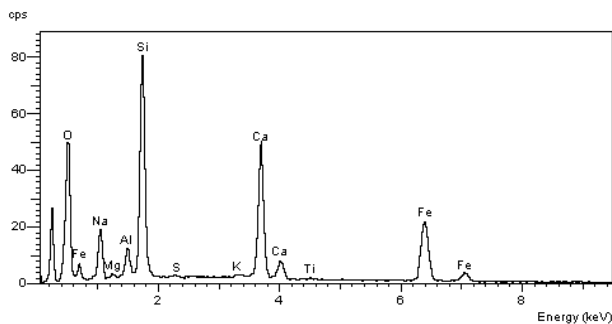


Figure 4. Arcilla Cerámica, matriz vítrea, MEB.

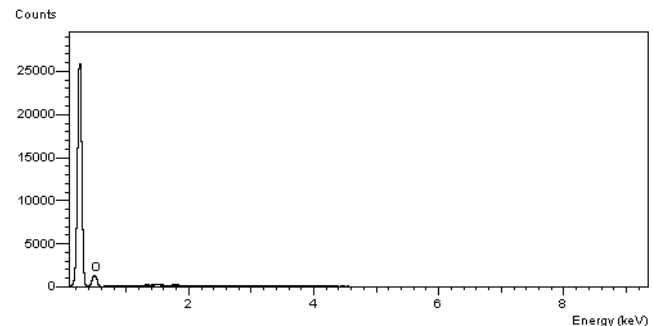


Figura 5. Espectro de la resina de Intercambio Iónico, MEB.

Una vez caracterizados los materiales, se prosiguió a realizar la pruebas de tratamiento con plasma térmico en el Laboratorio de Plasma Térmico del ININ.

3. TRATAMIENTO CON PLASMA TÉRMICO

Como ya se mencionó, la finalidad principal de aplicar dicha técnica, es el reducir significativamente el volumen de los desechos sin generar desechos tóxicos secundarios. En esta sección se explicará el proceso para generar un plasma térmico y se describirán los principales componentes del sistema.

3.1 GENERACIÓN DEL PLASMA

En el ININ se han realizado estudios relacionados con la generación y aplicación de descargas de plasma por Arco eléctrico [6]. La iniciación del plasma es muy importante por la demanda energética y el fenómeno de ionización para mantenerlo.

Básicamente el plasma se genera con un arco eléctrico que se crea en la boquilla del cañón suministrando energía eléctrica. El ingreso de la fuente de potencia suministra la corriente necesaria para sostener el plasma y al mismo tiempo se inyecta un gas a presión, el cual aporta iones que disminuyen la impedancia del arco y establecen una trayectoria definida entre los dos electrodos, Figura 6.



Figura 6. Sistema de Arco eléctrico transferido.

El sistema utilizado para las pruebas experimentales en el Laboratorio de Aplicaciones de Plasma Térmico (LAPT) consiste en:

- 1) Sistema de Control y monitoreo del proceso.
- 2) Soporte mecánico-Sistema de tratamiento conocido como “Cañón de plasma térmico”.
- 3) Electrodo: El cátodo tiene una forma cilíndrica con diámetro menor a 10.0 mm y una longitud menor a 30.0 mm. El ánodo es un cilindro externo que funge como crisol en donde se deposita el material, con una profundidad de 15.0 mm; éste recibe la energía por convección, radiación y efecto Joule [7].
- 4) Sistema de refrigeración: El reactor tiene un sistema de enfriamiento en los electrodos para evitar calentamiento por las altas temperaturas, el sistema de enfriamiento es a base de agua, este proceso lo lleva a cabo un recirculador con una bomba que hace fluir agua a una presión de 1.4 kg/cm³, con un flujo de 0.0345 kg/s para el ánodo y de 0.0433 kg/s para el cátodo.
- 5) Parte eléctrica: esta construida principalmente de una fuente de alimentación de corriente eléctrica en CD [8].
 - a. Generador de potencia: esta compuesto por un transformador de potencia regulable en un intervalo de 0 a 10 Kw.
 - b. Sistema de Ignición: dispositivo encargado de iniciar el plasma con una frecuencia constante de 25 kHz. Provoca una chispa en la boquilla entre los electrodos la cual ioniza el gas y origina así el fenómeno de rompimiento de voltaje de arco en las condiciones de presión del gas, haciéndolo conductor y permitiendo la entrada de la fuente de potencia que es la que sostiene el plasma [7].

Los parámetros importantes que intervienen en el tratamiento son: el tipo y naturaleza de gas empleado, voltaje, potencia, corriente eléctrica, energía involucrada en el proceso, aspectos físicos de la dimensión del cañón, arco eléctrico, etc. Dichos parámetros se ajustaron en

diferentes pruebas con el objeto de definir la mejor combinación de estos, y así obtener un producto con las mejores características de un vitrificado.

3.2 DEGRADACIÓN EXPERIMENTAL DE MUESTRA MODELO Y VITRIFICACIÓN

La alta densidad de energía y la reducida inercia térmica del plasma, se utilizan para el “rompimiento” de los enlaces de las moléculas de los compuestos que forman los desechos peligrosos, dando como resultado una mezcla de partículas constitutivas que al enfriarse originan gases considerados como permanentes y sólidos estériles de partículas peligrosas.

Se desarrollaron pruebas de degradación del desecho y el material para formar la matriz vítrea, el proceso de degradación se llevó a cabo en el sistema principal que se muestra en la Figura 6 y los pasos a seguir fueron los siguientes:

1. Se enciende sistema de control y se hace circular agua de enfriamiento, energía eléctrica y gas para formar el plasma, en este caso se utilizó argón.
2. Se vierte en el crisol (ánodo) el material, logrando una buena distribución para que éste entre en contacto con el arco de plasma. Al hacer contacto el material con el plasma, éste será vitrificado o degradado hasta sus partículas sólidas y gases no tóxicos más constitutivos fundiéndose instantáneamente y vitrificándose cuando el arco deja de estar en contacto directo.
3. Instantáneamente, se provoca un enfriamiento brusco mediante un intercambiador de calor, con el cual se recombinan los iones formando compuestos gaseosos de bajo peso molecular como son O_2 , H_2 , CO , CO_2 y un producto vitrificado con apariencia similar a una obsidiana. La vitrificación se logra con la adición de materiales aditivos como son las arenas a base de silicatos (material para formar la matriz vítrea).

4. EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO POR PLASMA TÉRMICO

Así como se caracterizaron los materiales (resina y arcilla cerámica) antes del tratamiento, también se caracterizó el producto vitrificado. La técnicas analíticas empleadas fueron: MEB y DRX.

4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En relación con la composición de la arcilla cerámica, antes y después del tratamiento se mantiene casi en la misma proporción, proporción deseada para un material vítreo; aparecen sólo algunas impurezas de Cu y Zn que probablemente provienen de la erosión provocada en los electrodos debido a las altas temperaturas empleadas durante el tratamiento, Tabla 1. Es importante notar que no se detecta ningún compuesto tóxico.

Antes del tratamiento, la resina contiene en su composición pequeñas cantidades de Al y Si; después del tratamiento la cantidad de Al es despreciable y el Si desaparece totalmente.

En la siguiente tabla se muestran los resultados del análisis semicuantitativo por área.

Tabla 1. Composición semicuantitativa de Arcilla cerámica (material para formar la matriz vítrea) y la Resina de Intercambio Iónico, antes del tratamiento.

Material	Arcilla Cerámica		Resina de Intercambio Iónico	
Elemento	Porcentaje (%)			
C	24.4790	22.9047	78.6686	77.7423
O	42.0466	41.9350	21.1055	22.0960
Al	1.5065	1.1514	0.1064	6.33e-02
Si	15.9224	13.5705	5.67e-2	
S			0.0623	9.84e-02
Na	5.1175	4.3199		
Mg	0.1098	0.1063		
K	0.2408	0.2002		
Ca	5.2003	4.7140		
Ti	0.4398	0.1644		
Fe	4.9305	8.5417		
Cu		1.7888		
Zn		0.5281		

Se puede observar en la Figura 7 inciso a, que la Arcilla cerámica tiene morfología granulosa y heterogénea, y que la resina está formada por esferas bien definidas y con diámetro de 400 a 500 μm , Figura 7 inciso b.

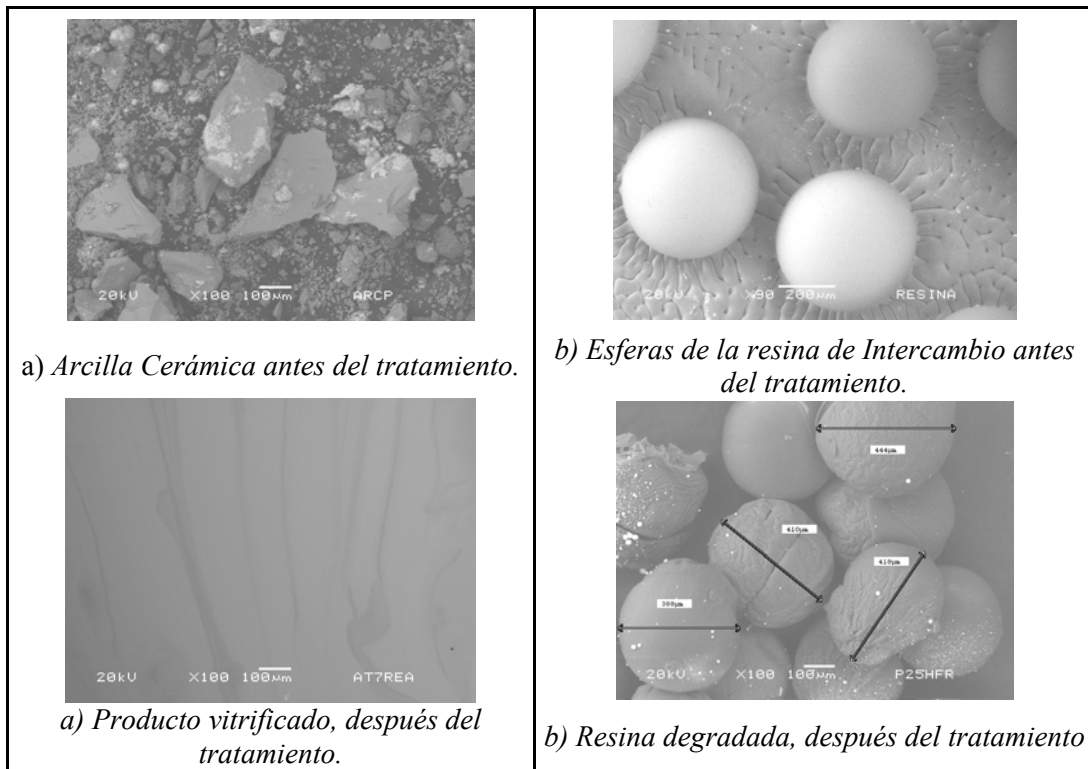


Figura 7. Micrografías de la arcilla cerámica (a) y resina de intercambio iónico (b) antes y después del tratamiento con plasma térmico.

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Una vez hecho el análisis semicualitativo, se determinaron las fases cristalinas de los materiales, o si el material es amorfo. El equipo que se utilizó fue: X-RAY DIFRACTOMETER D_500 marca Siemens con un tiempo de operación 37 min, 35 kV y 25mA.

Las fases cristalinas iniciales de la arcilla cerámica eran: hematita, rutila, óxidos de calcio y potasio, zincita y schorlomita, dichas fases desaparecieron al tratar el material con el plasma térmico, Figura 8. La caracterización inicial se muestra en línea negra y el producto vitrificado en línea azul.

La rapidez de enfriamiento es lo suficientemente grande para impedir el reacomodo de los átomos en el material, es decir, la formación de las fases cristalinas. La única fase cristalina que se puede distinguir es la hematita, la cual puede ser generada por elementos proveniente de la erosión de los electrodos o por contaminación del producto final.

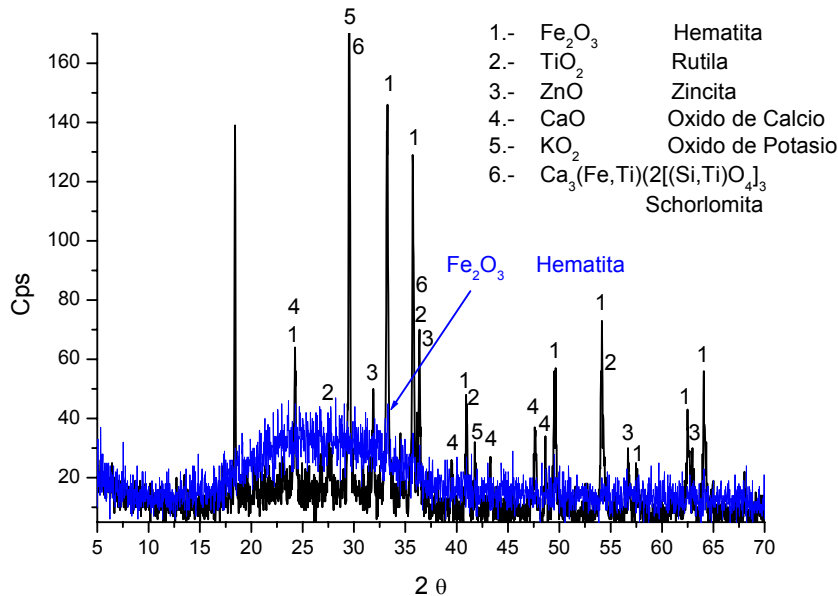


Figura 8. Difractograma de la arcilla cerámica antes y después del tratamiento.

4. CONCLUSIONES

Se ha descrito una técnica con la cual es posible vitrificar un material y degradar la resina haciéndola inerte con una reducción de volumen considerable.

Los resultados del análisis por Difracción de Rayos X ayudaron a determinar la conversión de las fases cristalinas a un material amorfo. La forma de los electrodos en el reactor que se utilizó, utilizando uno como crisol para la fundición del vidrio y del desecho, permiten el tratamiento de

compuestos muy variados y sin importar su agresividad; sin embargo, la interacción con éstos provoca contaminación del producto final.

En el caso de la Termogravimetría se pudo constatar que los materiales para formar la matriz vítrea sufren principalmente pérdida de agua antes de llegar a los 200°C conservando gran porcentaje de su masa; y así como la resina sufre también pérdida de la humedad antes de llegar a los 200°C y descomposición del grupo sulfónico y del copolímero cerca de los 500°C. Las temperaturas mencionadas están muy por debajo de las temperaturas reales en el proceso, las cuales exceden los 6000K y garantizan la degradación.

Respecto a MEB, se pudo observar que los materiales para la matriz vítrea conservan su composición inicial, composición efectiva de un material vítreo.

Con estos resultados, se puede concluir que las condiciones de operación más aceptables hasta el momento para la vitrificación de la arcilla cerámica aplicando plasma térmico se muestran en la Tabla 1. Cabe mencionar que se trabajó con presión atmosférica, sin embargo sigue la intención de trabajar a presiones reducidas con el objeto de obtener un mejor vitrificado. La distancia entre los electrodos no está definida aún, aunque cabe mencionar que a 13 mm se observó que el arco transferido se mantiene.

Tabla 2. Condiciones de operación para vitrificación de arcilla cerámica

Gas	Argón
Flujo del gas	5 l/min
Potencia del cañón	Menos de 2 kW
Corriente	90 – 140 A
Cantidad del material	2-4 gramos
Presión	atmosférica
Distancia entre electrodos	13 mm

Los resultados confirman la necesidad de aplicar un proceso de vitrificación sin inercia térmica, ya que se logra la vitrificación sin el riesgo de formar productos tóxicos. Las altas temperaturas que alcanza el plasma permiten cubrir los diferentes puntos de fundición y ebullición de los compuestos que conforman el material a tratar.

Conformando la infraestructura necesaria para una unidad específicamente dedicada a dicho propósito e instalada en un lugar que cumpla con los requisitos de licenciamiento, permitiría el tratamiento de diversos desechos mixtos y radiactivos de bajo nivel.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte técnico y las sugerencias hechas durante las pruebas experimentales a: A. Cruz, F. Ramos, M. Durán, M. Hidalgo y al grupo de análisis del MEB, DRX y TGA, así como a COMECyT por el apoyo del proyecto 2005-C01-08.

REFERENCIAS

1. J-K Parck, M-J Song; “Feasibility study on vitrification of low-and intermediate-level radioactive waste from pressurized water reactors”, *Waste Management* **18**, p. 157-167 (1998).
2. Taupiac P. Jean, “Incineration de dechets nuclearies en plasma d’arc”, *these de doctorat de l’Université Paul Sabatier*, Centre de Physique Atomique, Laboratorio de chimie des plasmas, (2000).
3. Maes M. M., *Déchets*, Edit. Johanet et Fils, (1992).
4. Connie A., Cicero-H., R. Kevin P., Donald L. E., Thomas J. O., John M. H. “Vitrification Demonstration with Argentine Ion Exchange Material in the StirMelter (U)” WSRC-TR-98-00112, 2002. Westinghouse Savannah River Company.
5. A. Nezu, T. Morishima, T. Watanabe; “Thermal Plasma Treatment of waste ion-exchange resins doped with metals”, *Thin Solid Films*, **435** p. 335-339(2003).
6. Proyecto PCCECNA-031504, *Desarrollo de un Prototipo Industrial de un Horno de Arco eléctrico al vacío (Horno VAR)*, CONACYT y Proyecto P21CCON-881230 “Construcción de Horno VAR Prototipo Industrial”. Responsable Joel Osvaldo Pacheco Sotelo (1988).
7. C. Torres-Reyes, M. Pacheco-Pacheco, J. Pacheco-Sotelo, R. Lopez-Callejas, J. S. Benitez-Read, N. Estrada-Martínez, G. Cota-Sanchez; “Magnetically-assisted transferred plasma torch applied to vitrification of ceramic clay” en proceso de revisión en la revista *IEEE Trans. Plasma Sci.*
8. C. E. Torres, J. O. Pacheco, M. Pacheco, F. Ramos, J.S. Benitez-Read; "An Improved ZCT Buck Converter for Plasma Torches"; Poster en 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Abstract pp 369-370, Full Paper CD, ISPC668. Agosto 7 – 12, 2005. Toronto, Canadá.