



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Programa de Doctorat Enginyeria Ambiental

**EFFECTO DE LA RADIÓLISIS Y DE LOS PRODUCTOS RADIOLÍTICOS EN
LA DISOLUCIÓN DEL UO_2 : APLICACIÓN AL MODELO DE ALTERACIÓN
DE LA MATRIZ DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR GASTADO**

FREDERIC CLARENS I BLANCO

TESI DOCTORAL

DIRECTORS:

DR. JOAN DE PABLO I RIBAS

DR. IGNASI CASAS I PONS

Barcelona, maig 2004

JOAN DE PABLO I RIBAS i IGNASI CASAS I PONS, Catedràtics del Departament d'Enginyeria Química de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de la Universitat Politècnica de Catalunya,

Certifiquen,

Que la present memòria titulada: "Efecto de la radiólisis y de los productos radiolíticos en la disolución del UO_2 : aplicación al modelo de alteración de la matriz del combustible nuclear gastado", ha sigut realitzada sota la seva direcció per Frederic Clarens i Blanco, Llicenciat en Química, en el departament d'Enginyeria Química de la UPC i que constitueix la seva Tesi per optar al grau de Doctor en Ciències.

I per a que així consti i tingui els efectes oportuns davant de la Universitat Politècnica de Catalunya, firmen el present certificat a Barcelona el 7 de maig de 2004.

Dr. Joan de Pablo i Ribas

Dr. Ignasi Casas i Pons



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

El rector de la Universitat Politècnica de Catalunya

i en el seu nom el director del departament PROJECTES D'ENGINYERIA, atorga el present DIPLOMA de distinció i en su nombre el director del departament PROJECTOS DE INGENIERIA, otorga el presente

Diploma d'estudis avançats Diploma de estudios avanzados
en TECNOLOGIES DEL MEDI AMBIENT a en TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE a
FREDERIC CLARENS BLANCO

per haver superat en data 17 de juliol de 2002 l'avaluació dels coneixements adquirits en els períodes de docència i de recerca que preveu l'art. 6è del RD 778/1998, dins del programa de doctorat ENGINYERIA AMBIENTAL amb la qualificació d'Excel·lent Sobresaliente

Excel·lent Sobresaliente

Aquest document certifica, a l'empara de l'esmentat decret, el reconeixement dels estudis avançats realitzats per l'interessat en l'àrea de coneixement indicada, i acredita la seva Suficiència Investigadora

Barcelona, 1 d' abril de 2003

El director del departament i coordinador del programa


JOSE M. BALDASANO RECIO

La persona interessada



FREDERIC CLARENS BLANCO

El cap de la Unitat de Tercer Cicle



PEDRO SERRANO GARCÍA

(P.D.) (Resol. 2834/24.2.99)

2003/23

En primer lloc vull agrair als meus directors de tesi, el Dr. Joan de Pablo i el Dr. Ignasi Casas, tant l'oportunitat de realitzar-la com el suport rebut durant tots aquests anys, i sense els quals m'hagués estat impossible portar a bon port aquesta aventura.

A tots els integrants del grup de treball sobre combustible gastat d'Enresa, els qui sens dubte han aportat qualitat i idees als treballs desenvolupats, la Fàtima Aamrani, el Miquel Rovira i el Javier Giménez de la UPC, el Jordi Bruno, la Ester Cera i el Joan Merino d'Enviros, el Javier Quiñones del CIEMAT i especialment la Aurora Martínez Esparza i el José Antonio Gago d'Enresa, per l'interès demostrat en el treball realitzat durant tots aquests anys.

Als professors i membres del departament de la unitat de química inorgànica, on s'ha realitzat la major part del treball, pel bon ambient existent i per no haver trobat mai una porta tancada quan he necessitat el seu ajut, la Ana M^a Sastre, la Núria Miralles, l'Antonio Florido, la Maria Martínez, la Conchi González i especialment als integrants del grup del cafè, el Manuel Aguilar, el José Luis Cortina, el Xavier Riera i el Sergi Sanllorente.

No puc oblidar-me dels membres del departament d'enginyeria nuclear on s'ha dut a terme la part experimental del capítol 7, el Manuel Sevilla i el Miquel Carreras en la construcció del sistema experimental, el Xavier Dies, qui va facilitar l'acord entre departaments per tal que fos possible la realització dels experiments, i el Francesc Puig, pel suport en l'execució dels mateixos.

Aquesta tesi seria diferent amb uns altres companys d'aventura, l'Eliana, el Víctor, la Julianna, el Roberto, el Gianluca, la Sandra, la Souad, la Mireia i molt especialment l'Oriol i el César, l'un amb qui he compartit tot el camí i l'altre per les bones estones dins i fora del departament. També vull agrair a la Laia i la Maria la realització de la part experimental del apartat 6.6.

Al llarg d'aquest temps he rebut el suport de persones sense les quals no hagués estat possible la realització d'aquest treball. Així, vull agrair l'ajut en la posada a punt dels sistemes experimentals, portada a terme pel Rafael Bermúdez i el José Manuel Guerrero del laboratori comú d'enginyeria mecànica i pel Miquel Zabala del CNM.

Tanmateix vull agrair el suport en les anàlisis i interpretacions de les mostres a la Montse Marçal i el José M^a Manero de microscopia electrònica, al Carles Ayora i el Josep Elvira de DRX, i les de ICP-MS al Josep Torras i sobretot al Ferran Seco, amb qui he tingut el gust de compartir bones estones en congressos i reunions de treball. Especialment vull destacar l'ajut de l'Ismael del SFM, per haver-me introduït al món d'aquesta tècnica i per la seva implicació en el treball realitzat.

Per una altra banda vull agrair als meus pares i germans el seu suport durant tants anys que ha fet possible, en tots els sentits, que jo estigui aquí en aquests moments.

No tinc paraules per agrair-li a la Yolanda, qui sense voler-ho s'ha acabat convertint en una experta d'aquesta tesi, tant la seva ajuda en la redacció del manual, com el seu suport i paciència durant tots els moments, bons i dolents, viscuts durant els darrers anys.

No és possible realitzar un bon treball sense un bon finançament, obtingut dels projectes entre el grup DIQ-UPC i Enresa corresponents als períodes 1999-2002 i 2003-2006 i a la Unió Europea pel finançament del projecte Spent Fuel Stability (FIKW-CT-2001-00192 SFS).

RESUMEN/RESUM/SUMMARY 13

CAPÍTULO 1. Introducción 19

1.1. Antecedentes 21

1.2. Almacén Geológico Profundo (AGP). 22

1.3. Término fuente. 27

1.3.1. La Química del uranio 27

1.3.2. Análogos químicos para el estudio del combustible nuclear gastado 29

1.3.3. Combustible gastado 30

1.4. Modelos para estudiar la alteración de la matriz (MAM) 34

1.4.1. Modelo de solubilidad 34

1.4.2. Modelos radiolíticos. 35

1.4.3. Modelos experimentales 35

1.5. Modelo de la alteración de la matriz del combustible según Enresa 37

1.5.1. Modelo conceptual 37

1.5.2. Modelo radiolítico 41

1.5.3. Carencias para implementar el modelo conceptual en el modelo matemático. 44

1.6. Referencias 46

CAPÍTULO 2. Objetivos 51

CAPÍTULO 3. Métodos y técnicas analíticas. 55

3.1. Determinación de la concentración de U(VI) en solución 57

3.1.1. Análisis mediante fluorescencia láser 57

3.1.2. Análisis mediante ICP-MS 58

3.2. Determinación del área superficial específica 59

3.3. Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno 60

3.3.1. Análisis volumétrico de la concentración de peróxido de hidrógeno. 60

3.3.2. Análisis mediante quimioluminiscencia de la concentración de peróxido de hidrógeno. 61

3.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) 64

3.4.1. Fundamento de la técnica 64

3.4.2. Análisis del espectro de XPS. 65

3.5. Microscopias de Barrido por Sonda (SPM)	66
3.5.1. Fundamento de la técnica SPM	66
3.5.2. Microscopio de fuerza (SFM)	67
3.5.3. Análisis de las imágenes obtenidas mediante SFM en la presente tesis	70
3.6. Referencias	73
CAPÍTULO 4. Determinación de la densidad de puntos de coordinación de los óxidos de uranio: UO₂ y U₃O₈.	75
4.1. Introducción	77
4.2. Experimental	84
4.2.1. Materiales	84
4.2.2. Metodología experimental	86
4.3. Resultados	87
4.3.2. Modelización	88
4.4. Discusión y conclusiones	94
4.5. Referencias	96
CAPÍTULO 5. Efecto del oxígeno en medio carbonato en la disolución oxidativa del UO₂	99
5.1. Introducción	101
5.2. Estudios cinéticos de la disolución oxidativa del UO ₂ en medio carbonato.	109
5.2.1. Materiales	110
5.2.2. Metodología experimental	110
5.2.3. Resultados	112
5.3. Evolución de la superficie de UO ₂ mediante Microscopía de Fuerza (SFM).	121
5.3.1. Materiales	122
5.3.2. Metodología experimental	123
5.3.3. Resultados y discusión	124
5.4. Conclusiones	130
5.5. Referencias	131

CAPÍTULO 6. Efecto del peróxido de hidrógeno en la alteración oxidativa del UO₂	135
6.1. Introducción	137
6.1.1. Generación de peróxido de hidrógeno en el seno del repositorio	137
6.1.2. Características generales del peróxido de hidrógeno	138
6.1.3. Estudios de la alteración oxidativa del dióxido de uranio por efecto del peróxido de hidrógeno	146
6.2. Experimentos realizados en estático	153
6.2.1. Materiales	153
6.2.2. Metodología experimental	153
6.2.3. Resultados	154
6.2.4. Conclusiones parciales de los estudios realizados en estático	163
6.3. Experimentos realizados mediante un sistema dinámico	164
6.3.1. Materiales	164
6.3.2. Metodología experimental	164
6.3.3. Resultados	168
6.4. Implicación del radical hidroxilo en la reacción entre el UO ₂ y el H ₂ O ₂	179
6.4.1. Introducción	179
6.4.2. Materiales	181
6.4.3. Metodología experimental	181
6.4.4. Resultados	182
6.4.5. Discusión de los resultados	186
6.5. Estudios realizados mediante SFM	188
6.5.1. Materiales	189
6.5.2. Metodología experimental	189
6.5.3. Resultados	190
6.6. Efecto de la presión y la temperatura en la alteración del UO ₂ por el H ₂ O ₂	201
6.6.1. Materiales	201
6.6.2. Metodología experimental	201
6.6.3. Resultados y discusión	203
6.6.4. Conclusiones	208
6.7. Mecanismo de alteración del UO ₂ por efecto del peróxido de hidrógeno	209
6.8. Conclusiones	213
6.9. Referencias	214

CAPÍTULO 7. Influencia de la radiación beta en la alteración oxidativa del UO₂ no irradiado.	223
7.1. Introducción	225
7.2. Experimental	229
7.2.1. Materiales	229
7.2.2. Metodología experimental	230
7.3. Resultados	235
7.3.1. Experimentos dinámicos de lixiviación.	235
7.3.2. Experimentos en estático con recirculación	237
7.3.3. Experimentos secuenciales	247
7.4. Discusión	249
7.4.1. Evolución de las medidas de pH y del potencial redox	249
7.4.2. Velocidad de disolución del UO ₂ en función del pH bajo un campo de radiación β	250
7.4.3. Análisis de la superficie del UO ₂	253
7.5. Conclusiones	253
7.6. Referencias	255
CAPÍTULO 8. Conclusiones	259

RESUMEN

La gestión de los residuos radioactivos de alta actividad supone uno de los mayores desafíos tecnológicos de la sociedad actual, considerándose la disposición en un Almacén Geológico Profundo (AGP) como la única alternativa viable para la gestión definitiva de estos residuos.

Para evaluar la seguridad del repositorio se estudia, entre otros, cómo será la liberación y transporte de los RN contenidos en la matriz del combustible gastado (CG) tanto dentro de cada una de las barreras que forman el AGP como entre las mismas.

El Modelo de la Alteración de la Matriz (MAM), como su nombre indica, es el encargado de estudiar la alteración de la matriz del CG compuesta principalmente por UO_2 , que constituye la barrera más interna del repositorio.

En el caso del repositorio español, el MAM considerado se basa en un modelo α -radiolítico, donde la radiólisis del agua subterránea provocada por la radiación α emitida por el CG genera condiciones oxidantes en la capa de agua que rodea la superficie del mismo que provocan un aumento de la velocidad de disolución de la matriz del CG, y en consecuencia, el aumento de la liberación de los actínidos y productos de fisión que contiene.

Las principales deficiencias del MAM hacen referencia a las incertidumbres en los datos o procesos fundamentales como son: la densidad de puntos de coordinación del CG, las cinéticas de precipitación de fases secundarias, la determinación del proceso de oxidación por el oxígeno, y la alteración del CG por el peróxido de hidrógeno.

Para intentar dar respuesta a estas limitaciones, en la presente tesis se han desarrollado una serie de trabajos, utilizando UO_2 no irradiado como análogo químico de la matriz CG.

Así, en el capítulo 4 se ha determinado la densidad de puntos de coordinación del UO_2 y del U_3O_8 mediante valoraciones potenciométricas ácido-base.

En el capítulo 5 se ha estudiado la alteración del UO_2 por efecto del oxígeno mediante ensayos estáticos en medio carbonato en un reactor específicamente diseñado para evitar la presencia de fase gas, determinando la velocidad de oxidación y de disolución por separado. La principal conclusión es que las velocidades de disolución obtenidas a bajas concentraciones de bicarbonato no son representativas del estado real de alteración del UO_2 .

En el capítulo 6 se ha estudiado el efecto del peróxido de hidrógeno en la alteración del UO_2 en función de distintos parámetros como son la concentración de peróxido de hidrógeno, tanto en presencia como en ausencia de bicarbonatos, la concentración de bicarbonatos, el pH, la temperatura y la presión, determinándose las respectivas ecuaciones empíricas de velocidad de disolución.

En base a los resultados obtenidos en las cinéticas de disolución anteriores, junto a una serie de experimentos desarrollados para estudiar la implicación del radical hidroxilo en la oxidación del UO_2 por el peróxido de hidrógeno, se ha propuesto un modelo conceptual, basado en la reacción de Fenton, para la alteración oxidativa del UO_2 por el peróxido de hidrógeno que permite explicar tanto los cambios de comportamiento observados en las distintas series de la presente tesis como las observaciones publicadas en la bibliografía.

Dentro de los capítulos 5 y 6 se ha estudiado el proceso de alteración del UO_2 a escala nanométrica mediante la microscopía de fuerza (SFM), técnica con la que se ha podido determinar la cinética de precipitación de la studtita.

Finalmente, en el capítulo 7, se han realizado los primeros estudios publicados en la literatura científica, en los que se ha estudiado el efecto de la radiación β en la alteración oxidativa del UO_2 . Estos estudios son necesarios tanto para poder entender los experimentos realizados con CG fresco, como para justificar la no inclusión de esta radiación dentro del MAM. En estos experimentos se ha puesto de manifiesto que el peróxido de hidrógeno generado es la principal especie responsable de la alteración del UO_2 por efecto de la radiación β .

RESUM

La gestió dels residus radioactius d'alta activitat suposen un dels majors reptes tecnològics de la societat actual, considerant-se la disposició en un Magatzem Geològic Profund (MGP) com la única alternativa viable per a la gestió definitiva d'aquests residus.

Per avaluar la seguretat del repositori s'estudia, entre altres fets, com serà l'alliberació i el transport dels RN continguts en la matriu del combustible gastat (CG) tant dins de cada una de les barreres que formen el MGP com el transport entre elles.

El Model de l'Alteració de la Matriu (MAM), com el seu nom indica, és el que estudia l'alteració de la matriu del CG formada principalment per UO_2 , que constitueix la barrera més interna del repositori.

En el cas del repositori espanyol, el MAM considerat està basat en un model α -radiolític, on la radiòlisi de l'aigua subterrània, provocada per la radiació α emesa pel mateix CG, genera condicions oxidants en la capa d'aigua més propera a la superfície del mateix que provoquen un augment de la velocitat de dissolució de la matriu del CG i, en conseqüència, l'augment de l'alliberació dels actínids i productes de fissió que conté.

Les principals deficiències del MAM fan referència a les incerteses en dades o processos fonamentals com són la densitat de punts de coordinació del CG, les cinètiques de precipitació de fases secundàries, la determinació per separat de la cinètica del procés d'oxidació del de dissolució per l'oxigen així com l'alteració oxidativa del CG pel peròxid de hidrogen.

Per intentar donar resposta a aquestes limitacions, en la present tesi s'han desenvolupat una sèrie de treballs, utilitzant UO_2 no irradiat com anàleg químic de la matriu del CG.

Així, en el capítol 4 s'ha determinat la densitat de punts de coordinació del UO_2 y del U_3O_8 mitjançant valoracions potenciomètriques àcid-base.

En el capítol 5 s'ha estudiat l'alteració del UO_2 per efecte de l'oxigen mitjançant assaigs estàtics en medi carbonat amb un reactor específicament dissenyat per aquests experiments, que permet evitar la presència de fase gas en el seu interior, determinant la velocitat del procés d'oxidació i del de dissolució per separat. La principal conclusió és que les velocitats de dissolució obtingudes a baixes concentracions de bicarbonat no són representatives de l'estat real d'alteració del UO_2 .

En el capítol 6 s'ha estudiat l'efecte del peròxid de hidrogen en l'alteració del UO_2 en funció de diferents paràmetres com són la concentració de peròxid de hidrogen, tant en presència com en absència de bicarbonats, la concentració de bicarbonats, el pH, la temperatura i la pressió, determinant-se les respectives equacions empíriques de velocitat de dissolució.

En base als resultats obtinguts en les cinètiques de dissolució anteriors, i juntament amb els resultats d'una sèrie d'experiments desenvolupats per estudiar la implicació del radical hidroxil en l'oxidació del UO_2 pel peròxid de hidrogen, s'ha proposat un model conceptual, basat en la reacció de Fenton, per a l'alteració oxidativa del UO_2 pel peròxid de hidrogen que permet explicar tant els canvis de comportament observats en les diferents series de la present tesi com les observacions publicades en la bibliografia.

Als capítols 5 y 6 s'ha estudiat el procés d'alteració del UO_2 a escala nanomètrica mitjançant la microscopia de força (SFM), amb la què s'ha pogut determinar la cinètica de precipitació de la studtita, un peròxid d'urani.

Finalment, en el capítol 7 s'han realitzat els primers estudis publicats a la literatura on s'ha estudiat l'efecte de la radiació β en l'alteració oxidativa del UO_2 mitjançant una font d'irradiació de Sr-Y externa. Aquests estudis son necessaris tant per a poder entendre els experiments realitzats amb CG fresc com per justificar la no inclusió d'aquesta radiació dins del MAM. En aquests experiments s'ha posat de manifest que el peròxid d'hidrogen generat és la principal espècie responsable de l'alteració del UO_2 per efecte de la radiació β .

Summary

The management of the high level radioactive waste supposes one of the greatest technological challenges for our society, considering the disposal in a Deep Geological Repository as the only viable alternative for the definitive management of these wastes.

During the repository performance assessment one studies, among others, how it will be the release and the transport of the RN contained in the spent fuel matrix inside and between each one of the barriers that form the repository.

The Matrix Alteration Model (MAM), as its name indicates, is the one in charge to mainly study the alteration of the spent fuel matrix mainly UO_2 , that constitutes the most internal barrier of the repository.

In the case of Spanish repository, the considered MAM is based on an α -radiolytic model, where the radiolysis of the groundwater caused by the α radiation emitted from the spent fuel (SF) itself generates oxidizing conditions in the layers of water more closed to SF surface that cause an increase in the rate of spent fuel matrix dissolution, and the consequent increase in the release of actinides and fission products that are embedded in it.

The main deficiencies in the MAM are related to the uncertainties in data or in fundamental processes such as the SF surface site densities, the kinetic constants rates for secondary phases precipitation, to separate the uranium dioxide oxidation from the dissolution process in oxygen media and the SF alteration by hydrogen peroxide.

In order to decrease some of these limitations in the MAM, in the present thesis, using non-irradiated UO_2 as a chemical analogue of the spent fuel matrix, a series of experimental work has been undertaken.

Thus, in chapter 4 the surface site densities of UO_2 and U_3O_8 has been determined by means of a potentiometric acid-base titrations of solid suspensions.

In chapter 5, the UO_2 oxidation and dissolution kinetics rates have been determined in oxygen and bicarbonate media by means of batch tests, in a specifically designed reactor to prevent the presence of any gas phase. The main conclusion is that the dissolution rates obtained at low bicarbonate concentrations are not representative for the real alteration of the UO_2 .

In chapter 6, the effect of the hydrogen peroxide in the oxidative alteration of the UO_2 has been studied in function of different parameters as the hydrogen peroxide concentration, with and without bicarbonate media, the concentration of bicarbonate, the pH, the temperature and the pressure, determining the respective empirical equations for UO_2 dissolution kinetics rates.

Taking into account these results and from a series focused to study the implication of the hydroxyl radical in the mechanism of UO_2 oxidation by hydrogen peroxide, a conceptual model has been proposed, based on the reaction of Fenton, in order to explain the oxidative alteration of UO_2 by hydrogen peroxide that permits to explain the different behaviour observed in all the series from the present thesis and the observations published in the literature.

Inside the chapters 5 and 6 the UO_2 alteration process has been studied at nanometric scale by means of Force Microscopy (SFM), from which measurements has been able to determine the precipitation rate of studtite, an uranium peroxide.

Finally, in chapter 7 has been carried out the first studies published in literature related to the effect of β radiation in the oxidation of UO_2 , using an external irradiation with a Sr-Y source. These studies are necessary to be able to understand the experiments carried out with fresh SF and to justify the not inclusion of this kind of radiation in the MAM. In these experiments, the generation of hydrogen peroxide seems to be the main responsible for the UO_2 alteration under β irradiation field.