

Índice de Contenidos.

Índice de Símbolos y Abreviaturas	iv
Índice de Contenidos	viii

1. Introducción.

1.1 Origen de los residuos radiactivos.....	1
1.2 Clasificación de los residuos radiactivos.....	4
1.3 Gestión de residuos de alta actividad.....	6
1.4 Inventario nacional de residuos radiactivos de alta actividad.....	7
1.5 Inmovilización de residuos radiactivos de alta actividad.....	8
1.5.1 Vitrificación.....	8
1.5.2 Composición química del residuo a inmovilizar y de las matrices de inmovilización propuestas.....	9
1.6 Objetivos de esta tesis.....	11
1.6.1 Objetivos generales.....	11
1.6.2 Objetivos específicos.....	12
1.7 Organización de la tesis.....	13

2. Fundamentos teóricos y técnicas experimentales aplicados al estudio de las matrices vítreas empleadas.

2.1 Características del estado vítreo.....	16
2.1.1 Determinación de la temperatura de transición vítrea a partir de mediciones de ATD.....	19
2.2 Desvitrificación o cristalización del vidrio.....	21
2.2.1 Nucleación.....	22
2.2.1.1 Nucleación homogénea.....	22
2.2.1.2 Nucleación heterogénea.....	24
2.2.2 Crecimiento de cristales.....	25
2.2.3 Cinética de formación de vidrios.....	26
2.2.4 Cristalización controlada.....	27
2.3 Separación de fases.....	27
2.3.1 Termodinámica de la separación de fases.....	28
2.3.2 Cinética de la separación de fases.....	30
2.3.3 Causas de la separación de fases.....	31
2.4 Sinterización.....	31
2.4.1 Modelos de sinterización por flujo viscoso.....	32
2.4.1.1 Modelo de Mackenzie y Shuttleworth.....	34
2.4.1.2 Modelo de Scherer.....	35

2.5 Competencia entre las cinéticas de sinterización y cristalización.....	37
2.5.1 Sinterización isotérmica con cristalización coexistente.....	38
2.5.2 Sinterización no isotérmica con cristalización concurrente.....	38
2.5.3 Cristalización volumétrica.....	39
2.6 Técnicas de análisis y caracterización empleadas.....	40
2.6.1 Análisis de la cinética de sinterización mediante microscopía de alta temperatura.....	40
2.6.2 Caracterización de la porosidad de las pastillas sinterizadas.....	42
2.6.3 Análisis térmico diferencial-termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.....	43
2.6.4 Difracción de rayos X.....	43
2.6.5 Microscopía electrónica de barrido.....	44
2.6.6 Análisis químicos.....	45
2.6.6.1 Espectroscopia de rayos X dispersiva en energía.....	45
2.6.6.2 Activación neutrónica.....	45
2.6.7 Microscopía electrónica de transmisión.....	46
2.6.8 Análisis del área superficial, textura y distribución de tamaño de partículas	46
2.6.9 Determinación del punto de carga cero y el potencial zeta.....	48
2.6.10 Determinación de la resistencia a la corrosión hidrolítica. Ensayos de lixiviación.....	49
2.6.10.1 Análisis químicos de la soluciones de lixiviación: espectroscopía de emisión y absorción atómica.....	50

3. Matrices vítreas empleadas: síntesis y caracterización.

3.1 Vidrios de tierras raras.....	52
3.1.1 Vidrios aluminosilicatos – Reacciones en el sistema $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$...	54
3.2 Vidrio rico en SiO_2 obtenido a partir de un vidrio borosilicato de sodio.....	55
3.2.1 Vidrios Vycor [®] – Reacciones en el sistema $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$	55
3.3 Procedimiento Experimental.....	57
3.3.1 Síntesis de los vidrios estudiados.....	57
3.3.2 Análisis de la composición química.....	58
3.3.3 Caracterización estructural.....	59
3.3.4 Caracterización térmica.....	59
3.3.4.1 Separación de fases de la placa de vidrio borosilicato de sodio.....	59
3.3.4.2 Remoción de la fase soluble.....	60
3.3.4.3 Caracterización textural del polvo de sílice porosa.....	60
3.3.5 Ensayos mecánicos. Medición de microdureza Vickers.....	60
3.4 Resultados y Discusiones.....	61
3.4.1 Vidrios aluminosilicatos.....	61
3.4.1.1 Caracterización química.....	61
3.4.1.2 Caracterización estructural.....	63
3.4.1.3 Caracterización del comportamiento térmico.....	64
3.4.1.4 Determinación de microdureza Vickers.....	65
3.4.2 Vidrio borosilicato de sodio.....	66
3.4.2.1 Caracterización química.....	66

3.4.2.2 Caracterización del comportamiento térmico.....	67
3.4.2.3 Determinación de microdureza Vickers.....	68
3.4.3 Obtención y caracterización de la sílice porosa.....	68
3.4.3.1 Separación de fases del vidrio borosilicato de sodio.....	68
3.4.3.2 Caracterización estructural.....	69
3.4.3.3 Remoción de la fase soluble.....	69
3.4.3.4 Caracterización química.....	70
3.4.3.5 Caracterización textural del polvo de SiO ₂ poroso.....	72
3.4.3.6 Caracterización del comportamiento térmico de la sílice porosa: deshidratación y deshidroxilación.....	74
3.5 Conclusiones del Capítulo.....	76

4. Estudio de la cinética de cristalización-sinterización de una matriz de vidrio YAS.

4.1 Introducción.....	80
4.2 Fundamentos teóricos.....	81
4.2.1 Influencia del tamaño de partícula sobre la cinética de cristalización.....	81
4.2.2 Modelo de Müller.....	81
4.3 Procedimiento Experimental.....	83
4.3.1 Molienda y tamizado.....	83
4.3.2 Estudio de la cinética de cristalización.....	83
4.3.3 Determinación de la densidad superficial de sitios de nucleación.....	83
4.3.4 Determinación de la velocidad de crecimiento cristalino.....	84
4.3.5 Caracterización de las fases cristalinas.....	84
4.3.6 Ensayos mecánicos.....	84
4.3.6.1 Medición de microdureza Vickers.....	84
4.3.6.2 Medición de probabilidad de fractura – Estadística Weibull.....	85
4.3.7 Determinación de la resistencia a la corrosión hidrolítica.....	85
4.3.8 Cinética de sinterización de polvos de vidrio YAS: conformado de pastillas.....	85
4.3.9 Caracterización de las pastillas sinterizadas.....	86
4.4 Resultados y Discusiones.....	86
4.4.1 Distribución de tamaño de partículas del vidrio YAS.....	86
4.4.2 Determinación de las temperaturas de transición vítrea y de cristalización mediante ATD.....	87
4.4.3 Densidad superficial de sitios de nucleación.....	88
4.4.4 Velocidad de crecimiento cristalino.....	90
4.4.5 Caracterización de las fases cristalinas.....	90
4.4.6 Ensayos mecánicos.....	92
4.4.6.1 Microdureza Vickers.....	92
4.4.6.2 Probabilidad de fractura – Estadística Weibull.....	93
4.4.7 Resistencia a la corrosión hidrolítica.....	95
4.4.8 Cinética de sinterización de polvos de vidrio YAS.....	95
4.4.8.1 Cinéticas de sinterización isotérmica y no-isotérmica. Mediciones de microscopía de alta temperatura.....	97

4.4.8.2 Optimización de los ensayos de sinterización no-isotérmica.....	103
4.8.8.3 Caracterización mediante microscopía óptica de las pastillas sinterizadas.....	104
4.5 Conclusiones del Capítulo.....	106

5. Métodos de acondicionamiento e incorporación de los residuos simulados a la matriz YAS.

5.1 Introducción.....	109
5.2 Procedimiento Experimental.....	110
5.2.1 Preparación de la suspensión simuladora de residuos radiactivos.....	110
5.2.2 Estudio del comportamiento térmico del polvo obtenido del secado de la suspensión simuladora de residuos radiactivos.....	110
5.2.3 Incorporación de la matriz vítrea a la suspensión simuladora de residuos radiactivos. Preparación de vidrio YAS con 33 % p/p de carga de residuos.....	110
5.2.4 Interacción del vidrio YAS con el medio ácido de la suspensión de residuos.....	111
5.2.5 Interacción de los constituyentes del vidrio YAS con el medio ácido de la suspensión de residuos.....	111
5.2.6 Preparación de las muestras RYAS-10, RYASac-10 a partir de RYAS-33.	111
5.2.7 Caracterización de los productos obtenidos.....	112
5.3 Resultados y Discusiones.....	112
5.3.1 Preparación de la suspensión simuladora de residuos radiactivos.....	112
5.3.2 Obtención del polvo simulador de residuos radiactivos.....	116
5.3.3 Comportamiento térmico del polvo simulador de residuos radiactivos.....	116
5.3.4 Incorporación de la matriz vítrea a la SSRR. Estudio del vidrio YAS con 33 % p/p de carga de residuos: RYAS-33.....	120
5.3.5 Interacción del vidrio YAS con el medio ácido de la SSRR.....	122
5.3.6 Interacción de los constituyentes del vidrio YAS con el medio ácido de la SSRR.....	125
5.3.7 Caracterización de las muestras RYAS-10 y RYASac-10.....	131
5.4 Conclusiones del Capítulo.....	135

6. Sinterizado de residuos simulados inmovilizados en YAS vítreo: RYAS-10 y RYASac-10.

6.1 Breve reseña.....	139
6.2 Procedimiento Experimental.....	139
6.2.1 Conformado de pastillas.....	139
6.2.2 Caracterización del comportamiento térmico de las pastillas mediante ATD.....	140
6.2.3 Sinterizado de las pastillas de las muestras RYAS-10 y RYASac-10 mediante microscopía de alta temperatura.....	140
6.2.4 Sinterizado de las pastillas de las muestras RYAS-10 y RYASac-10 a la temperatura de máxima velocidad de sinterización.....	140
6.2.5 Medición de la porosidad de las pastillas sinterizadas. Norma ASTM C 830-00.....	141

6.2.6 Preparación de las muestras para observación por MO y MEB.....	141
6.2.7 Ensayos de resistencia a la corrosión hidrolítica.....	142
6.3 Resultados y discusiones de los ensayos de sinterización.....	142
6.3.1 Determinación de la densidad geométrica de pastillas RYAS-10 y RYASac-10 en verde.....	142
6.3.2 Competencia entre la cinética de sinterización y de cristalización.....	143
6.3.3 Efecto de la velocidad de calentamiento sobre la cinética de sinterización..	144
6.3.4 Sinterización no isotérmica hasta la temperatura de máxima velocidad de sinterización. Efecto del agregado de un plateau a dicha temperatura.....	150
6.3.5 Caracterización de las pastillas sinterizadas.....	152
6.3.5.1 Muestra RYAS-10.....	152
6.3.5.2 Muestra RYASac-10.....	164
6.4 Resultados y discusiones de los ensayos de lixiviación.....	176
6.5 Conclusiones del Capítulo.....	185

7. Inmovilización de cesio en sílice vítrea.

7.1 Introducción.....	192
7.1.1 Adsorción.....	194
7.1.2 Interacción de la superficie vítrea con el agua.....	195
7.1.3 Mecanismo de adsorción superficial de Cs ⁺ en sílice vítrea.....	196
7.1.4 Equilibrio de adsorción de Cs ⁺	198
7.2 Fundamentos teóricos.....	198
7.2.1 Cálculos mediante la Teoría del Funcional Densidad (DFT).....	198
7.2.1.1 Modelado de la superficie.....	199
7.2.1.2 Energías de adsorción.....	200
7.2.2 Modelos cinéticos de adsorción.....	200
7.3 Procedimiento Experimental.....	203
7.3.1 Preparación del adsorbente.....	203
7.3.2 Ensayos de adsorción de Cs ⁺	203
7.3.3 Sellado térmico de las esponjas cargadas con Cs ⁺	204
7.3.4 Ensayos de lixiviación de los pellets de SiO ₂ - Cs ⁺ sinterizados.....	204
7.4 Resultados teóricos y experimentales.....	204
7.4.1 Simulaciones mediante la teoría del funcional densidad.....	204
7.4.2 Resultados experimentales y discusiones.....	209
7.4.2.1 Proceso de obtención de pellets vítreos porosos.....	209
7.4.2.2 Factores que influyen en la adsorción de iones presentes en una fase líquida.....	210
7.4.2.3 Ensayos de adsorción de Cs ⁺	211
7.4.2.4 Sinterización de pellets de SiO ₂ vítreo poroso.....	215
7.4.2.5 Sinterización de pellets de SiO ₂ vítreo cargados con Cs ⁺	218
7.4.2.6 Lixiviación de pellets de SiO ₂ - Cs ⁺ sinterizados.....	221
7.5 Conclusiones del Capítulo.....	222

8. Discusión de los resultados.

8.1 Matrices vítreas propuestas.....	226
--------------------------------------	-----

8.2 Desempeño de las matrices vítreas conteniendo residuos inmovilizados.....	229
Conclusiones.	247
Perspectivas y propuestas a futuro	252
Apéndices	
I. Cristalización no isotérmica de dos vitrocerámicos y su empleo como matrices para la inmovilización de actínidos.	254
II. Estudio de la cinética de cristalización de vidrios aluminosilicatos mediante modelos isoconversionales.	268
III. Ecuación de transferencia de calor en coordenadas cilíndricas. Simulación para un cilindro cargado con ¹³⁷Cs adsorbido en SiO₂ vítreo.	282
Bibliografía	289
Publicaciones	301
Agradecimientos	